

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560623

研究課題名(和文) シリコン・チタン窒化物及び酸化物の不定比物性と機能化に関する研究

研究課題名(英文) Study on properties and functionalization of nonstoichiometric silicon-titanium nitride and oxide

研究代表者

粕壁 善隆 (KASUKABE YOSHITAKA)

東北大学・国際交流センター・教授

研究者番号：30194749

研究成果の概要(和文)：Ti 薄膜中への 62keV の窒素イオン(N_2^+)の注入による窒化チタン(TiN_x)膜の成長過程を原子レベルで明らかにするため、加熱や窒化による Ti 薄膜中の水素あるいは窒素組成の変化およびその電子構造の変化を電子エネルギー損失分光法の可能なその場観察透過電子顕微鏡により研究した。Ti 副格子と配位子である N 原子との結合相互作用を考慮することにより次のことを明らかにした。すなわち hcp-Ti への窒素注入により、hcp-Ti の原子配列の一部を引き継いで fcc-Ti の副格子がエピタキシャル成長し、fcc-Ti の副格子の八面体位置に窒素を吸蔵することで、 TiN_x がエピタキシャル成長する。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify atomistic growth processes of TiN_x films due to the implantation of nitrogen ions (N_2^+) with 62keV into Ti films, changes of the concentration of H and/or N atoms in Ti films, and of the crystallographic and electronic structures of the films by heating and by nitriding have been investigated by in-situ transmission electron microscope (TEM) equipped with electron energy loss spectroscopy (EELS), with the aid of molecular orbital calculations. By taking into account the bonding interaction of Ti sublattices with ligand N atoms, it is clarified that the TiN_x is epitaxially formed by the N-implantation into the hcp-Ti, through the epitaxial transformation of the hcp-Ti to fcc-Ti sublattice, partially inheriting the atomic arrangement of the hcp-Ti, and accompanying the occupation of O-sites of the transformed fcc-Ti by N atoms.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：不定比化合物、窒化物、機能性材料、イオン注入、その場観察、透過電子顕微鏡、電子エネルギー損失分光、分子軌道計算

1. 研究開始当初の背景

シリコン・チタン窒化物は、次世代電子デバイスの高誘電薄膜材料の重要な素材として注目されている。非晶質 Si_3N_4 はバンドギャップが大きいことから CMOS 型トランジスタやフラッシュメモリーへ、六方晶の Si_3N_4 は軽量かつ高温でも高強度を保つことから発電用のエンジン部品、摺動材等への応用に向けた研究が盛んに行われている。さらに、ダイヤモンド以上の高度が期待される $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 系の界面の原子レベルでの構造の違い、配向の相違により、その超高度の発現に影響があることが明らかとなり界面の原子構造・配向の重要性が指摘されている。最近、立方晶スピネル型 Si_3N_4 がドイツの Zerr 等によりはじめて高温高压下（2000K を越える温度、15 GPa）で合成され、4eV 程度のバンドギャップを持つ直接遷移型の新しい半導体となることが理論的に予想され注目を集めている。また、立方晶スピネル型不定比化合物 $\text{Si}_{3-x}\text{Ti}_x\text{N}_{4-y}$ 薄膜は Si, Ti, N の組成比によりバンドギャップの制御が可能な半導体となることが米国の Ching 等により理論的に予想され、その合成が実験的に望まれている。そこで、結晶性の良い $\text{Si}_{3-x}\text{Ti}_x\text{N}_{4-y}$ 薄膜の合成法が確立されれば、青色発光ダイオードとしての応用も期待される。しかし、このように注目されているシリコン・チタン窒化物でもその形成機構が十分に解明されていないため結晶性のよい $\text{Si}_{3-x}\text{Ti}_x\text{N}_{4-y}$ 薄膜の合成には至っていないのが国内外の現状であり、上述の特性を十分にいかした材料開発には至っていない。

