

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20245043

研究課題名（和文） 光誘起ナノ反応場を利用したナノマテリアルの創製

研究課題名（英文） Fabrication of nanomaterials using photoinduced plasma

研究代表者

平尾 一之 (HIRAO KAZUYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90127126

研究成果の概要（和文）：ガラスリアクター内部への超短パルスレーザーの集光照射により形成した光誘起ナノ反応場を利用したナノマテリアル合成システムを開発した。本システムを利用し、永久磁石材料として代表的な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 、 FePt から成る単磁区臨界半径以下のナノ粒子の合成に成功した。バイオメディカル用磁性流体等の分野に有効な高純度、高速、高効率な合成プロセス技術におけるブレークスルーを見出すことができた。

研究成果の概要（英文）：We have developed a rapid and highly-efficient nanomaterial production system by using ultrashort pulse laser induced plasma inside a flow reactor made of glass. The permanent magnet nanoparticles such as $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, and FePt , which are smaller than a theoretical single magnetic domain size, were successfully produced by using this system. Beyond the basic understanding, we anticipate that our system will open new opportunities in nanomaterial fabrication, material processing, optical trapping, and bio-medical ferrofluids.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	15,300,000	4,590,000	19,890,000
2009年度	14,200,000	4,260,000	18,460,000
2010年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノ粒子、超短パルスレーザー、液相アブレーション、単磁区臨界径

1. 研究開始当初の背景

ナノスケールの構造形成技術として、半導体技術を応用したものから、ナノインプリンティングなど様々な観点から研究が精力的に行われている。近年レーザーパルス圧縮技術の向上に伴い、パルス幅が電子-正孔の再結合時間（ピコ秒オーダー）よりも短いフェムト秒レベルのパルスレーザー光をガラスなどの透明材料内部に照射することにより、空間選択的に材料の屈折率、価数、欠陥などを制御する研究が光デバイスの三次元化・小型化さらに到低コスト作製技術として注目され

ている。一般にはレーザービーム1本では干渉は起こらないが、フェムト秒レーザー光を利用することによって、照射部近傍で過渡的に誘起されるプラズマ電子波（プラズモン）とレーザー光（フォトン）が相互作用するというまったく新しい物理現象に基づき、近年申請者らは、ガラス等の透明材料内部に光の回折限界を超えたナノ構造が空間選択的に形成されることを世界で初めて発見し、その成果を報告した。現在、このプラズモンとフォトンの相互作用に関する研究は、Piestunらのグループ（アメリカ・コロラド大）や

Corkum らのグループ (カナダ・NRC) をはじめとして、国内外で関連・派生研究が急速に進展しており、申請者をはじめ我が国の研究はこの分野を先導している。

2. 研究の目的

フェムト秒レーザーを光の回折限界 ($1\ \mu\text{m}$ 程度) のスポットサイズまで集光すると、水素原子のイオン化に必要な電場強度 ($10^{16}\ \text{W}/\text{cm}^2$) よりも大きなピークパワー密度 ($\sim 10^{18}\ \text{W}/\text{cm}^2$) に達し、様々な物質において光電場によるトンネルイオン化が進行し、局所的なクーロン爆発による分子構造の解離やプラズマの発生が可能となる。また、フェムト秒レーザーを用いると、レーザーのエネルギーを物質の熱拡散速度 (ピコ秒オーダー) に比べて十分早く局所領域に注入できるため、ピコ秒やナノ秒パルスレーザーの場合に比べて熱的な影響が極めて小さくなる。これらの効果をガラスに代表される固体透明材料に適用すると、材料内部で化学結合の切断や欠陥の生成が可能になることを示唆しており、空間選択的な三次元微細加工やそれに基づく新機能の発現が期待できる。申請者らは、フェムト秒レーザーの非線形性をガラス等の透明材料の微細加工に応用し、材料表面を損傷させることなく材料内部の局所的な超微細加工が可能であることを世界に先駆けて研究を開始し、その成果を報告した。これまでに集光フェムト秒レーザーを用いて、ガラス内部に屈折率変化、イオンの価数変化、結晶化などの物理的・化学的性質の変化を誘起させることに成功しており、これらの現象を利用した三次元光導波路や三次元超高密度光メモリーなどの新規な光デバイス作製への応用展開を実施している。

