

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03598

研究課題名(和文) クローン・プラズマCVD法による新世代ナノカーボンの創製

研究課題名(英文) Creation of New-Generation Nanocarbons Using Plasma CVD

研究代表者

畠山 力三 (Hatakeyama, Rikizo)

東北大学・未来科学技術共同研究センター・名誉教授

研究者番号：00108474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)： 積年の課題である単層カーボンナノチューブ(SWNT)の完全構造制御の実現に期待される触媒を使わないクローン成長法に関して、原型小分子として短片化SWNTを用いた実験により、熱化学気相堆積(TCVD)に比べてプラズマ化学気相堆積(PECVD)が極めて有効であることを初めて明らかにした。次に、原型小分子としてSWNTの極限短駆であるカーボンナノリング(CNR)を用いてクローン成長実験を行った結果、PECVDの場合のみにSWNTへ成長することが判明した。さらに、PECVDパラメータ制御により、3次元集積化の配置基本単位となる「クローン成長SWNT/グラフェン」ハイブリッド創製の実現性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

0次元から3次元に亘るナノスケールの各種炭素同素体(ナノカーボン)は各々に優れた諸特性を有するが、これらの混成シナジー特性を活用すべく階層システムの構築が期待されている。ここで第一に重要となるのが、その発見当初からの永続的課題である1次元のSWNTの精密構造制御成長法の確立であるので、原型小分子として短片化SWNT及びCNRを用いてTCVDとPECVD法による比較研究を先ず行った。その結果、SWNTのクローン成長へのPECVDの圧倒的優位性を発見し、さらに発展的に1次元SWNT/2次元グラフェンのハイブリッド形成による3次元集積化の実現性を見出したことは、学術的・産業応用上大きな意義がある。

研究成果の概要(英文)： The perfectly structure-controlled growth of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) has been a long-standing challenge in the field concerned, where the concept of cloning without using metal catalysts is expected to be a key method for its realization. Here the experiment using shortly-segmented SWNTs as a molecular seed for the first time clarifies that plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) is much more effective compared with thermal chemical vapour deposition (TCVD) in the cloning growth. Then according to another experiment using carbon nanorings (CNRs), which can be viewed as sidewall segments of SWNTs without caps, the growth into SWNTs turns out to occur only in the case of PECVD.

Furthermore, it is found that a hybrid material consisting of cloned SWNTs and graphene, which yields a fundamental unit of spatial disposition in the three-dimensional integration, can be created by controlling PECVD-parameters.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：クローン・プラズマCVD ナノカーボンハイブリッド カーボンナノチューブ グラフェン 原子内包フラーレン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 堅固な C-C 結合の下に 0 次元(フラーレン)から 3 次元(ナノダイヤモンド)に亘る整然とした構造を有するナノスケールの炭素同素体は、各々に優れた機械、電子、光、磁気、熱、生体等の特性を発現することから、未来科学技術開発に有用な材料として期待されている。とりわけ、1 次元の単層カーボンナノチューブ(SWNT)はその側壁構造に応じて、Si を凌駕する高いキャリア移動度を持つ半導体と金属特性を示し、また 2 次元のグラフェンは最も高い電気伝導度、熱伝導度及び光透過度を持つ半金属特性を示すことが実証され、様々な分野への応用研究が極めて活発に展開されている。ここで、当該研究潮流の最先端には、1 次元の SWNT と 2 次元のグラフェンの卓越した混成シナジー特性を活用すべく階層システムの構築が予想される。

(2) しかしながら、このハイブリッド形成による  $3(=1+2)$ 次元集積化には、より高度な多くの制御技術の開発が要求される。最も基本的な課題としては第一に、金属・半導体詳細特性に関わるバンドギャップに直結する、チューブの巻き方で決まる側壁構造 [カイラリティと呼び、ベクトル( $n, m$ )で表示]が制御された単一カイラリティ SWNT を、従来の典型的手法で用いられてきた不純物となる金属触媒を使わずに、如何にして合成するかである。これは完全構造制御 SWNT の成長・合成というナノカーボン分野での永続・挑戦的課題となっていて、高温プロセスを伴う TCVD 法に代わる低温プロセスが可能な PECVD 法の適用が囑望されている。