2. 研究の目的

YAG レーザービームを照射しながらシリコンおよびチタン薄膜表面に窒素ガス・アンモニアガスによる熱窒化法および窒素イオン注入法により窒化物薄膜が形成される過程を反射高速電子回折法及び電子分光法でその場観察し、窒素濃度の増加に伴う化合物形成過程及びその結合状態の変化を、ガス圧、試料温度などの形成条件との関係において明らかにする。チタン酸化物についても同様の実験を行う。この実験では、イオン注入された領域は局部的に高温高压の状態になるので、高温高压下でシリコンおよびチタン窒化物および酸化物が形成される過程で起こる結合状態の動的変化に関する知見が得られる。これらの知見から、電気的特性や硬度な

どの物性の制御に関する情報を得て立方晶スピネル型構造を含めたシリコンおよびチタンの窒化物および酸化物の不定比物性と高機能化に関する有用な指針を得る。

3. 研究の方法

(1) 超高真空中（ $\sim 4 \times 10^{-9}$ Torr）で加熱清浄化した室温の NaCl (001) 面上に、RHEED でその場観察しながら電子線加熱蒸着法により Ti 薄膜を作製する。作製した膜厚 100nm の Ti 薄膜に室温及び 350°C で 62keV の N_2^+ イオンを注入した際の膜の結晶構造の変化を TEM でその場観察し、蒸着 Ti 薄膜の原子配列をうまく継承する変態に伴って TiN_y が形成される過程を明らかにする。

(2) 上記(1)の Ti 薄膜の窒化素過程における電子状態変化を EELS でその場観察・評価する。特に、窒素イオンの注入とともにプラズモンを励起することによる損失ピークの化学シフトに着目する。さらに、内殻の電子の励起による損失ピーク、特に N の K および Ti の $L_{2,3}$ ピークの窒素注入量による変化に注意を払う。

(3) 上記(1)–(2)の電子状態（結合状態）の変化の観察結果および分子軌道計算結果に基づき、窒化チタンの形成機構及び物性発現機構等についての知見を得る。

4. 研究成果

(1) TEM 観察・評価

図 1 は (a) 室温で蒸着されたままの Ti 薄膜と (b) 350°C まで加熱された Ti 薄膜からの典型的な電子回折図形を示す。図 1(a) を解析すると、室温で蒸着した Ti 薄膜には (03·5) および $(\bar{2}1\cdot0)$ 配向の hcp-Ti (格子定数: $a=0.296$ nm, $c=0.471$ nm) と (110) 配向の CaF_2 型 TiH_x ($x \cong 1.5$; 格子定数: $a=0.441$ nm) が成長

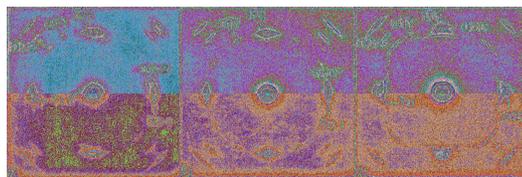


図 1. Ti 薄膜の電子回折図形。(a) 室温で蒸着、(b) 350°C に加熱、(c) 350°C で窒素注入

していることが分る。 TiH_x の水素の起源は NaCl 内部にある。Hcp-Ti と基板との配向関係は (03·5) 配向 hcp-Ti : (03·5)Ti // (001) NaCl と $[\bar{2}\bar{1}\cdot0]$ Ti // $[\bar{1}\bar{1}0]$ NaCl および $(\bar{2}1\cdot0)$ 配向 hcp-Ti : $(\bar{2}1\cdot0)$ Ti // (001)NaCl と $[00\cdot$

1]Ti//[100]NaClである。(03·5)配向 hcp-Ti は $\bar{1}\bar{1}\cdot\bar{1}$ と $\bar{1}0\cdot\bar{1}$ 反射の起源であり、 $0\bar{1}\cdot\bar{1}$ と $00\cdot2$ 反射は $(\bar{2}1\cdot0)$ 配向 hcp-Ti からのものである。電子回折強度から(03·5)配向 hcp-Ti がきわめて優先的に成長していることが分る。一方、TiH_xと基板との配向関係は(110)配向 TiH_x:(110) TiH_x//(001)NaCl と[001]TiH_x//[110]NaClである。図1(a)の002*と $\bar{1}\bar{1}1$ *反射はTiH_xからのものである。図1(b)に示すように、蒸着 Ti 薄膜を加熱すると、002*と $\bar{1}\bar{1}1$ *反射は徐々に弱くなり、350°Cで完全に消滅し、 $\bar{1}\bar{1}\cdot\bar{1}$ や $0\bar{1}\cdot\bar{1}$ 反射はわずかに強くなる。これらのことから、TiH_xは350°Cで水素を完全に放出し、すべて hcp-Ti に変態することが分る。水素を放出したfcc-Ti(TiH_xの副格子)は不安定となり、(03·5)配向と $(\bar{2}1\cdot0)$ 配向の hcp-Ti 副格子に変態する。350°CのTi膜中では前者が後者に優先して存在する。350°Cの hcp-Ti 薄膜に窒素を注入した結果が図1(c)である。

