

令和 3 年 5 月 29 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02025

研究課題名(和文) 高分子融液の基板への展開挙動の分子鎖レベルAFM観察

研究課題名(英文) In situ AFM Observation of a Polymer Droplet Spreading on a Substrate at the Molecular Level

研究代表者

熊木 治郎 (Kumaki, Jiro)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：00500290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：高分子融液が基板上に展開する挙動は、今日でも不明な点が多い。もし展開挙動を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて分子鎖レベルで直接観察することができれば、高分子表面現象の理解が大きく進むと考えられる。本研究では、イソタクチックポリメタクリル酸メチル(it-PMMA)/オリゴ(MMA)ブレンドの液滴がマイカ上に展開する際にその先端に生じるプレカーサーフィルムをAFMを用いて実時間、その場観察し、プレカーサーフィルム中を流れるit-PMMA分子の流動挙動を観察することに成功した。液滴およびその中を流れるit-PMMA分子の流動挙動は、湿度の影響を大きく受け、その依存性についても明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子のぬれ、摩擦、接着等の表面現象の解明は実用的にも極めて重要であるが、表面、界面は極めて限られた領域であるため、これらの現象を分子レベルでとらえるのは極めて困難であり、現在でも不明な点が多い。本研究では、高分子の融液が基板上に展開する様子を、原子間力顕微鏡を用いて、初めて高分子の分子鎖1本のレベルで観察することに成功した。直接観察することにより、高分子鎖が基板にトラップされたり、基板面で速度を変化させながら流動する場合があることがわかった。高分子の表面現象を理解するために、重要な観察手法を確立できたものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The behavior of a polymer melt spreading on a substrate is not well-understood at present. If we could observe the spreading behavior of the droplet by atomic force microscopy (AFM) at the molecular level, our understanding of polymer surface phenomena will be significantly improved. In this study, we observed the precursor film formed ahead of a spreading droplet of an isotactic poly(methyl methacrylate)(it-PMMA)/oligo (MMA) blend on mica in situ in real time. We successfully observed it-PMMA chains flowing in the precursor film. The spreading behavior of the droplet and the it-PMMA molecules flowing in the precursor film was strongly affected by humidity.

研究分野：高分子物性、原子間力顕微鏡、高分子超薄膜

キーワード：展開挙動 高分子ブレンド融液 原子間力顕微鏡 高分子孤立鎖 プレカーサーフィルム

### 1. 研究開始当初の背景

固体基板上に高分子融体を滴下し、その融体が基板上で広がる場合、流動先端に precursor film と呼ばれる単分子膜レベルの厚みを持ったフィルムを形成して広がることが知られている。融体が基板上に展開する挙動には、接着やぬれ、摩擦などの界面現象が大きく関係しているが、高分子融体の展開挙動は現在でも不明な点が多い。もし展開膜中の高分子鎖の運動を直接観察することができれば、高分子融体の展開挙動をより明確に理解することができると期待される。しかし展開膜中での高分子鎖の運動を分子レベルで観察することは非常に困難であり特別な工夫が必要となる。

Sheiko らは poly(methacrylate)-graft-poly(*n*-butyl acrylate) のポリマーブラシをグラファイト基板の上に滴下し、その precursor film の展開を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察している[1]。ポリマーブラシにすることにより高分子鎖が太くなり、用いられているサンプルの場合、分子鎖間は 40nm と広いと、展開膜中の分子鎖の運動を観察することが可能であった。しかしポリマーブラシは直鎖高分子に比べ剛直であり、運動モードは直鎖高分子とは大きく異なる。そのためこの実験系では通常の直鎖高分子の運動を明らかにすることはできない。

