

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：平成22年度～平成24年度

課題番号：22550138

研究課題名（和文）有機・無機ハイブリッドラテックスの作製と薄膜材料への応用

研究課題名（英文）Preparation of Hybrid Latex and Its Application to Film Formation

研究代表者

玉井 聡行 (TAMAI TOSHIYUKI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：50416335

研究成果の概要（和文）：ミニエマルジョン重合により、金属・金属酸化物ナノ粒子を内包するポリマー微粒子、すなわち有機・無機ハイブリッドラテックス粒子を作製し、それらからハイブリッド薄膜を形成させた。金属酸化物/ポリマーハイブリッド薄膜では、用いた金属酸化物ナノ粒子由来の特性が得られた。また、ミニエマルジョン重合の過程において、重合と同時に、金属ナノ粒子の生成を進行させることでもハイブリッドが得られた。ハイブリッド生成には有機-無機成分間の界面制御が重要な役割を担う。

研究成果の概要（英文）：Acrylic polymer particles incorporating metal and metal-oxide nanoparticles (organic-inorganic hybrid latex dispersion) were synthesized by miniemulsion polymerization, and then the nanoparticle-dispersed polymer films (hybrid latex films) were prepared from the hybrid latex dispersion. Metal oxide nanoparticle/polymer hybrid films prepared from the hybrid latex were derived their properties from the nanoparticles. Metal nanoparticle/polymer hybrid latex dispersions were synthesized by the miniemulsion polymerization, in which both of the polymerization and the formation of metal nanoparticle take place. The interface of the organic and inorganic components in the hybrid plays an important role in preparing the hybrid.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学、機能物質化学

キーワード：ナノ材料、表面・界面物性、高分子合成、エマルジョン重合、高分子微粒子、有機・無機ハイブリッド

1. 研究開始当初の背景

(1) エマルジョン重合は、ポリマー微粒子（ラテックス粒子）の水分散体である、ポリマーエマルジョンの製造方法として有用であり、塗料、樹脂等の工業的生産にも用いられている。(2) 金属・金属酸化物ナノ粒子を分散させた高分子材料（ナノ粒子/ポリマーハイブリッド）は機能性材料として注目されている。(3) 極性化合物である金属、金属酸化物を、

疎水的なポリマー中へ均一分散させ、かつその機能を発揮させるには、有機-無機成分間の界面制御により成分間相互の相容性を高めることが重要であると考えられている。

2. 研究の目的

(1) エマルジョン重合により、数10nm径の金属酸化物を内包する数100nm径のポリマー微粒子、すなわち有機無機ハイブリッドラテ

ックス粒子を作製し、それらからナノ粒子由来の特性（高屈折率、近赤外線吸収等）を持つハイブリッド薄膜を形成させる。Pd/ポリマーハイブリッドを *In-situ* に生成（“その場合合成”）させることを検討する。(2) 有機-無機成分間の界面制御によりナノ粒子の分散性を高める。ZrO₂およびITO（スズドープ酸化インジウム）については、その表面を疎水化されたナノ粒子を用いる。さらにポリマー成分にも、金属酸化物親和性基であるリン酸基を導入することを検討する。

3. 研究の方法

(1) ミニエマルジョン重合によるZrO₂ナノ粒子やPdナノ粒子を内包するポリマー微粒子、（有機無機ハイブリッドラテックス粒子）の作製（図1）、(2) ハイブリッド薄膜の作製とその特性評価、(3) 透過電子顕微鏡(TEM)、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)等によるハイブリッド微粒子・薄膜の微細構造評価。

