

令和 6 年 4 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01736

研究課題名（和文）新奇ナノポアデバイスの創製に向けた金ナノ構造の精密制御技術の構築

研究課題名（英文）Development of tunable gold nanostructures for novel nanopore devices

研究代表者

三友 秀之（Mitomo, Hideyuki）

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：50564952

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金ナノ構造体が特定波長の光の照射下で示す表面プラズモン共鳴を利用した生体高分子の高感度検出法として、表面増強ラマン散乱測定基材の開発に取り組んだ。独自に開発した「ハイドロゲルを利用して金属ナノ構造体のギャップ距離を制御する技術」を基盤に、より高感度化を達成するために三角形プレート状金ナノ粒子の自己組織化構造体を用いて、その実現を目指した。さらに、測定対象分子をナノギャップ構造に積極的に導入するための新しい仕組みを構築し、タンパク質1分子からラマン散乱シグナルを取得可能なほど高感度な表面増強ラマン散乱測定基材の創製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属のナノ構造体は局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる特異な光学現象を示す。この局在表面プラズモン共鳴を利用することで、高感度なバイオセンシング基材の開発が可能になる。本研究では、金属ナノ構造体の作製とその構造体の制御技術を構築した。さらに、測定対象物質をナノ構造体に導入する新しい方法も開発した。その結果、タンパク質1分子を同定可能な高感度デバイスの作製に成功した。本技術は、1滴の液体から様々な生体物質の検出を可能し、簡便なヘルスチェックシステムの構築により、人々の健康管理に貢献するものになると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we worked on the development of a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate for highly sensitive detection of biopolymers using the surface plasmon resonance exhibited by gold nanostructures under irradiation with light of a specific wavelength. According to our original technique of "the gap distance control of metal nanostructures using hydrogel", we newly prepared self-assembled films composed of triangular-shaped gold nanoplates and attached them to the thermo-responsive hydrogel. Furthermore, we developed a new approach to introduce analyte molecules into the nanogap structures, resulting in a highly sensitive SERS measurement system that is enough to obtain Raman scattering signals from a single protein molecule.

研究分野：ナノ材料化学（総合理工 ナノ・マイクロ科学）デバイス関連化学（化学 材料化学）

キーワード：表面プラズモン共鳴 金ナノ粒子 可動型ナノ構造 分子検出

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

現在、ナノポアを利用したセンシングデバイスが注目されている。代表例として、ナノポアとナノギャップ電極を組合わせたナノポア型配列解析装置が挙げられる。既存のナノポア型配列解析装置は、一分子の DNA がナノポアを通過する際のトンネル電流を計測し、そのトンネル電流の変化から遺伝子配列を決定するものである。ナノポアを利用した一分子解析技術は、時間とコストを大幅に節約できるという点で画期的である。特に昨今、各種ウイルスの迅速かつ低コストな診断技術が重要となっており、ナノポアセンシング技術への期待がより一層高まっている。

ナノポアセンサーの要は、精度の高いナノサイズの細孔の作製技術と高感度な計測システムである。ナノポアの作製は、生物から取ってきたチャネルタンパク質を利用した“生物型ナノポア”とトップダウン型微細加工技術を駆使した“固体型ナノポア”、そして固体型ナノポアにチャネルタンパク質や DNA オリガミを組み込んだ“複合型ナノポア”が存在する。生物型ナノポアおよび複合型ナノポアは、生体分子（タンパク質や DNA）を直接利用することで分子の透過に適したナノメートルレベルの細孔を精密に作製できる点で優れているが、生体分子を使うがゆえ、デバイスとしての汎用性（安定性）や拡張性に課題がある。一方の固体型ナノポアは、デバイスとしての汎用性や拡張性は優れているが、分子レベル（1-2 nm 程度）の精度でギャップ電極やナノポアを作製するには未だに技術的、コスト的な課題が残されている。つまり、生体分子に頼ることなく、人工的な材料でナノメートルの精度でナノポアを構築する新しい技術の開発が必要とされている。