また我々は poly(*n*-nonyl acrylate)(PNA)と PMMA が相溶性の単分子膜を形成し、PMMA を少量添加することで、単分子膜に可溶化した PMMA 孤立鎖を観察できることを報告している[2]。両者のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が大きく異なり、室温で硬さが違うために、AFM 観察で高さの差として検出され、PMMA 孤立鎖が観察可能になったものと考えられる。この例は Langmuir-Blogett(LB)膜中の高分子鎖を観察したものであるが、高分子融体が基板上に広がる場合、ブレンド膜を用いれば展開膜中の precursor film 内の高分子鎖の運動を観察できる可能性があることを示している。ただし、PMMA/PNA 系は単分子膜中では分子相溶するものの、バルク状態では非相溶系であり、本検討には使用することができないため、系の選定が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $T_g$  の大きく異なる高分子ブレンド系を用いて、その融液が基板上に展開する際に形成される precursor film を AFM で実時間観察し、Precursor Film 内の高分子鎖の運動を直接観察し、高分子の表面現象を明らかにすることを目的とする。



図 1. Precursor film の直接 AFM 観察 (模式図) [3]

### 3. 研究の方法

ブレンド系としては、バルクおよび単分子膜中の両方で相溶であり、かつ  $T_g$  が大きく異なる系として、isotactic poly(methyl methacrylate)(it-PMMA(131k))( $M_n=131,000$ ,  $M_w/M_n=1.17$ ,  $mm=98\%$ )/oligo(MMA)(600) ( $M_n=600$ ,  $M_w/M_n=1.02$ )系を用いた。ブレンド融体の液滴をマイカ基板に載せて展開させ、形成した precursor film を AFM を用いてタッピングモードで観察した。展開速度を加速するため、AFM の顕微鏡本体をアクリルケースに密閉し、その中に恒温恒湿 air を導入し、高湿度下で in situ 観察を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) ブレンド液滴の巨視的な展開挙動 (72%RH)

図 2 に it-PMMA/oligo(MMA)=1/10000(wt/wt) の液滴の 72%RH における巨視的な展開挙動を示した。高湿度下の AFM 観察では、柔らかく、薄い precursor film は観察されない。液滴の体積減少量(c)から、precursor film の厚みを仮定するとその半径  $L_{prec}$  の時間変化を算出できる(図 3)。ここで、precursor film の厚みは、低湿度 5%RH では precursor film を観察可能であり、その実測値 0.91nm を用いている。72%RH では、75h で  $L_{prec}$  は約 16 $\mu$ m に達しており、図 2a では precursor film は観察されていないが、実際には、大きく広がっていることが分かる。図 3b に示すように、precursor film の展開速度は湿度に大きく依存し、高湿度下で加速される。図 3b には、後で述べる precursor film 内の it-PMMA 鎖

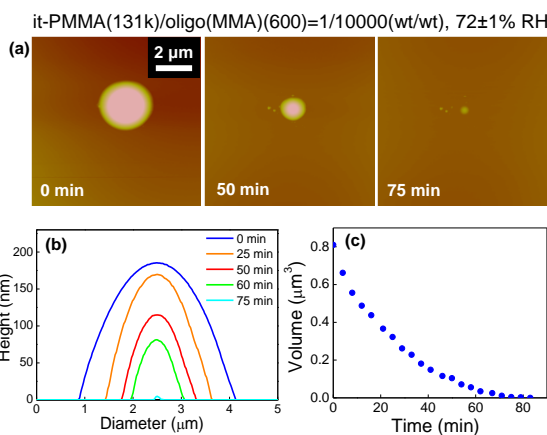


図 2. ブレンド融液の巨視的な展開挙動.(a)AFM 高さ像, (b)高さプロファイル, (c)液滴の体積変化[3].

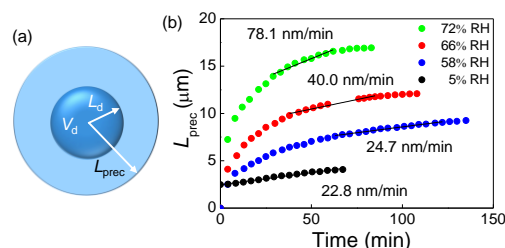


図 3. ブレンド液滴の体積減少から算出した precursor film の広がり[3].