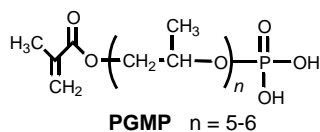
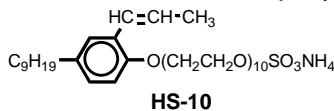
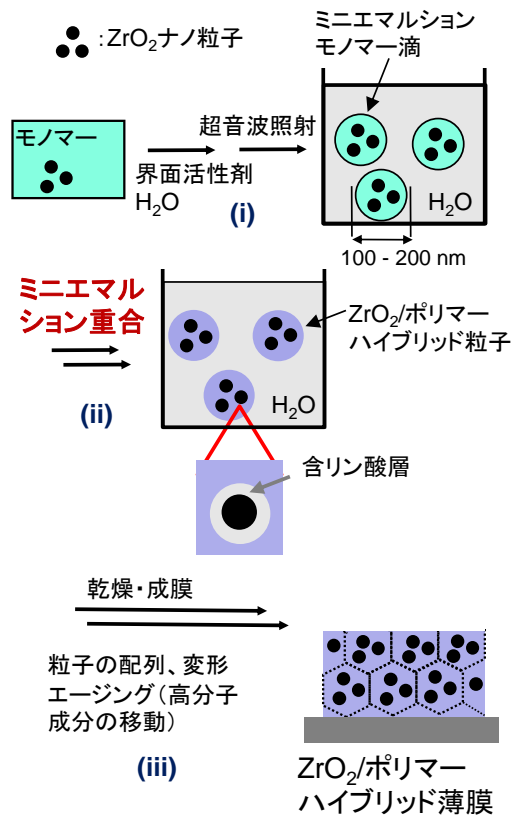


図1 ミニエマルジョン重合によるハイブリッドラテックス粒子の作製とそれからの薄膜形成

4. 研究成果

(1) ZrO₂/アクリルポリマーハイブリッドラテックス

表面疎水化 ZrO₂ ナノ粒子を用いるミニエマルジョン重合（図1）により合成した、アクリルポリマー/ZrO₂ ハイブリッドラテックスを室温で乾燥させることで、ハイブリッド薄膜を得た。P[BMA-co-PGMP](1: 0.2)/ZrO₂ 薄膜（BMA: ブチルメタクリレート、PGMP: ポリプロピレングリコールメタクリレートホスフェート）は透明であり、ZrO₂ 含有量(0-30 wt%)の増加に伴い、屈折率は上昇した（図2、プロット1a-e）。PGMPのモル比が0.1 および0.05 と比較的少ない（図2、プロット2,3）、あるいは0.3 と多い薄膜は、透明性が低く、またそれらの屈折率は、比較的低い、あるいは測定不能であった。以上のことから、ハイブリッドラテックスから、ZrO₂ ナノ粒子がポリマーマトリクス内に均一分散した薄膜が得られ、アクリルポリマー/リン酸基/ZrO₂の比が適正範囲にある場合、分散した ZrO₂ ナノ粒子は薄膜の屈折率を上昇させることが分かった。すなわち、有機-無機成分間の相容性の向上のためには、a) 金属酸化物ナノ粒子表面の疎水化、b) ポリマー成分への、金属酸化物親和性基であるリン酸エステル基、および両親媒性基であるポリプロピレングリコール(PEG)基の導入、が有効であることが明らかとなった。すなわちハイブリッド中の、アクリルポリマー、PEG 基、リン酸基、ZrO₂ の段階的な極性の変化が分散性の向上に寄与すると考えられる。