また、計測システムとしては、これまで主に DNA がナノポアを透過する際のイオン電流やトンネル電流の変化を計測する方法が適用されてきた。これは電流計測が感度と取扱の点で優れていたためである。一方、電流計測には、得られる情報が限定的であること、様々な要因（たとえば、ナノポアの形状精度や夾雑物等）により測定結果が影響を受けるといった短所も指摘されている。そのため、近年は透過する測定対象物質の化学的な構造情報を分光学的に検出する手法の開発が積極的に進められている。最も有力な手法が金属ナノ構造体が形成するプラズモン場を利用した表面増強ラマン散乱（SERS）による検出である。金属ナノ構造体の狭いギャップ部分（ホットスポット）を利用することで、一分子レベルでの検出が可能であることが示されている。ラマン散乱法は分子構造に応じたスペクトルを与える分光測定であるため、ラベル化が不要で、DNA に限らず様々な物質のセンシングを可能にする技術になると期待されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、表面増強ラマン散乱（SERS）を検出方法とする新奇ナノポアセンシングデバイスの構築を目指し、「金ナノ構造体の自己組織化による形成」と「柔らかなソフトマターとの複合化によるナノ構造制御（最適化）技術」をナノポアセンシングデバイスを構築するための要素技術と考え、これらの要素技術を検証し、確立することを目的とした。

(1) 生体分子は自己組織化によって精密に制御された機能性ナノ構造を作り出しているため、ボトムアップ型技術である自己組織化を駆使した構造形成が精密に制御された機能性ナノ材料の作製に重要である。本研究では、SERS 検出に適した素材（金属）で、適したナノ構造を作製するための方法として、三角形プレート状金ナノ粒子の自己組織化膜の作製に取り組んだ。金は表面プラズモン共鳴を誘起可能な材料であり、また様々な形状のナノ粒子の作製方法が確立されていた。特に、三角形プレート状金ナノ粒子は、頂点付近で強い電場増強効果が期待でき、また集合化した際に頂点部位が一箇所に集まるため、SERS 検出基板として高い潜在的能力を秘めていると予想された。

(2) 自己組織化による構造形成だけで、様々な測定対象に対応した最適な構造を得られるとは考えにくい。測定対象物の大きさによって、適切にサイズを作り分ける、あるいは、サイズを調整可能にする必要がある。本研究では、体積変化が可能なハイドロゲルと複合化することで、自己組織化で作製した精緻な金ナノ粒子の集積体の構造を、自在に調整可能にするに取り組んだ。

(3) (1)(2)を達成し、ナノギャップ距離が調整可能な三角形プレート状金ナノ粒子集合化膜を基材とした高感度 SERS デバイスの構築に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

#### (1) 三角形金ナノ粒子自己組織化膜の形成と温度応答性ゲルとの複合化

作製方法の概要は図1に示した。三角形プレート状金ナノ粒子 (AuNT) は、既報に従って作製、精製した。粒子の表面を hexa (ethylene glycol) undecane thiol をベースにした両親媒性を有するリガンド分子で被覆した。遠心精製によって余分な分子を取り除いた後、有機溶媒 (クロロホルム：トルエン=1:1 混合液) に分散させた。テフロン容器に水を張り、三角形金ナノ粒子分散液を水面に滴下することで、気液界面におけるナノ粒子の自己組織化膜を形成させた。金ナノ粒子自己組織化膜は、Langmuir-Shaefer 法により、ITO 基板表面に移し取った。金ナノ粒子自己組織化膜が載った ITO 基板の上で *N,N*-diethyl acrylamide を重合し、温度応答性ゲルを調製した。ゲルを基板から丁寧に剥離させ、三角形金ナノ粒子自己組織化膜が載った温度応答性ゲル (AuTAG) を得た。

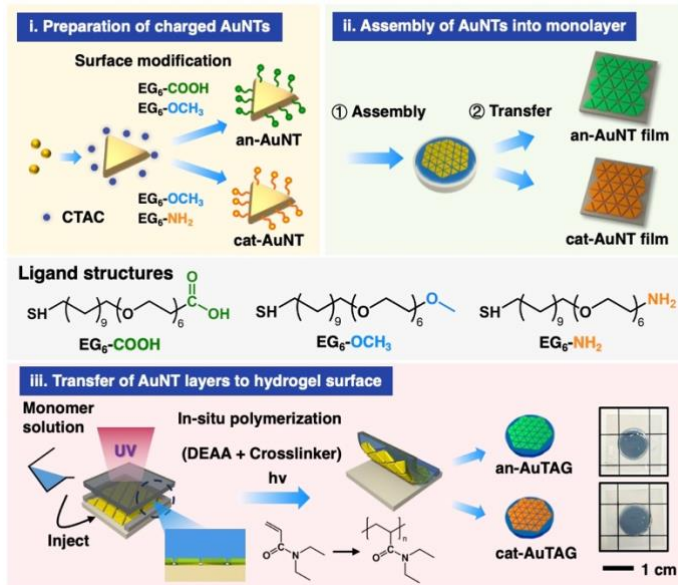


図1. 三角形プレート状金ナノ粒子自己組織化膜を載せた温度応答性ゲルの調製スキーム

#### (2) 三角形金ナノ粒子集合体のナノギャップの制御

調製した AuTAG をリン酸バッファー中で膨潤させ、18°C から 34°C まで温度を変え、ゲルのサイズの変化を観察した。また、各温度における消光スペクトルの測定を行った。