### 2. 研究の目的

(1) 最終目標は未来科学技術応用を意図した、SWNTs/グラフェン/SWNTs/グラフェン・・・から成る 3 次元集積化周期階層システムの構築である。ここにおいて、本申請期間内研究の目的の第一は、ナノカーボン成長・合成におけるプラズマ特有の超精密構造制御技術として、TCVD に対する PECVD 法の SWNT クローン成長における優位性を実証することである。

(2) 続いて第二には、このクローン・PECVD を駆使することによって、平面グラフェンと共有結合した単一電気特性を有する SWNT を垂直配向成長させ、周期階層システムの配置基本単位となるハイブリッドを創製することである。

### 3. 研究の方法

(1) 中央付近が電気炉で囲まれた円筒型石英放電管から成り、グリッド電極を介して低電子温度 ( $\sim 0.2$  eV)、低密度 ( $10^8 \sim 10^9$  cm<sup>-3</sup>) プラズマの拡散領域を有する高周波(出力:  $P_{RF}$ )放電 PECVD 装置を製作した。炭素源であるアルコール( $C_2H_5OH$ )に加えて Ar( $H_2/3\%$ 、以下 Ar と記述)、または多量の  $H_2$  を、さらに水バブラーから  $H_2O$  蒸気も混入する場合の比較実験を行うことができる。ここで、 $P_{RF} = 0$  にすると TCVD の実験にも切り替えることができる(図 1)。

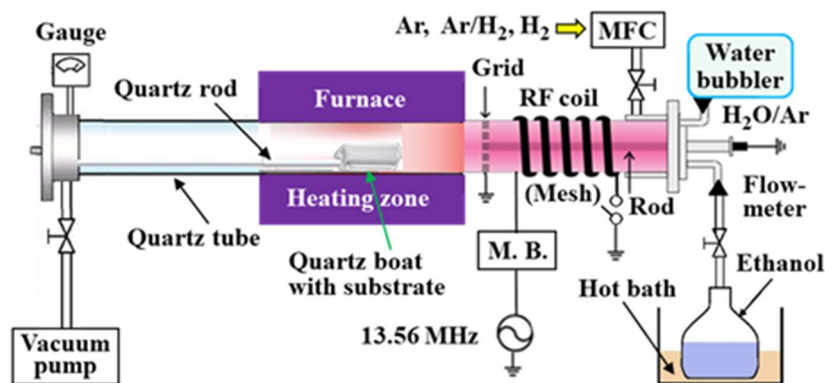


図 1: アルコールプラズマ CVD 実験装置の概略。

(2) 原型小分子としての短片化されたアーク放電合成 SWNTs(半導体: 2/3、金属: 1/3)または SWNT の極限に短い部分構造を持つカーボンナノベルト(コロナ禍で入手不可)の代替としての CNR の溶媒分散液(SWNTs: DMF、CNR: トルエン)をシリコン、石英、サファイア基板上に、マイクロピペット、エアブラシ、スピナーにより滴下・散布・塗布した後に、電気炉内に設置した。15 分間の PECVD 及び TCVD 処理後の基板サンプルは、原子間力(AFM)、走査型(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、ラマン散乱分光法により解析した。

(3) 短片化 SWNTs 散布基板を用いる場合には CVD プロセス前の処理手法が重要であることが分かったので、「(A)大気中加熱」(420 /20 min)、これに続いて超純水を満たしたポート内