図1(c)はN/Ti=0.954まで窒素を注入したTi薄膜からの典型的な電子回折図形である。3指数表示の反射はTiN_yからのものである。図1(c)の解析から、350°Cで窒素を注入したTi薄膜には次の2種類の配向のTiN_yが成長していることが分る。すなわち、(001)配向TiN_y:(001)TiN_y//(001)NaCl、[100]TiN_y//[100]NaClおよび(110)配向TiN_y:(110)TiN_y//(001)NaCl、[001]TiN_y//[110]NaClである。(001)および(110)配向TiN_yは、それぞれ020および $\bar{1}\bar{1}1$ 反射をもたらす。窒素注入Ti薄膜(N/Ti=0.954)には、TiN_y(格子定数:a=0.424nm)とわずかな量の hcp-Ti(格子定数:a=0.296nm, c=0.485nm)が共存している。hcp-Ti薄膜の配向関係は蒸着Ti薄膜のもの(図1(a))と同様であった。また、(001)配向TiN_yは(110)配向TiN_yよりも優先的に成長している。

(2)EELS 観察・評価

図2は、室温で蒸着したTi薄膜を過熱したときのEELSスペクトル変化を示す。図2(a)と2(b)はそれぞれ室温でhcp-TiとTiH_xが存在する領域のスペクトルである。Ti 3p-3dで示す約47eVの損失ピークはTi 3p-3dの共鳴光電子放出によるものである。その放出過程では、Ti 3p状態から空のTi 3d状態に励起され、その一つの電子がTi 3p状態に緩和し、Ti 3d状態の別の電子が放出される。図2から分かるように、Ti 3p-3dピークは本実験において温度の上昇にもかかわらずほとんど不変である。このことは温度の変化による内殻準位の変化がほとんどないことを示している。それゆえ、図2(a)と2(b)のプラズモンの励起によるエネルギー損失を調べると、Ti原子と配位子であるH原子間の結合状態および伝導帯、価電子帯の電子密度などについての情報を得ることができる。これら