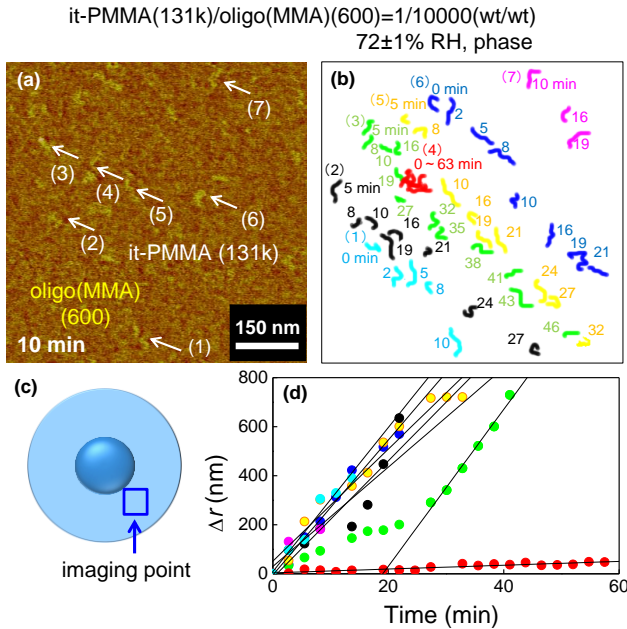


図 4. precursor film 中の it-PMMA 鎖の in situ AFM 観察 [3]. (a) AFM 位相像, (b) 分子鎖の運動挙動, (c) AFM 観察位置の模式図, (d) 分子鎖の移動距離の時間変化.

の運動を in situ 観察した時間帯における  $L_{prec}$  の広がり速度を示した。この速度は、precursor film の先端における広がり速度であり、AFM 観察位置（液滴の端から約 1  $\mu\text{m}$  外側）の速度を precursor film の厚みが一定であると仮定して求めると、779 (72%RH)、359 (66%RH)、151 nm/min (58%RH) と算出される。

(2) precursor film 中の it-PMMA 分子鎖の流動挙動の in situ 観察(72%RH)

図 4 a に、同じ組成、条件で展開している液滴の precursor film を in situ AFM 観察した位相像を示した。液滴の位置は(c)に示すように、AFM 像の左上である。矢印で示すように oligo(MMA)に可溶した it-PMMA 鎖(1-7)が観察されている。(b)には、(a)の分子の位置、形の時間変化を示した。分子鎖が形を変えながら、液滴の展開方向である右下に活発に流動しているのが観察される。単分子膜に可溶化された高分子鎖を AFM 観察できることは分かっていたが、precursor 中でも高分子鎖を AFM で直接観察できることが明らかになった。なお、分子量が小さく、凝集相を形成している oligo(MMA)は観察されないが、連続観察した AFM 像を動画として観察すると、マトリックスの部分に見えている不定形な構造がわずかに右下に移動する様子が観察される。これは、マイカ面に強く吸着したオリゴマーが凝集して構造を持っており、それがマトリックスの流動に押されて移動するのが観察されているのではないかと推定している。(d)には、それぞれの分子鎖の位置の変位を示した。分子流動速度( $v_{chain}$ )は凡そ 20~32nm/min であり、これは観察位置でのオリゴマーの流動速度( $v_{oligomer}$ )779nm/min の 1/24~1/39 に相当している。分子量の大きな it-PMMA 鎖がマトリックスのオリゴマーの流動に押し流されるように移動していることがわかる。

なお、図 4b の赤色で示した (4) の鎖は、基板に固定されて流動していない。その理由については明らかではないが、詳しく見ると、緑色で示した (3) の鎖は、(4) の鎖の上流では流速が遅く、下流では他の鎖と同様の速度で移動している。また、(2) で示した黒の鎖にも同様の傾向が認められる。このことは、(4) の鎖の上流に鎖の流動を妨げている摩擦力の強い領域があることがわかる。その理由は明らかではないが、これらの観察結果は、動的に観察することにより、分子鎖と基板の詳細な相互作用が初めて評価できることを示している。