で(420 /5 min)加熱する「(B)大気中水滴加熱重畳」の A、B 2 つの前処理を施して比較した。理由はクローン成長には先ず SWNT の端を開くことが重要であること、次に六員環構造を生じる有機化学反応(ディールス・アルダー反応: [4+2]環化付加反応)を促進する必要があるからである。すなわち、SWNT 端の官能基を活性化して入来炭素原子を組み入れるためには、欠陥性炭素環の除去と高反応性水素終端 SP<sup>2</sup> 炭素端の露出化が効果的であり、それには酸素と水素の役割が鍵となるものと考えられるからである。また、高いディールス・アルダー反応速度を供する Li<sup>+</sup>内包フラーレン(Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>)を添加するオールカーボンプロセスも考慮している。

#### 4. 研究成果

(1) 原型小分子として” 短片化 SWNTs ”を用いた場合: 以下、AFM 像(典型例: 図 2)よりカウントした SWNTs の長さ-本数分布図を用いて、本数のピークを与える長さが 0.3 μm 以上限は 1.8 μm 程度の長さ分布を有する元の(Pristine) SWNTs [ 図 3(a) ] に対して、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 気圧 (1.3~6.7)x10<sup>3</sup> Pa 下の CVD 後の分布の違いに注目する。前処理(A)大気中加熱 /Ar を 1.3x10<sup>3</sup> Pa 混合した雰囲気中: 電炉温度 (= 基板温度) 900 の TCVD 後には、0.3 μm ピークは変わらないが、1.8 μm 以上が少し現れ上限は 3 μm 程度に達した。これに対してより低温の 700 のプロセスにも拘わらず、PECVD においては本数ピークの長さが 1.2 μm へと増加すると共に、4 μm 以上の長い SWNTs が出現した。

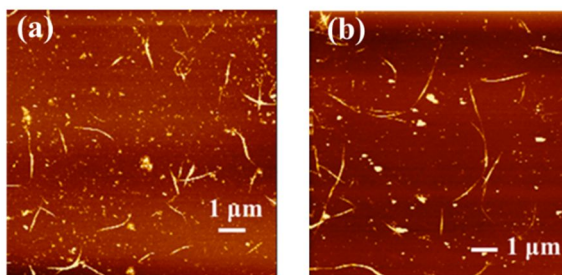


図 2: PECVD 前(a)後(b)の AFM 像の例。

前処理(A)大気中加熱/H<sub>2</sub> を (1.6~8.5)x10<sup>2</sup> Pa 混合した雰囲気中: 900 の TCVD 後には、の TCVD 結果に比べて 1~2 μm の本数が増加した。これに対して、700 /PECVD は 2 μm 以上が目立つようになり最大 6 μm に達している [ 図 3(b),(c) ]。

前処理(B)大気中水滴加熱/ Ar を 1.3x10<sup>3</sup> Pa 混合した雰囲気中: 900 /TCVD 後の本数分布状況は の結果と大きな違いはないが、700 /PECVD では 1.3~3.0 μm の本数が非常に多くなり、かつ 4.0~10 μm の SWNTs も見られるようになった [ 図 4(a),(b) ]。

前処理(B)大気中水滴加熱/ H<sub>2</sub> を (1.6~8.5)x10<sup>2</sup> Pa 混合した雰囲気中: 900 /TCVD では の結果と大差はないが、700 /PECVD では 1 μm 未満の本数が大きく減少し、代わりに 1~10 μm の長い SWSNTs の本数の比率が最も大きくなった [ 図 4(c) ]。

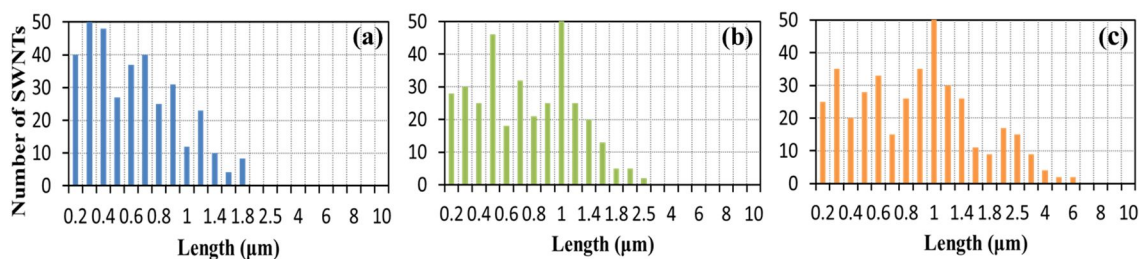


図 3: SWNTs の長さ-本数分布(A): (a) Pristine, (b) TCVD(900 /H<sub>2</sub>), (c) PECVD(700 /H<sub>2</sub>)。