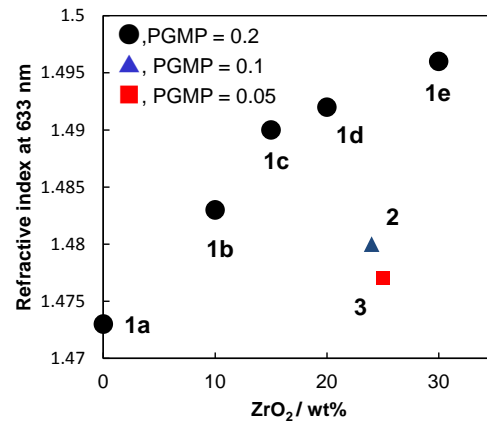


図2 屈折率と ZrO₂ 含有量の関係

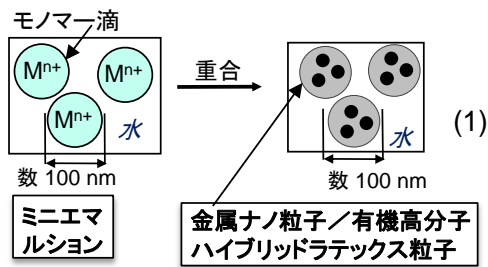
(2) ITO/アクリルポリマーハイブリッドラテックス

近赤外線カット機能を有する薄膜の形成を目的に、ITO（スズドープ酸化インジウム）ナノ粒子を内包するハイブリッドラテックス粒子の作製について検討した。アルキル基で修飾されたITOナノ粒子（凝集体粉末）を、超音波照射によりアクリルモノマー中に分散し、ミニエマルジョン重合により作製した

ラテックス粒子では、粒子ごとのナノ粒子の導入率に大きな差が見られた。一方、ITO ナノ粒子のトルエン分散液とアクリルモノマーから調製したITOナノ粒子/モノマー混合物を用いた場合、ナノ粒子が均一に導入されたハイブリッドラテックス粒子が得られた。その薄膜は、ITO ナノ粒子由来の近赤外吸収を示した(購入備品により測定)。すなわち、表面疎水化ITOナノ粒子であっても、アクリルモノマー中に直接分散させるのは困難であり、一旦トルエン中に分散させることで、良好な分散性が得られたと考えられる。

(3) Pd/アクリルポリマーハイブリッドラテックス

酢酸パラジウム/モノマー混合物を用いたミニエマルジョン重合では、ラジカル重合の進行に伴い、Pd イオンの還元も同時に進行し、ポリマー微粒子と共に、Pd ナノ粒子内包ハイブリッドラテックスが低収率ではあるが生成した(Pd ナノ粒子の“その場合成”)。一方で、Pd ナノ粒子は水相でも生成した。



Mⁿ⁺:金属イオン、MO:モノマー ●:金属ナノ粒子

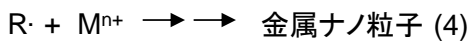


図3 ミニエマルジョン重合によるハイブリッドラテックス作製

エマルジョン重合と並行して、より単純な反応系として、Pd イオン/モノマーの混合物から *In-situ* 重合による Pd ナノ粒子/アクリルハイブリッド薄膜の形成とその表面の無電解めっきについても検討した。モノマーとして tris(acryloyloxymethyl)propane (TMPTA)、金属ソースとして酢酸パラジウム、ラジカル発生剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、シリカナノ粒子 (24 nm 径、アクリル基修飾) を含むプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート (PGMEA) 溶液を用いる、スピニングによりポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にコーティング薄膜を作製した。PET フィルムを 120°C で 30 分間熱処理を行う

た後、無電解銅めっき浴(奥野製薬工業)に 30-60 秒間浸漬し、銅薄膜を形成させた。熱処理することで、Pd ナノ粒子/シリカナノ粒子/アクリルポリマーハイブリッド薄膜(膜厚 50-100 nm)が形成され、それに無電解銅めっきを行うことで、PET フィルム表面に銅薄膜(150 nm 膜厚)が形成された。加熱により AIBN から発生したラジカルは、“アクリルモノマーの重合”とともに、“Pd イオンの還元によるナノ粒子の生成”を引き起こす(図3、式2-4)。同時に、シリカ表面のアクリル基はアクリルモノマーと共重合し、ネットワークポリマーに組み込まれ、機械的強度に優れたハイブリッド薄膜が形成される(図4)。ネットワーク中では、Pd イオンあるいは Pd の拡散が制限されるため、Pd ナノ粒子は粗大粒子化せず、高い触媒活性を維持する、そしてハイブリッド表面に生成した Pd ナノ粒子は無電解銅めっきの反応開始触媒として作用すると考えられる。一方で、テープ剥離試験において、シリカ粒子を添加しない場合、銅薄膜の密着性は大きく低下した。FE-SEM および AFM によるハイブリッド薄膜表面の形状観察、および TEM によるめっき皮膜の断面観察において、それぞれハイブリッド薄膜表面、銅薄膜/ハイブリッド薄膜界面に存在する、シリカナノ粒子が観察された。また、同時に Pd ナノ粒子も観察された。これらのことからハイブリッド薄膜表面において、Pd ナノ粒子はめっき開始触媒として作用し、シリカナノ粒子由来のナノメートルスケールの凹凸が銅薄膜の基材への密着性を向上させると考えた。