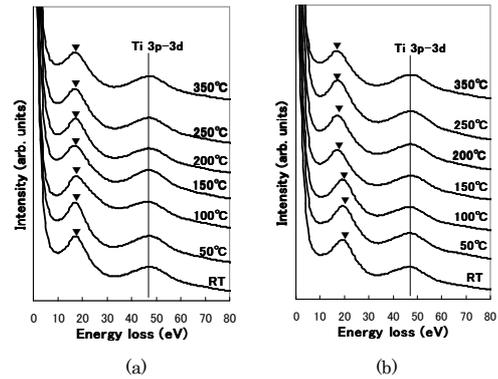


図2. 蒸着 Ti 薄膜を加熱したときの EELS スペクトル変化。(a)hcp-Ti 領域、(b)TiH_x領域

の EELS スペクトルを解析すると、▼で示す約 17.0 eV の損失ピークは hcp-Ti のプラズモン励起によるものと判断される。この約 17.0 eV のエネルギー損失は、Ti の 3d および 4s の電子すべてがプラズモン励起に参与したとして理論的に計算した値、約 17.6 eV とよく一致している。図2(b)のTiH_x領域の室温(RT)において、▼で示す約19.5eVのエネルギー損失ピークはTiの3d-4pとHの1s軌道により作られた結合性軌道からなる価電子帯の電子によるプラズモン励起によるものである。室温(RT)において、hcp-TiよりもTiH_xの方がより高い損失エネルギーを示すことは、水素原子からの電子の供給によりTiの3d-4pとHの1s軌道からなる混成軌道の電子密度の増大を反映したものである。図2(b)において、TiH_x領域の▼で示すプラズモン損失ピークは膜の温度の上昇と共により低エネルギー側にシフトする。一方、図2(a)における hcp-Ti 領域の▼で示すプラズモン損失ピークは膜の温度の上昇にもかかわらず変化しない。これらのことは、膜の温度上昇によりTiH_xから水素が脱離し、Tiの3d-4pとHの1s軌道からなる価電子帯の電子密度が減少したことを示す。従って、100-150°CまでTi薄膜を加熱すると、Tiの3d-4pとHの1s軌道からなる結合状態の電子の反結合状態への励起が誘起されると考えられる。また、加熱によるフォノンの増加も主に結合軌道から反結合性軌道への電子励起を促進すると考えられる。

図3は、室温の hcp-Ti に窒素注入したときの EELS スペクトルの変化を示す。図3(a)から、▼で示すプラズモン励起によるエネルギー損失ピークは窒素の注入量と共に高損失エネルギー側にシフトすることが分る。これは、Ti原子に結合する窒素原子の数が増大し、N 2pとTi 3d-4pの混成された価電子帯の電子密度が窒素の注入量と共に徐々に増加することを示す。図3(a)のN/Ti=0.962についての24.5 eVの損失ピークはTiNについての報告されているエネルギー損失24.9 eVと

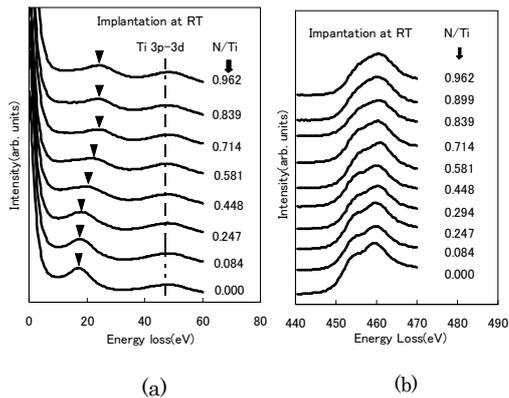


図3. Ti 薄膜に窒素を注入したときのEELSスペクトル変化。(a)プラズモンによるエネルギー損失 (Δ)、(b) Ti 2p ($L_{2,3}$) 電子励起によるエネルギー損失。

良い一致を示している。図3(b)は、EELS スペクトルにおける Ti 2p ($L_{2,3}$) 電子の励起による損失ピークの窒素注入による変化を示す。そのEELSスペクトル中では、Ti 2p ($L_{2,3}$) 電子の2つの損失ピークが通常よりも明確に分離できていない。これは、現在の Ti 薄膜の膜厚が 100nm と透過電子にとっては厚く、多重散乱を高確率で引き起こしてしまうことによる分解能の低下によると考えられる。しかしながら、図3(b)から、Ti 2p ($L_{2,3}$) 電子の励起による2つの損失ピークは、N/Ti 比の増大に伴ってブロードになり、最終的には分離がより不明瞭になることが分る。この変化については、状態密度(DOS)の計算結果を用いて後ほど議論する。

(3) 分子軌道計算による窒化チタンの形成機構及び物性発現機構
窒素注入による Ti 薄膜のエピタキシャル変態過程を伴う窒化プロセスを詳細に明らかにするため、図4(a)に示す Ti_{19} クラスタおよび $Ti_{19}N$ クラスタモデルと図4(b)に示す $Ti_{14}N_{13}$ クラスタモデルについて DV-X α 分子軌道計算法による電子状態評価を行った。図4(a)の白丸 G で示す窒素原子がない Ti_{19} クラスタモデルは hcp-Ti の構造に対応し、その Ti-Ti 原子間距離は 0.29238nm であり、バルクの hcp-Ti のそれに対応している。図4(a)の G で示された位置は、 Ti_{19} クラスタの A から F 原子により作られる八面体の中心 (0-サイト) であり、より低い電子密度 (A の位置の約 1/5000 の電子密度) を持っている。それゆえ 0-サイトは N 原子の電子にとってより小さな反発力しか持っておらず、窒素原子をより容易に受け入れることができる。従って、図4(a)に示すように、G で示された窒素原子は、A から F 原子によって作られた八面体の中心 (0-サイト) を占有し、 $Ti_{19}N$ クラスタが形成される。 $Ti_{19}N$ クラスタの Ti-Ti 原子間距離も 0.29238nm で Ti_{19} クラスタのそれと同じとした。図4(b)に示す $Ti_{14}N_{13}$ クラスタは NaCl 型 TiN のモデルである。たとえ