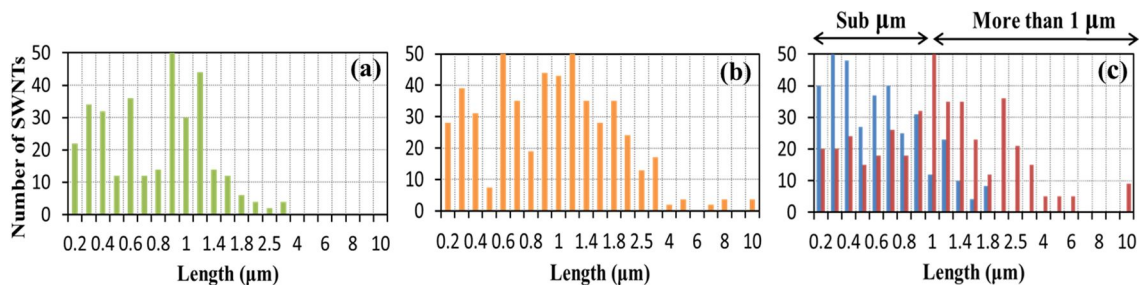


図 4: SWNTs の長さ-本数分布(B): (a) TCVD(900 /Ar) 、(b) PECVD(700 /Ar) 、(c) PECVD(700 /H<sub>2</sub>)。 (c) の青色群は比較のために Pristine の図 3(a)を再掲している。

以上①~④の CVD プロセスにおける SWNT 本数分布の結果について、1 μm 未満の本数に対する 1 μm 以上の本数の比率として整理プロットしたのが図 5 である。これより、“大気中水滴(H<sub>2</sub>O)加熱の前処理”と“多量の H<sub>2</sub> 導入”の相乗効果が SWNT クローン成長に顕著に寄与していることが分かる。また、低温での PECVD プロセス前後でその比率が 7 倍に増大している、より高い温度での TCVD の 2 倍を凌駕しており、クローン成長における PECVD の圧倒

的優位性が示されている。クローン成長の端緒となる炭素の酸化(燃焼)による五員環を含む SWNT の端を開くには、単なる大気中加熱より同 H<sub>2</sub>O 加熱の方が有効であることは理解に難くない。また、CVD プロセス中にクローン成長に必須の六員環構造を生じる有機化学反応を促進させるためには、欠陥性炭素環を除去しかつ高反応性水素終端 SP<sup>2</sup> 炭素端を露出化させなければならない。それには多量の H<sub>2</sub> 導入が効果的であることは周知の事実であるが、PECVD の場合のみに限って“大気中 H<sub>2</sub>O 加熱の前処理”と“多量の H<sub>2</sub> 導入”の相乗効果が大きく作用することについてはその機構は現在不明である。一つ考えられるのは、前処理後にも SWNTs 側壁等に残留していた水蒸気が 900 °C /TCVD 中で熱解離されることは有り得ないので(直接熱分解には数千度の高温を要する) PECVD におけるプラズ