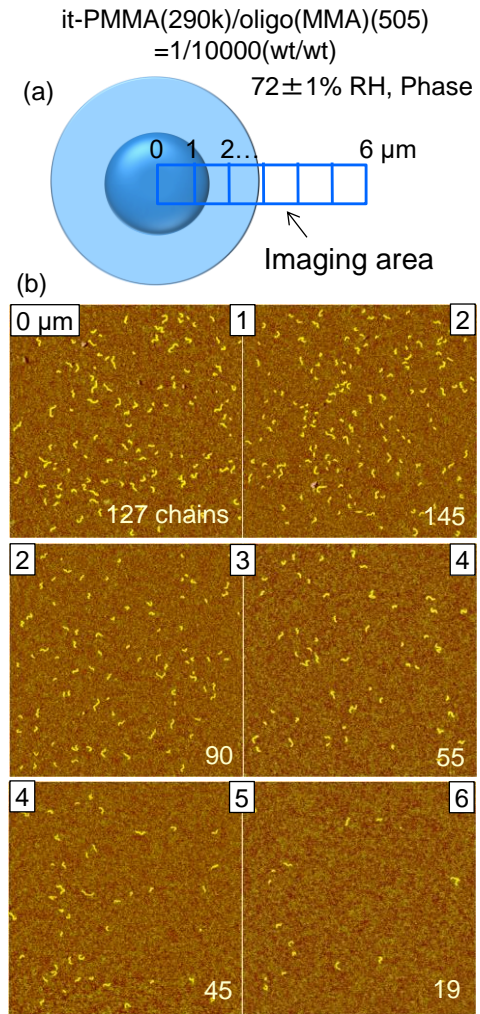
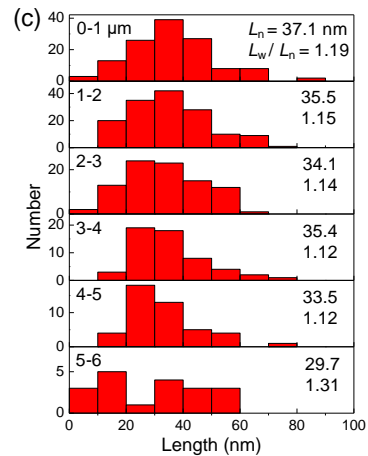


図 5. 液滴が完全に展開した後の、it-PMMA(290k)鎖の分布 [3]. (a) 観察位置. (b) AFM 位相像. (c) 各位置における鎖長の分布. 組成、温度は図に記載.





(3) 液滴が完全に展開した後の it-PMMA 鎖の分布

図 5 に液滴が完全に展開した後の、it-PMMA 鎖の分布を示した。組成は、it-PMMA(290k) ( $M_n=290,000$ ,  $M_w/M_n=1.13$ ,  $mm=98\%$ )/oligo(MMA)(505) ( $M_n=505$ ,  $M_w/M_n=1.05$ ) = 1/10000(wt/wt) であり、it-PMMA の分子量は、in situ 観察のものに比べて約 3 倍大きく、オリゴマーの分子量は同程度である。湿度は、図 2,4 と同一の 72%RH である。it-PMMA 鎖の数は液滴の中心部から離れるに従い減少するが、分子長は、ほぼ一定であり、展開時に分子量分別が起きていないことがわかる。ここには示さないが、湿度を 58%RH に低下させると、分子量分別が起き、液滴の中心部から離れるに従い、分子長が低下する (0-1  $\mu\text{m}$ : 39.1 nm, 1-2  $\mu\text{m}$ : 32.9 nm, 2-3  $\mu\text{m}$ : 28.3 nm, 3-4  $\mu\text{m}$ : 27.2 nm, 6-7  $\mu\text{m}$ : 20.6 nm)。Valignat は、polydimethylsiloxane(PDMS)/silicon 基板の系で、展開時の拡散係数の分子量依存性( $D_{\text{exp}} \sim M^a$ )の指数  $a$  の湿度依存性を検討し、 $a \sim 1$  (40%RH)、 $a \sim 0$  (98%RH) と高湿度下では、基板との摩擦が減少するため、分子量依存性が無くなることを報告している[4]。本ブレンド系の湿度依存性も同様の傾向を示しており、72%RH では it-PMMA の分子量域に於いて分子量依存性が無視でき、58%RH では分子量依存性が顕著に観察される。