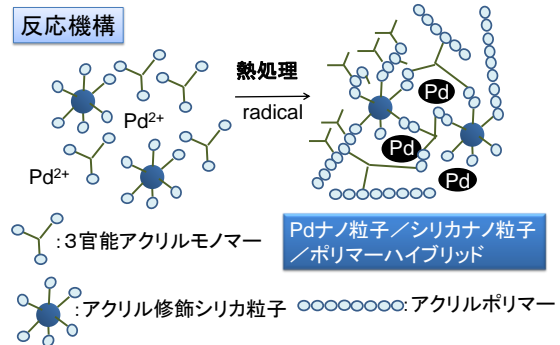


図4 ラジカルを反応活性種とする *In-situ* 重合によるハイブリッド生成

以上のことから、ラジカルを反応活性種とする *In-situ* 重合によりハイブリッドが生成するが(図3)、それをミニエマルジョン重合に適用した場合 Pd あるいは Pd イオンが、モノマー滴/分散媒界面(油/水界面)を通過して水相に移動するため、Pd ナノ粒子がラテックス粒子外部にも存在すると考えられる。ハイブリッドラテックス粒子を高収率で得るためには、油/水界面の制御による、物質移

動の制限を検討する必要があると考えている。

(4)まとめ

無機ナノ粒子の表面修飾、およびポリマー成分への無機成分親和性基の導入による有機-無機成分間の界面制御により、成分間相互の相容性が高められ、ポリマー中に無機ナノ粒子が均一分散したナノ粒子/ポリマーハイブリッドが得られた。そのような有機無機ハイブリッドラテックス粒子から得られた、ハイブリッド薄膜はナノ粒子由来の特性を有した。ラジカルを活性種とする *In-situ* 重合によりハイブリッドが得られた。*In-situ* 重合をミニエマルジョン重合に適用し、ハイブリッドラテックス粒子を得るには、より精密な油/水界面の制御が必要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- 1 T. Tamai, M. Watanabe, Y. Minami, S. Okazaki, A. Masuyama, K. Matsukawa, “Polymer Particles Incorporating ZrO₂ Nanoparticles Prepared by Miniemulsion Polymerization”, *Chem. Lett.* 40, 2011,37-39. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1246/cl.2011.37>
- 2 玉井聡行, 渡辺 充, 渡瀬星児, 松川公洋光リソグラフィで作製したパラジウムナノ粒子/ポリマーハイブリッドパターンへの直接無電解銅めっき, 第 20 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 査読有, 2010, 107-109.
- 3 玉井聡行, 渡辺充, 有機・無機ハイブリッド微粒子 - エマルジョン重合を用いるハイブリッドの作製, 色材協会誌, 査読有 (総説), 83, 2010, 171-177.
- 4 T. Tamai, M. Watanabe, S. Watase, N. Nishioka, and K. Matsukawa, “Direct Electroless Copper Deposition on A Photolithographic Pattern of Palladium-Nanoparticle/Acrylic-Polymer Hybrid”, *Trans. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, 4, 2011,110-113. 査読有
doi:10.1246/cl.2012.277
- 5 T. Tamai, M. Watanabe, S. Ikeda, Y. Kobayashi, Y. Fujiwara and K. Matsukawa, “Pd-Nanoparticle/Silica Nanoparticle/Acrylic-Polymer Hybrid Layer for Direct Electroless Copper Deposition on Polymer Substrate”, *Chem. Lett.*, 41, 2012, 277-279. 査読有