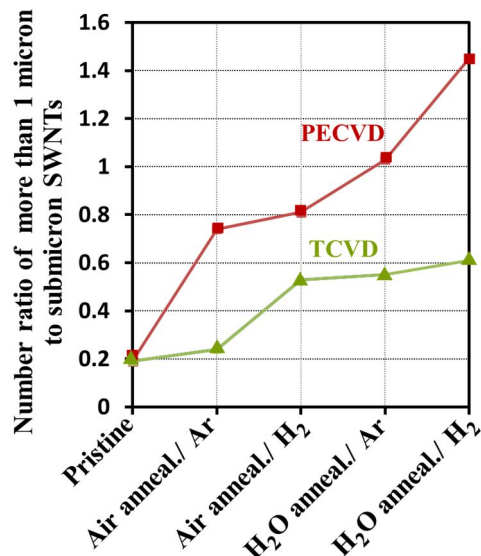


図 5: 1 μm 未満の本数に対する 1 μm 以上の本数の比率の変化。

中の電子により解離されて多量に発生した H と O を含む活性種やイオンが寄与している可能性である。

一方、これまで述べた PECVD に因る SWNTs の平均的長大化の増強に加えて、数 10 μm 以上 100 μm に亘る極

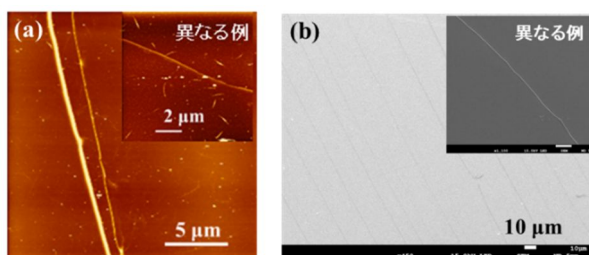


図 6: 極端長大化現象: (a)AFM、(b)SEM 像。

端に長い SWNTs が観測される場合がある〔図 6〕。しかし、その構造や発生する条件等が現在不明であり、今後の課題となっている。

(2) 原型小分子として“カーボンナノリング(CNR)”を用いた場合: カーボンナノベルト(CNB)とカーボンナノリング(CNR)は SWNT を極限に短くした端キャップの無い構造を有するので〔図 7〕、クローン成長を探究するのに格好な原型小分子といえる。ベルト構造の CNB(直径 0.83 nm)はリング構造の CNR に比べて熱的により高い安定性が期待されるが、コロナ禍の影響で工場稼働・製造中止となった。そこでその代替として、入手可能な(n, n)アームチェア型 SWNT の単一構造単位と見なせる CNR を用いる実験を行った。CNR、すなわちシクロパラフェニレン(CPP)は構成される六員環の個数に応じて、[5]CPP(直径 0.6 nm)から[16]CPP(直径 2.2 nm)まで有機合成されており、ここでは C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH が(1.3~6.1) x10<sup>2</sup> Pa、H<sub>2</sub> が(0.8~1.6)x10<sup>2</sup> Pa の気圧下で、[6]CPP(直径 0.8 nm)と[12]CPP(直径 1.7 nm)を用いた CVD 結果について以下に述べる。

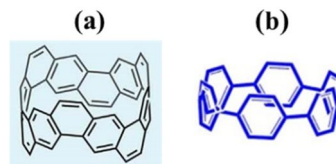


図 7: CNB(a)と CNR(b)。

[12]CPP の場合: 元になる当 CNR のラマン散乱分光分析の結果は、文献値の 150-1800 cm<sup>-3</sup> 領域のスペクトルと一致した。しかし、[12]CPP の直径に等しい直径を持つ SWNT を同定するには、ラマンスペクトルのラジアルブリ ジングモード(RBM)を観測するのが第一であるが、その周波数範囲である 100-150 cm<sup>-3</sup>における信頼できる[12]CPP の文献値は現在定かではない。今回実際に測定した元になる[12]CPP のその領域のスペクトルでは、132 cm<sup>-1</sup>にピークが存在した〔図 8(a)〕。これに 350 °C /TCVD を施すと元の CPP スペクトルと変わらなかったが、500 °C /TCVD ではそのピークも消失し〔図 8(b)〕、CPP の熱分解に終わった。一方、PECVD においては、より低密度(~10<sup>8</sup> cm<sup>-3</sup>)のプラズマが基板に流入する条件で 350 °C のプロセスの場合に、141 cm<sup>-1</sup>に新しいスペクトルピークが観測された〔図 8(c)〕。