(4) Precursor film 中の it-PMMA 分子鎖の流動挙動の in situ 観察 (66, 58%RH)

図 6 に低湿度 (A: 66%RH, B: 58%RH) における precursor film 中の it-PMMA 鎖の流動挙動を in situ 観察した結果を示した。

(A)66%RH では、it-PMMA の  $v_{\text{chain}}$  は 5.5–10.7 nm/min であり、72%RH の 20–32 nm/min から低下している。また、この湿度におけるオリゴマーの流動速度、 $v_{\text{oligomer}}$  は 354 nm/min であり、it-PMMA の流動速度はオリゴマーマトリックスの 1/33–1/66 と湿度が低下することで、その差は広がっている。

さらに湿度の低い(B)58%RH では、it-PMMA 運動はさらに低下している。 $v_{\text{chain}}$  は、さらに低下して 0.36–2.0 nm/min であり、これはこの湿度におけるオリゴマーの流動速度( $v_{\text{oligomer}}$ : 151 nm/min)の 1/76–1/419 と両者の速度差はさらに大きくなっている。また、観察される it-PMMA の分子長は極端に短くなっており、it-PMMA の分子量分別が起

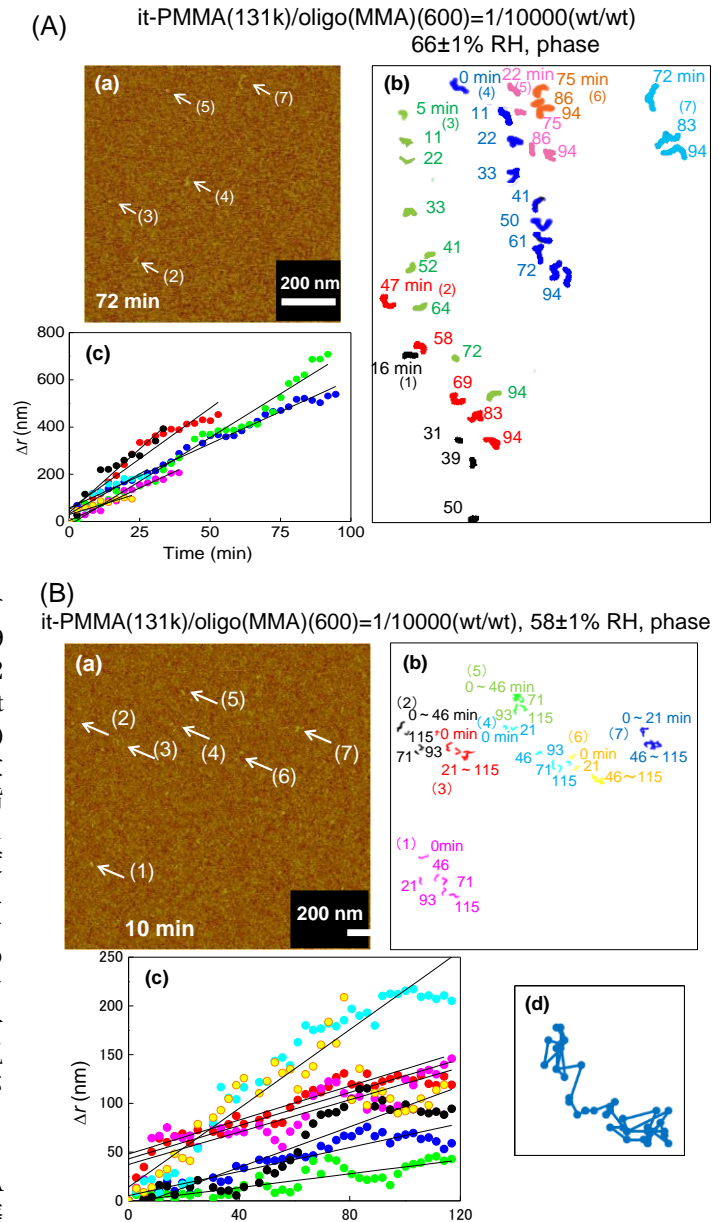


図 6. precursor film 中の it-PMMA 鎖の in situ AFM 観察[3]. (A)66%RH, (B)58%RH.それぞれ,(a)AFM 位相像,(b)分子鎖の運動挙動,(c)分子鎖の移動距離の時間変化である.B(d)は分子鎖 7 の変位である。