本研究では、このようなガラス等の過冷却液体で誘起されるナノ構造の形成メカニズムを液相における化学反応プロセスに応用発展し、構造・形態が制御された新規なナノ材料の形成を試みた。具体的には、溶液組成をはじめとして、固体と液体の組み合わせやレーザーの照射条件により、集光フェムト秒レーザーにより誘起されるナノ反応場 (光誘起ナノ反応場) を制御し、ナノ材料の形態や構造、分子の解離等の化学反応過程がどのような影響を受けるかを明らかにした。さらに、高速かつ高選択性の反応系の構築が可能等の利点を持ったマイクロリアクター技術との組み合わせにより、環境への負担が少なく、高い反応制御性を有するナノ材料合成技術として応用展開するための基盤技術を開発した。

3. 研究の方法

(1) 光誘起ナノ反応場の制御：偏光及び位相特性を過渡的に制御した集光フェムト秒

レーザーによって、照射部近傍で誘起されるナノ反応場にどのような影響を与えるかを明らかにした。さらに、光誘起ナノ反応場が形成されるナノ材料の形態・構造・物性に与える影響を検討した。

(2) マイクロリアクターによる化学反応場制御：集光フェムト秒レーザーにより誘起されるナノ反応場をマイクロリアクターの制限空間内に配置させ、出発原料の連続供給が可能なナノ材料合成システムを構築した。特に、マイクロリアクターによる原料の供給速度、温度等を制御し、ナノ反応場内における反応時間、反応温度を制御することによって、形成されるナノ材料の形態・構造に及ぼす影響を明確にし、ナノ材料が効率よく合成されるナノ反応場の条件を最適化した。

(3) 高効率ナノ材料創製技術の確立：(1) と (2) で得られた知見に基づき、形態・構造が制御されたナノ材料が高効率に形成される出発原料 (固/液混合系) の組み合わせを系統的に探索し、ナノ材料の形態・構造が光学異方性、電気伝導性、磁性に及ぼす影響を評価した。最終的に、偏光制御用媒質、導電性ペースト、バイオメディカル用磁性流体等に応用可能な高純度のナノ材料を高速かつ高効率に合成するプロセス技術を開発した。

4. 研究成果

「光による化学反応」は、時間分解能、空間分解能、エネルギーの選択・分布幅、選択性、反応温度の自由度など、いずれの条件も熱化学反応に対して優位性を有することから、ポリマーの光重合過程に代表される光リソグラフィや光照射による感光現象、光触媒反応などが研究され、実用化されている。特に、レーザー光の単色性や可干渉性等の特徴を生かすことによって、高効率かつ高精度に化学反応を制御する研究が精力的に進められている。しかし、これらのほとんどは、光のもつエネルギーを反応のトリガーとして利用することを考えており、光のもつ他の特性、例えば、位相、電場、偏光などはなおざりにされている。一方で、近年、フェムト秒レーザー光の超短パルス、超高輝度、単色性、可干渉性などの特徴を最大限に活用し、光化学反応ダイナミクスを高時間分解能で観測する研究も進められている。しかし、これらは、主に研究対象が気相であり、より実用的な固体と液体が混合した不均一材料における研究は、ほとんど行われていない。本研究の発想の原点は、このような光の特性 (特に偏光、位相) をうまく生かした新しい光誘起現象を利用することにある。特に、フ

フェムト秒レーザーの高い光電場強度に加えて、過渡的に偏光及び位相特性を制御した集光フェムト秒レーザーによって誘起されるナノ反応場によって、固体と液体を混合した不均一材料から、ナノスケールで形態・構造・物性を制御したナノマテリアルを合成することに本研究の独創性・先駆性がある。さらにマイクロリアクターの制限空間内にナノ反応場を配置させることにより、高速かつ高効率なナノマテリアル合成技術への応用展開も期待できる。

一方で、昨今の政情から、Nd、Sm、Pt等の地殻中に存在する割合が低い元素は、リサイクル技術や代替技術等の研究開発が急務である。近年、金属ナノ粒子の中でも特に磁性ナノ粒子に関する研究が注目されている。磁性ナノ粒子はデータ記憶デバイス、多機能触媒、バイオセンシングなど様々な応用が期待されており、特に単磁区構造（一般的には数百 nm 以下）をとるサイズにまで小さくすることによって、飛躍的に磁気特性を向上させることが可能であるため、Nd、Sm、Pt等の使用量の大幅な削減が期待できる。そこで本研究は、このような状況を鑑み、磁気特性に優れた永久磁性材料を酸化させることなく単磁区臨界径以下のナノ粒子にすることによって、飛躍的な磁気特性の向上を目指した。一例として、本研究では、永久磁石材料として代表的な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 、 FePt から成る単磁区臨界半径以下の磁性ナノ粒子の作製に成功した。これまで希土類磁石は、熱処理時の焼結による粒径の増大、熱減磁、熱分解等がボトルネックであったが、本研究成果はブレークスルーとして期待できる技術である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