[6]CPP の場合: 元になるラマン散乱分光分析の結果は上記[12]CPP と同様に、文献値の 150-1800 cm<sup>-3</sup>におけるスペクトルと一致した。[6]CPP の直径に等しい直径を持つ SWNT のラマンスペクトル上 RBM は、300 cm<sup>-1</sup>前後に存在するのでその周波数領域を注意深く観測した。元の CPP では 322 cm<sup>-1</sup>が出現している〔図 9(a)〕、350 °C /TCVD ではこれと変わらなかったが、500 °C /TCVD ではそのピークが消失し、[12]CPP と同様に CPP の熱分解に終わった。しかし、比較的高い密度(~10<sup>9</sup> cm<sup>-3</sup>)のプラズマ流束下での 350 °C /PECVD の場合には元の 322 cm<sup>-1</sup>が消失し、代わりに 289 cm<sup>-1</sup>に新しいスペクトルピークが現れた〔図 9(b)〕。

CPPs のラマン分光分析結果のまとめ: 孤立した SWNTs の直径(d)とそのラマンスペクトル上 RBM のピーク周波数(ω<sub>RBM</sub>)には、 $d = 248 \text{ cm}^{-1} / \omega_{\text{RBM}}$ の関係があるので、各 CPPs の直径と d の値をプロットして比較した〔図(10)、青色: CPPs、赤色: ラマンピーク値より算出〕。

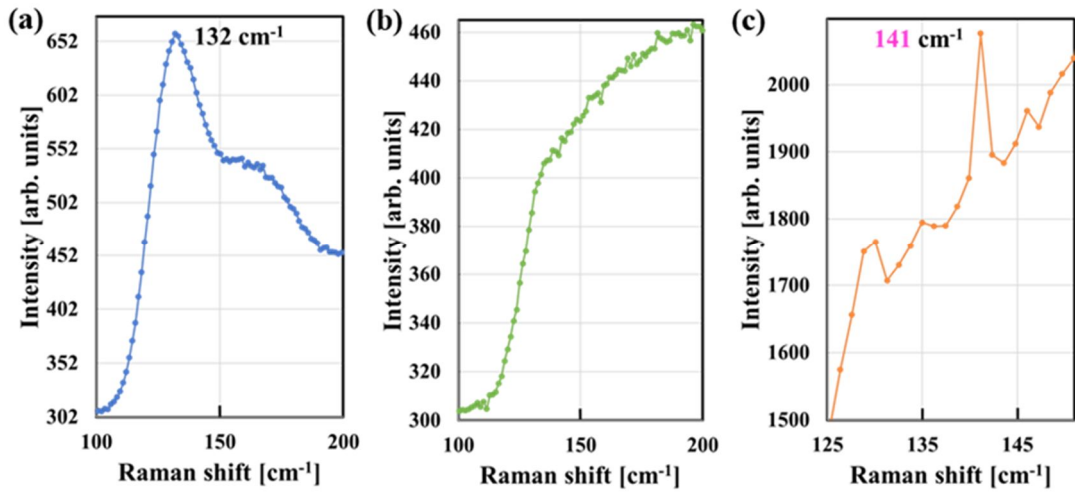


図 8 : [12]CPP のラマンスペクトル : (a) Pristine、(b) TCVD(500 )、(c) PECVD(350 )。

その結果、観測された RBM のスペクトルピーク値が与える直径が[6]及び[12]CPPs の直径にほぼ等しいことが判明し、PECVD による CNR の SWNT へのクローン成長の可能性が示された。PECVD 後のサンプルの AFM、TEM 観察等による構造詳細の解明が今後の課題である。