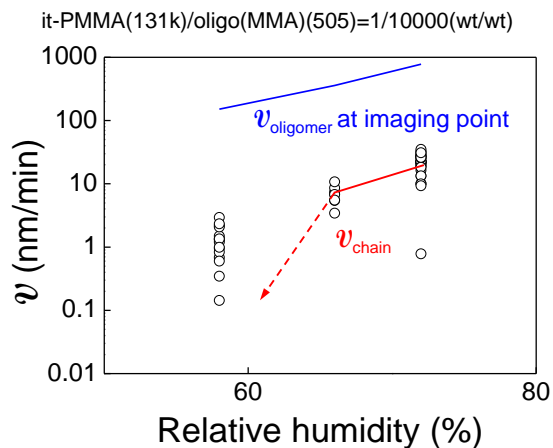


図 7. AFM 観察位置におけるオリゴマーの流動速度と it-PMMA 鎖の流動速度の湿度依存性[3].

こっていることがわかる。ここで、観察されているのは、速く流れてくる低分子量の成分である。it-PMMA(131k)とオリゴマーの展開速度の差は、実際にはさらに大きな値になっていると考えられる。B(d)には、it-PMMA 鎖 7 の移動の軌跡を示した。オリゴマーの流動速度が遅くなったために、鎖の並進拡散運動が観察されるようになっている。

図 7 には、オリゴマーの流速（青線）と、観察された個々の it-PMMA 鎖の流動速度（○）の湿度依存性を示した。湿度が低下するに従って、オリゴマーと it-PMMA 鎖の流動速度の差が広がっている。湿度 58%RH では分子量分別が起こっているため、高分子量体の it-PMMA 鎖の流動速度との差はさらに大きいと予想される。

#### (5) 結論

it-PMMA/oligo(PMMA)ブレンド融液を用いることで、液滴が基板に展開する際に生じる precursor film 内での it-PMMA の運動挙動を AFM を用いて直接観察することに成功し、マトリックス、it-PMMA 鎖の展開挙動の湿度依存性を明らかにした。大部分の高分子鎖は、一定の速度で流動しているが、一部の分子は基板にトラップされたり、速度を変化させながら流動していた。高分子の表面現象は現在も不明な点が多い、分子鎖の運動の直接観察が可能になったことで今後分子レベルの理解が深まるものと期待される。