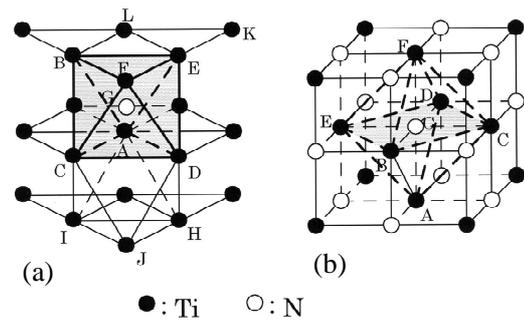


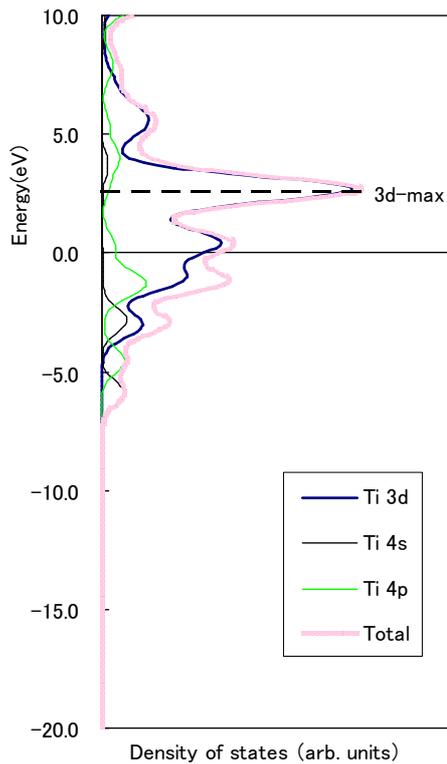
図4. (a) Ti_{19} クラスタおよび $Ti_{19}N$ クラスタモデル。(b) $Ti_{14}N_{13}$ クラスタモデル。黒丸と白丸はそれぞれ Ti 原子と窒素原子を示す。

ば G によって示された窒素原子は fcc-Ti 副格子の A から F 原子によって作られる八面体位置 (0-サイト) を占有している。その Ti-N 原子間距離は 0.21200 nm であり、これはバルクの TiN のそれに対応している。図4(a)に示す Ti_{19} クラスタおよび $Ti_{19}N$ クラスタモデルについて計算されたマリケンの結合重なり密度の値 (以下、OP 値と呼ぶ) が詳細に調べられ、表1に示されている。

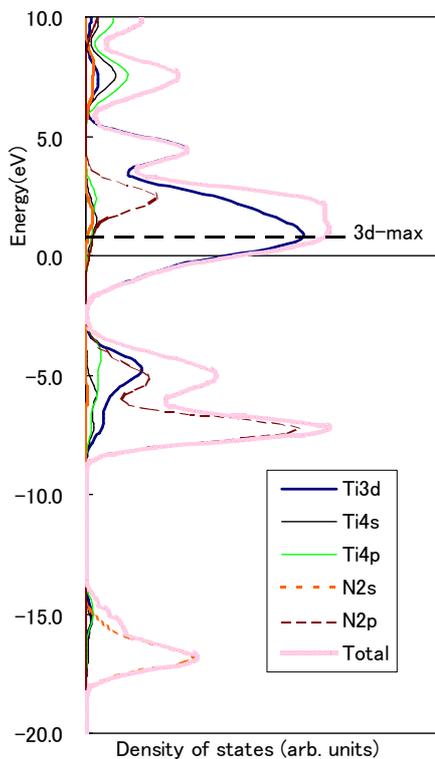
表1. 図4(a)に示された Ti_{19} と $Ti_{19}N$ クラスタモデルについての Ti 原子間の各々の結合結合重なり密度の値(OP 値)