1. K. Richardson, D. Krol, K. Hirao, “Glasses for Photonic Applications”, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, 査読有, 1, **2010**, 74-86.
2. N. Wu, Y. Shimotsuma, M. Nishi, M. Sakakura, K. Miura, K. Hirao, “Photo-initiation of ZnO nanorod formation by femtosecond laser irradiation”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, 118, **2010**, 147-151.
3. T. Matsuoka, M. Nishi, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, “Selective growth of gold nanoparticles on FIB-induced amorphous phase of Si substrate”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, 118, **2010**, 575-578.
4. S. Murai, K. Fujita, J. Konishi, K. Hirao, K. Tanaka, “Random lasing from localized modes in strongly scattering systems consisting of macroporous titania monoliths infiltrated with dye solution”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 97, **2010**, 031118-1-3.
5. M. Shimizu, K. Miura, M. Sakakura, M. Nishi, Y. Shimotsuma, S. Kanehira, T. Nakaya, K. Hirao, “Space-selective phase separation inside a glass by controlling compositional distribution with femtosecond laser irradiation”, *Appl. Phys. A*, 査読有, 100, **2010**, 1001-1005.
6. Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P. G. Kazansky, M. Beresna, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao, “Ultrafast Manipulation of Self-Assembled Form Birefringence in Glass”, *Adv. Mater.*, 査読有, 108, **2010**, 073533-1-10.
7. Y. Zong, K. Kugimiya, K. Fujita, H. Akamatsu, K. Hirao, K. Tanaka, “Preparation and magnetic properties of amorphous EuTiO_3 thin films”, *J. Non-Cryst. Solids*, 査読有, 356, **2010**, 2389-2392.
8. S. Zhou, N. Jiang, K. Miura, S. Tanabe, M. Shimizu, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, M. Nishi, J. Qiu, K. Hirao, “Simultaneous Tailoring of Phase Evolution and Dopant Distribution in the Glassy Phase for Controllable Luminescence”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 132, **2010**, 17945-73952.
9. M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi, Y. Shimotsuma, T. Nakaya, K. Miura, K. Hirao, “Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses”, *J. Appl. Phys.*, 査読有, 108, **2010**, 073533-1-10.
10. M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, “Elastic and thermal dynamics in femtosecond laser-induced structural change inside glasses studied by the transient lens method”, *Laser Chem.*, 査読有, 2010, **2010**, 128268-1-15.
11. S. Kanehira, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, M. Eida, K. Miura, K. Hirao, “Phase control on iron silicieds using femtosecond laser irradiation”, *Appl. Phys. A*, 査読有, 101, **2010**, 81-85.