#### <引用文献>

- (1) Xu, H.; Shirvanyants, D.; Beers, K.; Matyjaszewski, K.; Rubinstein, M.; Sheiko, S. S. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 206103.
- (2) Sugihara, K.; Kumaki, J. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 6561-6568.
- (3) Watanabe, Y.; Ichinohe, H.; Kumaki, J. *Langmuir* **2020**, *36*, 12327-12335.
- (4) Valignat, M. P.; Oshanin, G.; Villette, S.; Cazabat, A. M.; Moreau, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *15*, 5377-5380.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ono Yuki, Kumaki Jiro	4. 巻 51
2. 論文標題 In Situ Real-Time Observation of Polymer Folded-Chain Crystallization by Atomic Force Microscopy at the Molecular Level	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7629 ~ 7636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b01428	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujita Ryo, Furudate Kenshiro, Kumaki Jiro	4. 巻 168
2. 論文標題 Atomic force microscopy of single polymer chains on a substrate at temperatures above the bulk glass transition temperatures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 21 ~ 28
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2019.02.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryota Umetsu, Jiro Kumaki	4. 巻 52
2. 論文標題 Fabrication of a Polymer Molecularly Flat Substrate by Thermal Nanoimprinting and AFM Observation of Polymer Chains Deposited on It	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6555-6565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Kenji, Kumaki Jiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Extended-chain crystallization and stereocomplex formation of polylactides in a Langmuir monolayer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 601 ~ 613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-0312-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwashima Kenta, Yamamoto Takuya, Tezuka Yasuyuki, Kumaki Jiro	4. 巻 36
2. 論文標題 Self-Assembly of Linear and Cyclic Polylactide Stereoblock Copolymers with a Parallel and Antiparallel Chain Arrangement Distinguishing Their Directions on a Water Surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6216 ~ 6221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00769	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sasahara Yuki, Miyake Yuya, Kumaki Jiro	4. 巻 36
2. 論文標題 Preparation of a Si(111) Atomically Flat Substrate via Wet Etching and Evaluation as an AFM Substrate for Observations of Isolated Chains, Crystals, and Crystallization of Isotactic Poly(methyl methacrylate) at the Molecular Level	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 7494 ~ 7504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c01098	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Yasuhiro, Ichinohe Hayato, Kumaki Jiro	4. 巻 36
2. 論文標題 In situ AFM Observation of the Movements of Isolated Isotactic Poly(methyl methacrylate) Chains in a Precursor Film of an Oligo(methyl methacrylate) Droplet Spreading on Mica	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 12327 ~ 12335
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c02299	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ono Yuki, Kumaki Jiro	4. 巻 222
2. 論文標題 In Situ AFM Observation of Folded Chain Crystallization of a Low Molecular Weight Isotactic Poly(methyl methacrylate) in a Langmuir Monolayer at the Molecular Level	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 2000372 ~ 2000372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202000372	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Umetsu Ryota, Kumaki Jiro	4. 巻 53
2. 論文標題 Thermal Stability of a Molecularly Stepped PMMA Substrate Prepared by Thermal Nanoimprinting and Isolated PMMA Chains Deposited on It Evaluated by High-Temperature Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 高分子鎖構造の原子間力顕微鏡観察
3. 学会等名 高分子学会関東高分子若手研究会2018春の講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 高分子鎖構造の原子間力顕微鏡観察
3. 学会等名 高分子学会東北支部夏季ゼミ (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yasuhiro Watanabe, Jiro Kumaki
2. 発表標題 In Situ AFM Observation of Isolated Single Chains Solubilized in a Spreading Polymer Blend Melt
3. 学会等名 The First International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (IPOMY) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Yasuhiro Watanabe, Jiro Kumaki
2. 発表標題 AFM Observation of the Movements of Single Linear Chains in a Precursor Film of a Spreading Polymer Blend Melt
3. 学会等名 American Physical Society March Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 高分子鎖構造の原子間力顕微鏡観察
3. 学会等名 東北大学多元物質科学研究所講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊康宏、熊木治郎
2. 発表標題 基板上に展開するブレンド融液中の高分子孤立鎖のin situ AFM観察
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 高分子構造の分子鎖レベル高分解能AFM観察
3. 学会等名 高分子材料のレオロジーの基礎と分子構造の分析・評価、ブルカージャパン(株)講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 スピン塗布膜での高分子1本の形態と動きの観察
3. 学会等名 第3回極限ナノ造形・構造物性研究会・公開講演会(応用物理学会)(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊木治郎
2. 発表標題 AFM Observation of Polymers at the Molecular Level
3. 学会等名 高分子コロキウム、2019年度化学系学協会東北大会(招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 熊木治郎、青木百合子、青島真人、赤木和夫、秋吉一成他	4. 発行年 2020年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 496
3. 書名 基礎高分子科学 第2版	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>1. ホームページ 山形大学 熊木研究室 <a href="http://kumaki-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html">http://kumaki-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html</a> 山形大学教員情報 <a href="http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000173_ja.html">http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000173_ja.html</a> 山形大学 熊木研究室</p> <p>2. アウトリーチ活動 (1) 出前授業(参加者: 9名), 岩手県立水沢高等学校、2018年6月12日. (2) 米沢興譲館高校 スーパーサイエンススクール事業イノベーター育成塾 研究指導、2年本間峻太郎、Observation of Isolated Polymer Chains by Atomic Force Microscopy (研究及び英語発表指導)、2019年9-12月. (3) 出前授業(Zoom)(参加者: 25名)、宮城県立泉館山高等学校、2020年10月3日.</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------