クラスタモデル	A-B, A-C, A-D, A-E 原子間	A-I, A-H 原子間	C-B, D-E 原子間	C-I, D-H 原子間
Ti_{19}	0.231	0.231	0.319	0.319
$Ti_{19}N$	0.135	0.254	0.200	0.348

計算された OP 値は、共有結合の強さを示している。表1から、 Ti_{19} モデルと $Ti_{19}N$ モデルの OP 値を比較すると A-B, A-C, A-D, A-E 原子間の OP 値と A-I, A-H 原子間の OP 値の間の相対的に大きな変化の相違および C-B, D-E 原子間の OP 値と C-I, D-H 原子間の OP 値の間の相対的に大きな変化の相違があることが分る。すなわち、この表は、図4(a)に示された八面体 ABCDEF のように窒素原子に占有された八面体の Ti 原子間の結合は弱くなり、八面体 ACDHIJ のように窒素原子を占有しない八面体の Ti 原子間の結合は変わらないかまたは少し強くなることを示している。窒素原子の 0-サイト占有により引き起こされた Ti-Ti 原子間結合の弱小化は hcp-Ti の (00·1) 面間隔の広がりを促進する。その結果として、TEM 観察でも明らかになったように、窒素注入による hcp-Ti の c 軸における格子面間隔の膨張が起こったと考えられる。一方、図4(a)の A-G, F-G 結合のような Ti-N 結合の OP 値は 0.277 であり、 $Ti_{19}N$ についての八面体 ABCDEF の中の Ti-Ti 結合の OP 値 (0.135) と比べて相対的に大きい。このようなことから、 $Ti_{19}N$ について、A-G, F-G 結合の強化が図4(a)の B, E, F 原子を含む (00·1) 面上の FL 方向へのせん断を推進することになると



(a)



(b)

図5. 各クラスターモデルにおける計算された状態密度 (DOS) カーブ。(a) Ti_{19} クラスターモデル。(b) $\text{Ti}_{14}\text{N}_{13}$ クラスターモデル。0eVの線は、フェルミレベル E_f を示す。

考えられる。hcp-fcc 変態により fcc-Ti 副格子を作るためには、 Ti_{19}N について B、E、F 原子を含む (00·1) 面の原子は次のように移動しなければならない。その移動の方向は FL 方向で、たとえば F 原子が三角形 BEF の重心に来るように移動しなければならない。 Ti_{19}N について、B、E、F 原子を含む (00·1) 面上への線 FA の投影線は線 FL である。図 4(a) の C、D、H、I 原子により形成された正方形や A、C、D、H、I、J 原子により形成された八面体はこの hcp-fcc 変態過程では保存され維持される。この C、D、H、I 原子により形成された正方形の原子配列の継承が (001) 配向 TiN_y のエピタキシャル成長について重要な役割を果たしている。すなわち、 Ti_{19}N について A-G、F-G の強い結合の形成と C-B、D-E 結合の弱体化により促進された三角形 BEF の重心への F 原子の移動に加えて C、D、H、I 原子により形成された正方形の原子配列の継承が Ti 副格子における hcp-fcc 変態と TiN_y のエピタキシャル成長の起源であると考えられる。

Hcp-Ti の Ti_{19} クラスターモデルと TiN の $\text{Ti}_{14}\text{N}_{13}$ のクラスターモデルについての計算された局所状態密度 (DOS) が図 5(a) と 5(b) にそれぞれ示されている。その 0eV の線は、フェルミレベル E_f を示す。 Ti_{19} クラスターモデルと $\text{Ti}_{14}\text{N}_{13}$ のクラスターモデルの DOS を比較すると、3d-max と示されたピーク (DOS の最大値) はブロード化を起こしており、それは Ti3d と N2p 状態が混成状態を新たに作ることから起こっている。双極子遷移についての選択側を考慮すると、Ti 2p から Ti 3d への遷移が優先される。Ti 2p ($L_{2,3}$) 状態の電子が励起されるべき非占有 DOS (おもに 3d 状態の性質を持つ) はブロード化している。それゆえ、Ti 2p ($L_{2,3}$) 状態の電子の励起による 2 つのエネルギー損失ピークは内殻の Ti 2p ($L_{2,3}$) 準位が不変であっても、遷移先の DOS のブロード化に伴って互いに分離があいまいになると考えられる (図 3(b) 参照)。以上より、強い Ti-N の共有結合ができるにもかかわらず、このフェルミレベル付近の非占有 3d の DOS のブロード化により、金属特性がもたらされるものと結論付けられる。