doi:10.1246/cl.2012.277
- 6 玉井聡行, 渡辺充, 渡瀬星児, 松川公洋, パラジウムナノ粒子/ポリマーハイブリッド層を利用したプラスチックフィルム表面上の銅配線形成, 第 21 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, 査読有, 2011, 37-41.
- 7 玉井聡行, 松川公洋, 藤原 裕, 紫外光照射によるめっき可能なハイブリッド薄膜の形成とそれを利用したフレキシブルフィルム上での電子回路形成, 科学と工業, 査読有り (総説), 85, 2011, 446-450.
- 8 玉井聡行, 紫外光照射によるめっき可能なハイブリッド薄膜の作製, ネットワークポリマー, 査読有り (総説), 33, 2012, 97-103.
- 9 T. Tamai, M. Watanabe, S. Ikeda, Y. Kobayashi, Y. Fujiwara and K. Matsukawa, “A Photocurable Pd Nanoparticle/Silica Nanoparticle/Acrylic Polymer Hybrid Layer for Direct Electroless Copper Deposition on a Polymer Substrate”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 25, 2012, 141-146. 査読有
<http://dx.doi.org/10.2494/photopolymer.25.141>
- 10 T. Tamai, M. Watanabe, Y. Minami, S. Okazaki, A. Masuyama and K. Matsukawa, “Hybrid Films Prepared from Latex Particles Incorporating Metal Oxide Nanoparticle”, *Research Chemical Intermediate.*, 39, 2013, 291-300. 査読有(Invited paper)
DOI 10.1007/s11164-012-0649-z

[学会発表] (計 26 件)

- 1 元久裕太, 渡瀬星児, 渡辺 充, 玉井聡行, 益山新樹, 松川公洋, 3 元系シルセスキオキサンを用いた金ナノ粒子の形成, 第 56 回高分子研究発表会 (神戸), 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館 (神戸市)
- 2 富田明, 渡瀬星児, 玉井聡行, 益山新樹, 松川公洋, 触媒担持エポキシモノリス型カラムリアクターの開発, 第 56 回高分子研究発表会 (神戸), 2010 年 7 月 16 日, 兵庫県民会館 (神戸市)
- 3 玉井聡行, 渡辺 充, 渡瀬星児, 松川公洋, 光リソグラフィで作製したパラジウムナノ粒子/ポリマーハイブリッドパターンへの直接無電解銅めっき, 第 20 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 2010 年 9 月 10 日, 立命館大学 (草津市)
- 4 松川公洋, 元久裕太, 渡瀬星児, 玉井聡行, 益山新樹, 3 元系ポリシルセスキオキサン薄膜中での金のナノ粒子化, 第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会 (日本学術会議材料工学委員会), 2010 年 10 月 25 日, ハートピア京都 (京都市)