#### (3) 三角形金ナノ粒子集合体のナノギャップを利用した SERS 測定

測定対象物質 (タンパク質) のナノギャップ部位への導入法として、ゲルの吸水力を利用した新規手法を開発した。具体的な方法は下記の 3 ステップにて行った (図2)。Step 1: AuTAG を 32°C に温めて脱水 (収縮) させ、外部に溶出した水分を取り除いた。Step 2: 収縮した AuTAG を 18°C に冷やし、タンパク質水溶液を AuTAG の上に 15  $\mu$ L 滴下した。低温下で、ゲルは膨潤するために水を吸収する。その際、タンパク質もゲルに吸い寄せられる。しかし、ゲルは高分子の 3 次元網目構造を有しているため、大きな物質は内部に入り込めない。そのため、タンパク質は粒子間に露出しているゲル表面にトラップされる。Step 3: ゲルを再び収縮させ、金ナノ粒子間距離を狭めた後、ラマン分光測定を行った。

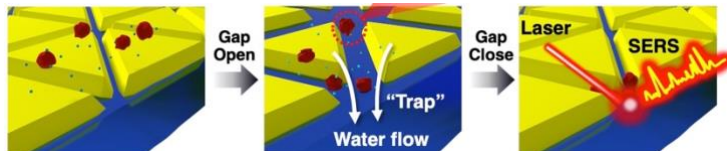


図2. 三角形金ナノ粒子集合体のナノギャップを利用した新奇 SERS 測定のスキーム

### 4. 研究成果

#### (1) 三角形金ナノ粒子自己組織化膜の形成と温度応答性ゲルとの複合化

作製した三角形プレート状金ナノ粒子のサイズは、一辺が 70 nm、厚さが 30 nm であった。表面を被覆する分子に、末端にカルボン酸、あるいは、アミノ基を有するリガンド分子を混合することで、Buffer (水溶液環境中) でアニオン性およびカチオン性を帯びるように (zeta potential 16 mV) 設計した。

気液界面にて作製した金ナノ粒子自己組織化膜は、ITO 基板に移し取り、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。その結果、80% を超える密度で基板上に粒子が配列している様子が確認された (図3A)。得られた集合体では、三角形が 6 つ集まって正六角形のユニットを形成して

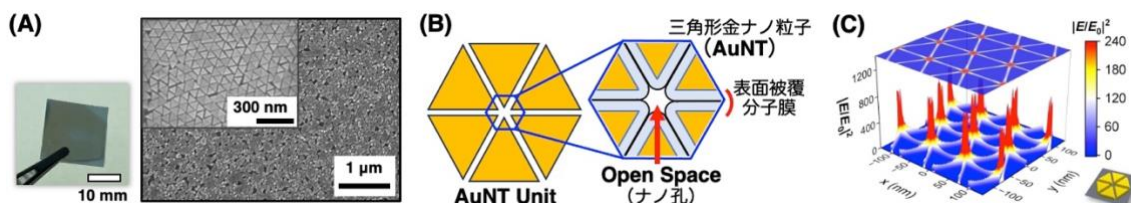


図3. (A) ITO 基板に移し取った三角形金ナノ粒子自己組織化膜の SEM 像、(B) 三角形ナノ粒子集合体が形成するナノ孔のイメージ、(C) 三角形ナノ粒子集合体が形成する増強電場の FDTD 計算結果



おり、粒子間は表面被覆分子の分だけ空いている様子が見られる。このとき、粒子の頂点部位の曲率の影響で、頂点が集まる部分では、数 nm スケールのナノ孔が形成される (図 3B)。この構造を基に、有限差分時間領域 (FDTD) 法で電磁場の計算を行うと、頂点付近で特に強い電場の増強効果が得られることが確認できた (図 3C)。