12. M. Sakakura, T. Sawano, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Fabrication of three-dimensional 1 x 4 splitter waveguides inside a glass substrate with spatially phase modulated laser beam", *Opt. Express*, 査読有, 18, **2010**, 12136-12143.
 13. C. Moon, S. Kanehira, M. Nishi, K. Miura, T. Nakaya, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Hirao, "Crack Propagation in a Ruby Single Crystal by Femtosecond Laser Irradiation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 査読有, 29, **2009**, 3118-3121.
 14. M. Sakakura, T. Sawano, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Parallel Drawing of Multiple Bent Optical Waveguides Using a Spatial Light Modulator", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 48, **2009**, 126507-1-5.
 15. Y. Liu, M. Shimizu, B. Zhu, Y. Dai, B. Qian, J. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation", *Opt. Lett.*, 査読有, 34, **2009**, 136-138.
 16. A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, H. Jain, "Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in LaBGeO₅ glass by femtosecond laser irradiation", *Opt. Express*, 査読有, 17, **2009**, 23284-23289.
 17. S. Nakashima, K. Fujita, A. Nakao, K. Tanaka, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, "Enhanced magnetization and ferrimagnetic behavior of normal spinel ZnFe₂O₄ thin film irradiated with femtosecond laser", *Appl. Phys. A*, 査読有, 94, **2009**, 83-88.
 18. Y. Liu, M. Shimizu, X. Wang, B. Zhu, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao, "Confocal Raman imaging of femtosecond laser induced microstructures in germanate glasses", *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 477, **2009**, 122-125.
 19. E. T. Y. Lee, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, M. Nishi, K. Miura, K. Hirao, "Ultrashort pulse manipulation of ZnO nanowire growth", *J. Nanosci. Nanotech.*, 査読有, 9, **2009**, 618-626.
 20. G. Chang, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, T. Yuasa, H. Honma, M. Oyama, K. Miura, J. Qiu, P. G. Kazansky, K. Hirao, "Photo-conversion and evolution of one-dimensional Cu nano-particles under femtosecond laser irradiation", *Appl. Surf. Sci.*, 査読有, 254, **2008**, 4992-4998.
 21. K. Miura, K. Hirao, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, S. Kanehira, "Formation of Si structure in glass with a femtosecond laser", *Appl. Phys. A*, 査読有, 93, **2008**, 183-188.
 22. E. T. Y. Lee, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, M. Nishi, K. Miura, K. Hirao, "Photo-initiated growth of zinc oxide (ZnO) nanorods", *Mater. Lett.*, 査読有, 62, **2008**, 4044-4046.
- [学会発表] (計 26 件)
1. 松岡智代、西正之、坂倉政明、三浦清貴、平尾一之、D. Palima、S. Tauro、A. Bañas、J. Glückstad. Manipulating functionalized 2PP structures on the BioPhotonics Workstation、Photonic West 2011、2011/1/27、米国・サンフランシスコ
 2. 西村将和、兼平真悟、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. Formation of Silicon and Silicon-based Semiconductor Materials via Photoinduced Reaction Using Femtosecond Laser、2010 MRS Fall Meeting、2010/11/30、米国・ボストン
 3. 山本貴士、下間靖彦、坂倉政明、西正之、三浦清貴、平尾一之. Preparation of Nd₂Fe₁₄B nanoparticles under femtosecond laser ablation in liquid、3rd International Congress on Ceramics、2010/11/18、大阪国際会議場
 4. 平尾一之. Photonic Materials、3rd International Congress on Ceramics、2010/11/17、大阪国際会議場
 5. 松岡智代、西正之、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. Selective Growth and SERS Property of Gold Nanoparticles on Amorphized Silicon Surface、3rd International Congress on Ceramics、2010/11/16、大阪国際会議場
 6. 濱田裕也、西正之、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. Sol-Gel synthesis of Au-nanoparticle dispersed bicontinuous macroporous siloxane gel、3rd International Congress on Ceramics、2010/11/15、大阪国際会議場
 7. 坂倉政明、清水雅弘、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之. Fundamental studies of heat modification inside glasses by repeated irradiation with ultrashort laser pulses、International Conference FLAMN-10、2010/7/6、ロシア・サンク

- トペテルブルグ
8. 清水雅弘、三浦清貴、保田直美、坂倉政明、兼平真悟、西正之、下間靖彦、平尾一之。Migrating element in glass with laser irradiation、MRS 2009 Fall Meeting、2009/12/2、米国・ボストン
 9. 下間靖彦。Ultrafast Defect Manipulation with Optical Anisotropy in Fused Silica、MRS 2009 Fall Meeting、2009/12/2、米国・ボストン
 10. 平尾一之。フェムト秒レーザー光化学を利用した固体・表面の構造制御、固体・表面光化学討論会 第28回 討論会、2009/11/21、京都大学
 11. 西村将和、兼平真悟、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之。光誘起反応によるガラス界面へのSi結晶析出、第50回ガラスおよびフォトンクス材料討論会、2009/10/29、京都大学
 12. 松岡智代、西正之、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之。FIB加工部への自己組織的成長を利用した金ナノ粒子のパターン形成、日本セラミックス協会 第22回秋季シンポジウム、2009/9/16、愛媛大学
 13. 山本貴士、下間靖彦、坂倉政明、西正之、三浦清貴、平尾一之、佐川真人。Nd₂Fe₁₄B ナノ粒子の作製と磁気特性、日本セラミックス協会 第22回秋季シンポジウム、2009/9/16、愛媛大学
 14. 濱田裕也、西正之、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之。Au ナノ粒子を分散した多孔性シロキサンゲルの合成、日本セラミックス協会 第22回秋季シンポジウム、2009/9/16、愛媛大学
 15. 山本貴士、下間靖彦、坂倉政明、西正之、三浦清貴、平尾一之、佐川真人。Nd₂Fe₁₄B ナノ粒子の作製と磁気特性、2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会、2009/9/8、富山大学
 16. 下間靖彦、坂倉政明、三浦清貴、平尾一之。偏光依存酸素欠陥構造の超高速制御、2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会、2009/9/8、富山大学
 17. 松岡智代、西正之、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之。FIBで加工した金ナノ粒子の自己組織的成長、2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会、2009/9/8、富山大学
 18. 平尾一之。Three-dimensional Nanoarchitecture in Glasses using the Combination of fs laser pulses and the new LCOS modulator、The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics、2009/6/16、メルパルク横浜
 19. 平尾一之。ナノガラスの最前線、国際ナノファイバーシンポジウム、2009/6/18、