- 5 玉井聡行, 渡辺 充, 松川公洋, 岡寄壮佑, 益山新樹, エマルション重合による金属酸化物・高分子ハイブリッド微粒子の作製とその特性、第16回高分子ミクロスフェア討論会、2010年11月11日、福井大学(福井市)
- 6 松川公洋, 玉田晴也, 渡辺 充, 渡瀬星児, 玉井聡行, 西岡 昇, フォトリソグラフィで作製したパラジウム/ポリアクリレートハイブリッドパターン上への無電解銅めっきの形成、第29回無機高分子研究討論会、2010年11月12日、東京理科大学(新宿区)
- 7 T. Tamai, M. Watanabe, K. Matsukawa, “Metal Nanoparticle/Polymer Hybrid Particles: Formation of Metal Nanoparticles by UV-Irradiation to the Polymer Surface”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月19日, Hawaii Convention Center (Hawaii, USA)
- 8 T. Tomoita, S. Watase, T. Tamai, A. Masuyama, K. Matsukawa, “Epoxy Resin Monolith Supporting Palladium Catalyst for a Column Reactor”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月19日, Hawaii Convention Center (Hawaii, USA)
- 9 Y. Motohisa, S. Watase, M. Watanabe, T. Tamai, A. Masuyama, K. Matsukawa, “Role of Functional Groups in Polysilsesquioxane for Dispersing Gold Nano Particles”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月19日, Hawaii Convention Center (Hawaii, USA)
- 10 富田明, 渡瀬星児, 玉井聡行, 益山新樹, 松川公洋, エポキシモノリスの作成とカラムリアクターへの応用、精密ネットワークポリマー研究会 第4回若手シンポジウム、2011年3月8日、兵庫県立大学(姫路市)
- 11 富田明, 渡辺充, 渡瀬星児, 玉井聡行, 益山新樹, 松川公洋, フロー合成用 Pd 触媒担持エポキシモノリスカラムリアクター、第60回高分子学会年次大会、2011年5月25日大阪国際会議場(大阪市)
- 12 元久裕太, 渡辺充, 渡瀬星児, 玉井聡行, 益山新樹, 松川公洋, 金ナノ粒子分散ポリシルセスキオキサン薄膜の作製とその特性、第60回高分子学会年次大会、2011年5月25日、大阪国際会議場(大阪市)
- 13 玉井聡行, 岡寄壮佑, 渡辺充, 南 有紀, 益山新樹, 松川公洋, アクリル/金属酸化物ナノ粒子ハイブリッドラテックスフィルムの作製とその特性、60回高分子学会年次大会、2011年5月26日、大阪国際会議場(大阪市)
- 14 中村雄治, 渡辺充, 松元深, 品川勉, 森脇和之, 渡瀬星児, 千金正也, 玉井聡行, 大野敏信, 西岡昇, 松川公洋, ソフト溶液プロセスにより作製された金属酸化物薄膜をホール輸送層に用いた有機薄膜太陽電池、第60回高分子学会年次大会、2011年5月26日、大阪国際会議場(大阪市)
- 15 T. Tamai, M. Watanabe, S. Watase, N. Nishioka and K. Matsukawa, “Photocurable Hybrid Thin Film for Direct Electroless Copper Deposition”, RadTech Asia 2011, 2011年6月22日、パシフィコ横浜(横浜市)
- 16 元久裕太, 渡瀬星児, 玉井聡行, 益山新樹, 松川公洋, 金ナノ粒子分散3元系ポリシルセスキオキサン薄膜の作製と特性評価、日本ゾルーゲル学会第9回討論会、2011年7月28日、関西大学(吹田市)
- 17 玉井聡行, 渡辺充, 渡瀬星児, 松川公洋, パラジウムナノ粒子/ポリマーハイブリッド層を利用したプラスチックフィルム表面上の銅配線形成、第21回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、2011年9月8日、関西大学(吹田市)
- 18 松川公洋, 渡瀬星児, 玉井聡行, 元久裕太, 益山新樹, 金ナノ粒子含有ポリシルセスキオキサン薄膜の作製とその特性、第60回高分子討論会、2011年9月30日、岡山大学(岡山市)
- 19 玉井聡行, 渡辺充, 渡瀬星児, 松川公洋, 紫外光照射によるめっき可能なハイブリッド薄膜の作製、第61回ネットワークポリマー講演討論会、2011年10月14日、関西大学(吹田市)
- 20 中村雄治, 渡辺 充, 松元 深, 品川 勉, 森脇和之, 渡瀬星児, 千金正也, 玉井聡行, 大野敏信, 西岡 昇, 松川公洋, 有機薄膜太陽電池のブロック層として用いられる金属酸化物膜の電解析出法による形成、日本化学会第92春季年会、2012年3月25日、慶應大学(横浜市)
- 21 Toshiyuki Tamai, Mitsuru Watanabe, Shingo Ikeda, Yasuyuki Kobayashi, Yutaka Fujiwara, Kimihiko Matsukawa, “A Photocurable Pd Nanoparticle/Silica Nanoparticle/Acrylic Polymer Hybrid Layer for Direct Electroless Copper Deposition on a Polymer Substrate”, US Japan Workshop on Advances in Organic/Inorganic Hybrid Materials (Committee of US Japan Workshop on Advances in Organic/Inorganic Hybrid