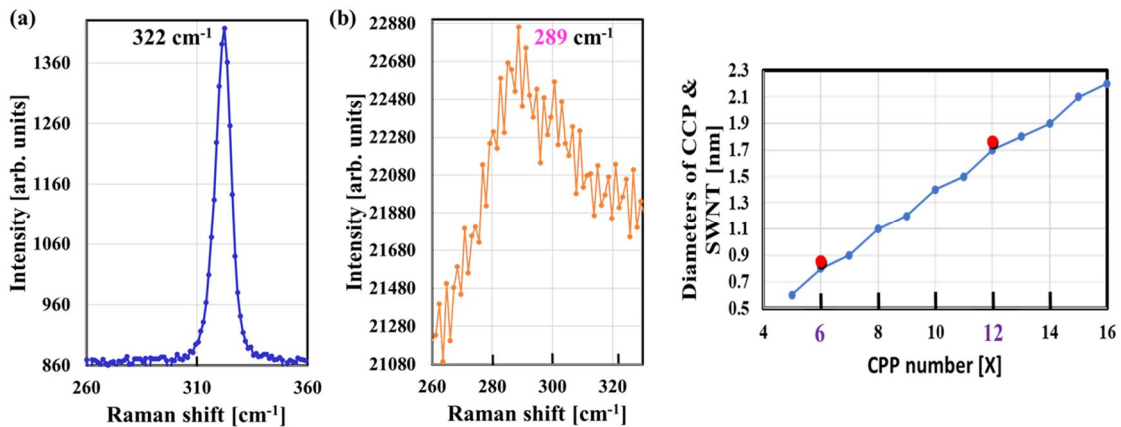


図 9 : [6]CPP のラマンスペクトル : (a) Pristine、(b) PECVD(350 )。 図 10 : SWNT の直径。

(3) SWNTs/グラフェン ハイブリッドの創製に向けて：最初の(1) ” 短片化 SWNTs ” を用いた実験において、PECVD による SWNT クローン成長プロセス途中で、プラズマ密度 ( $10^8 \rightarrow 10^9 \text{ cm}^{-3}$  以上)と基板温度 ( $700 \rightarrow 1000$  ) を上昇すると、突如に黒い煤状薄膜が形成された。その AFM 像には長大化した SWNTs が薄膜中に散在し〔 図 11(a) 〕、ラマンスペクトルにはグラフェンの存在を示す G-band と 2D-band が明瞭に現れ〔 図 11(b) 〕 ” クローン成長 SWNTs/グラフェン ” ハイブリッド創製を示す結果が得られた。今後はプラズマ時間制御によるグラフェン層間距離制御に基づく、カーボンナノベルト(CNB)からのクローン成長による「強結合グラフェン/垂直配向単一カイラリティ SWNT」ハイブリッド創製を目指す〔 図 11(c) 〕。