- 東京工業大学
20. 下間靖彦。Ultrafast switching of nanostructure in fused silica、Nanotech Insight 2009、2009/3/31、スペイン・バルセロナ
 21. 下間靖彦。石英ガラス内部の偏光依存ナノ周期構造の超高速制御、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/3/18、東京理科大学
 22. 保田直美、清水雅弘、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之。フェムト秒レーザーによる熱蓄積効果を利用したガラス内部への元素分布形成①、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/3/18、東京理科大学
 23. 清水雅弘、坂倉政明、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之。フェムト秒レーザーによる熱蓄積効果を利用したガラス内部への元素分布形成②、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009/3/18、東京理科大学
 24. 下間靖彦。フェムト秒レーザーによるガラス内部の偏光依存ナノ構造制御、レーザー学会学術講演会第29回年次大会、2009/1/12、徳島大学
 25. 浅田智代、西正之、下間靖彦、三浦清貴、平尾一之。金ナノ・マイクロ粒子の合成と形状制御におけるMPTMSの可能性、第47回セラミックス基礎科学討論会、2009/1/8、大阪国際会議場
 26. 畑和宏、西正之、下間靖彦、徳留靖明、三浦清貴、平尾一之。タングステン種分散によるZrO₂共連続多孔体の機能化、第47回セラミックス基礎科学討論会、2009/1/8、大阪国際会議場

〔図書〕(計3件)

1. 三浦清貴、下間靖彦、坂倉政明、平尾一之、(株)エヌ・ティー・エス、セラミック機能化ハンドブック、2010、120-150.
2. 平尾一之、シーエムシー出版、先端ガラスの産業応用と新しい加工、2009、1-13.
3. 下間靖彦、三浦清貴、平尾一之、シーエムシー出版、最先端高密度配線銅めっき技術、2009、221-236.

〔産業財産権〕

○出願状況(計4件)

名称：配線導体の形成方法および配線基板
 発明者：福島俊彦、吉田幸治、山名毅、渡辺静晴、川上章彦、平尾一之、三浦清貴、下間靖彦、坂倉政明、兼平真悟
 権利者：株式会社村田製作所
 種類：特許
 番号：特許公開 2010-192786
 出願年月日：2009年2月20日
 国内外の別：国内

名称：レーザー光照射装置及び照射方法
発明者：坂倉政明、平尾一之、三浦清貴、下間靖彦、福智昇央、伊藤晴康
権利者：浜松ホトニクス株式会社
種類：特許
番号：特許公開 2010-184265
出願年月日：2009年2月12日
国内外の別：国内

名称：配線導体の形成方法および配線基板
発明者：吉田幸治、福島俊彦、山名毅、渡辺静晴、川上章彦、平尾一之、三浦清貴、下間靖彦、坂倉政明、兼平真悟
権利者：株式会社村田製作所
種類：特許
番号：特許公開 2010-186842
出願年月日：2009年2月12日
国内外の別：国内

名称：組成分布を生じる光学部品用透明材料及びこれを利用する光学部品
発明者：三浦清貴、下間靖彦、平尾一之、富田礼子、田中修平、橋本智弘、山口勝彦
権利者：京都大学、田中修平、株式会社オハラ
種類：特許
番号：特許公開 2010-70399
出願年月日：2008年9月16日
国内外の別：国内

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平尾 一之 (HIRAO KAZUYUKI)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90127126

(2) 研究分担者

下間 靖彦 (SHIMOTSUMA YASUHIKO)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40378807

田原 美紀 (TAHARA MIKI)
京都大学・大学院工学研究科・特定研究員
研究者番号：70437250