Materials), 2012年5月17日, University of Michigan's North Campus

- 22 玉井聡行、渡辺 充、池田慎吾、小林靖之、藤原 裕、松川公洋、無電解めっきによるプラスチックフィルム上の銅薄膜形成のためのパラジウムナノ粒子/シリカナノ粒子/アクリルポリマーハイブリッド層、第61回高分子学会年次大会、2012年5月29日、パシフィコ横浜（横浜市）
- 23 松川公洋、元久裕太、渡瀬星児、御田村紘志、玉井聡行、益山新樹、触媒機能を有する金ナノ粒子分散ポリシルセスキオキサンの調製と無電解めっきへの応用、第61回高分子学会年次大会、2012年5月29日、パシフィコ横浜（横浜市）
- 24 Toshiyuki Tamai, Mitsuru Watanabe, Shingo Ikeda, Yasuyuki Kobayashi, Yutaka Fujiwara, Kimihiro Matsukawa, "Pd-Nanoparticle / Silica-Nanoparticle/Acrylic-Polymer Hybrid Layer for Direct Electroless Copper Deposition on a Polymer Substrate", 第29回国際フォトポリマーコンファレンス, 2012年6月29日、千葉大学けやき会館
- 25 Kimihiro Matsukawa, Toshiyuki Tamai, Mitsuru Watanabe, Shingo Ikeda, Yasuyuki Kobayashi, Yutaka Fujiwara, "Direct Electroless Copper Deposition on a Photo-cured Polymer Substrate", The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2012), 2012年9月5日, The University of Tokyo
- 26 Kimihiro Matsukawa, Yuta Motohisa, Seiji Watase, Koji Mitamura, Toshiyuki Tamai, Araki Masuyama, "Preparation and Properties of Gold Nanoparticles Dispersed Polysilsesquioxane Thin films", The 4th Asian Silicon Symposium In Tsukuba (ASiS-4), 2012年10月22日, Tsukuba International Congress Center

〔図 書〕（計1件）

玉井聡行（共著）、シーエムシー出版、“エマルジョン重合による高分子微粒子および有機・無機ハイブリッド微粒子の作製、「マイクロエマルジョンの生成・構造・物性と応用」”、第3章2節、2010

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

- 1 名称:無電解めっきの前処理皮膜形成用組成物
発明者：玉井聡行、松川公洋、藤原 裕、渡瀬星児、小林靖之、渡辺充、大塚邦顕、産一盛裕、中永 陽
権利者：大阪市立工業研究所、奥野製薬工

業、扶桑化学工業

種類：特許

番号：特願 2011-191486

出願年月日：平成23年9月1日

国内外の別：国内

- 2 名称：赤外線遮蔽性透明フィルム
発明者：中許昌美、大野敏信、松川公洋、玉井聡行、山本真理、柏木行康、芥藤大志、辻本伊織
権利者：トキワ工業株式会社、大阪市立工業研究所
種類：特許
番号：特願 2012-25697
出願年月日：2012年11月23日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

玉井聡行 (TAMAI TOSHIYUKI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：50416335

(2) 研究分担者

渡辺 充 (WATANABE MITSURU)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：70416337

(3) 連携研究者

松川 公洋 (MATSUKAWA KIMIHIRO)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：90416321