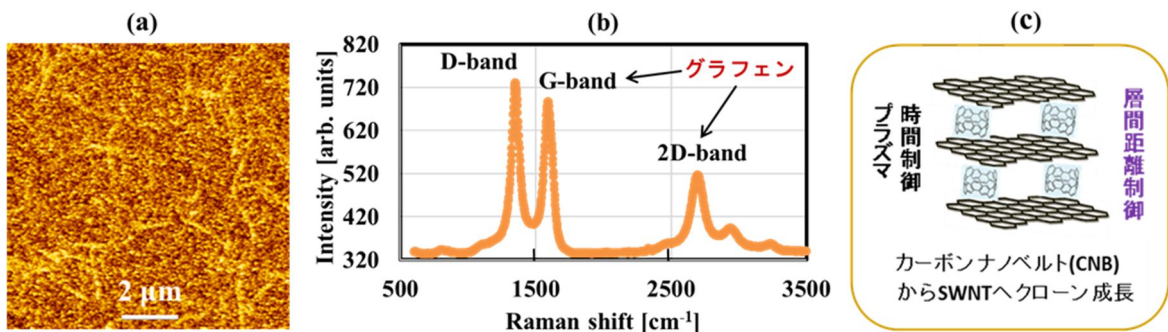


図 11 : SWNTs/グラフェンハイブリッドの(a)AFM 像、(b)ラマンスペクトル、(c)目指す構造。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S. Tainaka, T. Ujihira, M. Kubo, M. Kida, D. Shimoyama, S. Muramatsu, M. Abe, T. Haino, T. Ebata, F. Misaizu, K. Ohshimo, Y. Inokuchi	4. 巻 124
2. 論文標題 Conformation of K+(Crown Ether) Complexes Revealed by Ion Mobility-Mass Spectrometry and Ultraviolet Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. A	6. 最初と最後の頁 9980, 9990
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c09068	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 H. Suzuki, M. Ishida, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, K. Eunsang, Y. Miyazaki, M. Nakano	4. 巻 21
2. 論文標題 Thermodynamic Properties and Molecular Dynamics of [Li + @C 60 ](PF 6 -) Associated with Structural Phase Transitions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 16147, 16153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP02849H	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 R. Moriyama, J. W. J. Wu, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu	4. 巻 122
2. 論文標題 Small Carbon Nano-Onions: An Ion Mobility Mass Spectrometric Study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 5195, 5200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b00597	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 Y. Yamada, A. V. Kuklin, S. Sato, F. Esaka, N. Sumi, C. Zhang, M. Sasakia, E. Kwon, Y. Kasama, P. V. Avramov, S. Sakai	4. 巻 133
2. 論文標題 Electronic Structure of Li+@C60: Photoelectron Spectroscopy of the Li+@C60[PF6-] Salt and STM of the Single Li+@C60 Molecules on Cu(111)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 23, 30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2018.02.106	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 該当する

1. 著者名 K. Ohno, A. Manjanath, Y. Kawazoe, R. Hatakeyama, F. Misaizu, E. Kwon, H. Fukumura, H. Ogasawara, Y. Yamada, C. Zhang, N. Sumi, T. Kamigaki, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, Y. Kasama	4. 巻 10
2. 論文標題 Extensive First-Principles Molecular Dynamics Study on Li Encapsulation into C60 and Its Experimental Confirmation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 1825, 1836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7nr07237f	査読の有無 無
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16件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 E. Kwon, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, R. Hatakeyama, K. Kawachi, Y. Kasama
2. 発表標題 Crystal Structure and Application of Lithium-Cation Endohedral [C60] Fullerene
3. 学会等名 Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS) 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 實方 真臣, 中込 雄基, 平山 睦大, 渡部 達也, 西田 寛, 西宮 信夫, 戸名 正英, 平田 直之, 山本 宏晃, 塚本 恵三, 大下 慶次郎, 美齊津 文典
2. 発表標題 高出力パルスマグネトロンスパッタリングにおけるリフレクトロン型飛行時間質量分析計を用いたプラズマ診断法の開発
3. 学会等名 第68回質量分析総合討論会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 E. Kwon, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, R. Hatakeyama, K. Kawachi, Y. Kasama
2. 発表標題 Structure and Applications of Lithium-Cation Endohedral [C60] Fullerene.
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 E. Kwon, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, R. Hatakeyama, K. Kawachi, Y. Kasama
2. 発表標題 Crystal Structure and Energy Storage Characteristics of Lithium-Cation Endohedral [C60] Fullerene
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Yangon 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠山力三
2. 発表標題 ナノアーキテクチャ視座プラズマ材料科学の基礎
3. 学会等名 (独) 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会 プラズマ材料科学基礎講座(第13回)(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 O. Murakami, K. Minemura, T. Hirata, R. Hatakeyama, M. Kyoso
2. 発表標題 An Implantable Photovoltaic Device using Single-Walled Carbon Nanotubes and Performance Evaluation in vivo
3. 学会等名 40th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	權 垠相 (Kwon Eunsang) (10360538)	東北大学・理学研究科・准教授  (11301)	



6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	美齊津 文典  (Misaizu Fuminori)  (20219611)	東北大学・理学研究科・教授     (11301)	

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