最後に、本研究で得られた知見を基にしたイオン注入法によるチタン薄膜の表面改質と機能化について今後の展望を含めて述べる。

まず、チタン薄膜を蒸着する段階で蒸着温度の制御によってチタン薄膜の配向性を制御する。本研究では、複数の配向性をもったチタン薄膜と単一の配向性をもったチタン薄膜を作り分けることができることを示した。これは次のイオン注入のプロセスで作られるチタン化合物の配向性を決めるための重要な情報である。この制御性は単一配向膜

を作製する場合に特に重要となる。また、蒸着膜の加熱及びイオンの注入量の制御によって各相の成長段階とチタン化合物の電子状態を制御する。イオン注入によって引き起こされるエピタキシャル変態によって生じる平均粒径の減少はチタン化合物薄膜の表面積を増大させ、触媒能などを向上させたい場合等には大変重要となる。さらに、イオン注入過程で起こる侵入原子と母格子との化学結合性の相互作用により母格子の原子配列と密接な関係を保ちながら構造変態が誘起されるというエピタキシャル変態過程をTEM、RBS、ERDA、EELS、RHEEDなどの実験結果の詳細な解析と分子軌道計算による電子状態の解析とを組み合わせることにより、原子レベルで初めて明らかにした。

本研究を通して、明らかとなったエピタキシャル変態過程を原子レベルで制御することでこれまで合成が困難であったバンドギャップ制御型 $\text{TiN}_x\text{C}_{1-y}/\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$ 多層薄膜や青色発光ダイオード等としてGaNより高温特性および経済性の良い、新しい直接遷移型半導体でバンドギャップが制御可能な $\text{Si}_{3-x}\text{Ti}_x\text{N}_4$ などを創製できるようになると期待される。

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6件)

1. Y. Kasukabe, Y. Chen, S. Yamamoto, M. Yoshikawa and Y. Fujino, In-situ Observation of Nitriding Processes of Deposited-Ti Thin Films due to Ion Implantation in an Analytical Transmission Electron Microscope, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有、9巻、2011年、191-198
2. Y. Kasukabe, Y. Watanabe, S. Yamamoto, M. Yoshikawa and Y. Fujino, Characterization of Heating and Nitriding Processes of Titanium Thin Films Grown on NaCl (001) Substrate Held at Room Temperature., e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有、7巻、2009年、625-632
3. Y. Kasukabe, S. Nishida, S. Yamamoto, M. Yoshikawa and Y. Fujino, Atomistic Nitriding Processes of Titanium Thin Films due to Nitrogen-Implantation., Applied Surface Science, 査読有、254巻、2008年、7942-7946

[学会発表] (計2件)

1. Y. Chen, Y. Kasukabe, S. Yamamoto, M. Yoshikawa and Y. Fujino, In-situ Observation of Nitriding Processes of

Evaporated-Ti Thin Films due to Ion Implantation in an Analytical Transmission Electron Microscope., The 6th International Workshop on Nano-Scale Spectroscopy and Nanotechnology (NSS6)、2010年10月26日 神戸大学

2. Y. Watanabe, Y. Kasukabe, S. Yamamoto, M. Yoshikawa and Y. Fujino, Characterization of Heating and Nitriding Processes of Titanium Thin Films Grown on NaCl (001) Substrate Held at Room Temperature., International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5)、2008年11月12日 早稲田大学

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

粕壁 善隆 (KASUKABE YOSHITAKA)

東北大学・国際交流センター・教授

研究者番号： 30194749

(2) 研究分担者

須藤 彰三 (SUTO SYOUZO)

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号： 40171277

(3) 連携研究者

()

研究者番号：