得られた金ナノ粒子自己組織化膜は、温度応答性ゲルの上にきれいに移し取ることができ、円形の型で切り出し、移し取ったときのサイズを 1 となるように規定した。

## (2) 三角形金ナノ粒子集合体のナノギャップの制御

温度応答性ゲル (p-DEAA) を水中で膨潤させ、温度を変化させた結果、18°C でほぼ最大の膨潤度となり、直径は重合直後のおよそ 1.5 倍となった (図 4a)。そこから温度を上げていくと、徐々に大きさが小さくなり、32°C で重合直後と同じサイズになった。三角形金ナノ粒子自己組織化膜が載っているゲル (AuTAG) においても同様であった。これは、32°C のときは充填構造となり、それ以下の温度では、温度に応じて粒子間距離が変わっていることを示している。この結果は、温度に依存した AuTAG の消光スペクトルの変化からも確認された (図 4b)。

poly (acrylic acid)ゲルを用いた我々の過去の報告 (Nanoscale Adv. 2019, 1, 1731) から、粒子間距離は均一に変化していると推察された。そこで、均一に構造変化すると仮定したときの粒子間距離 (リガンド分子を含んだ粒子最表面間の距離) を計算した結果、辺間距離  $G_{edges}$  は 0 から 24 nm、頂点間距離  $G_{tips}$  は 4.5 から 52 nm の間で変化することがわかった (図 4c, d)。頂点間の距離は、辺間の距離よりも大きく変化する (広がりやすい) ため、優先的に測定対象物質 (タンパク質等の生体分子) を取り込ませることが可能であると予想された。

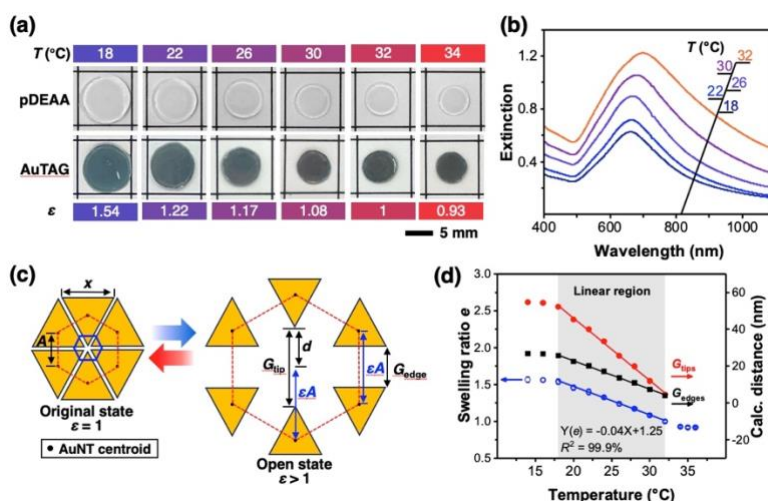


図 4. 温度に依存した温度応答性ゲル (pDEAA) および AuTAG の体積変化の写真 (a) と AuTAG のスペクトル変化 (b)。ゲルの体積変化時の AuNT 粒子間距離変化のイラスト (c) とその変化量の計算結果 (d)

## (3) 三角形金ナノ粒子集合体のナノギャップを利用した SERS 測定

測定対象物質 (タンパク質) のナノギャップ部位への導入法として、ゲルの吸水力を利用した新規手法を開発した。本手法を適用してタンパク質の SERS 測定を行った結果、 $10^{-8}$  mg/mL のタンパク質溶液 15  $\mu$ L からでも十分なシグナルを検出することが可能であった (図 5)。これは市販の基板を用いたときと比べて何桁も高い感度であり、タンパク質 1 分子からのシグナル取得を可能にするレベルであった。また、ゲルの特性を利用した本手法を適用しなかった場合と比べても何桁も高い感度であり、これは三角形プレート状金ナノ粒子自己組織化膜を利用しただけでは達成できず、高分子ゲルと複合化し、ゲルの特性を活用した本手法によりはじめて達成できたものであると言える。

本研究で得られた結果は、1 滴の血液や唾液などから様々な成分の検出を可能にし、簡便に健康状態を検査可能な新奇デバイスへの応用展開が期待される (図 6)。

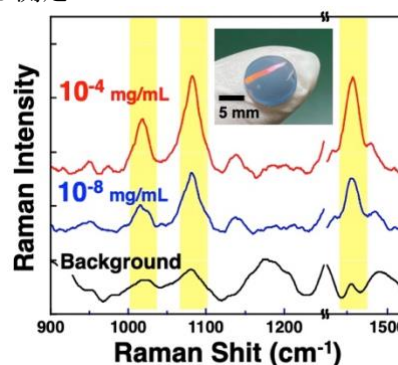


図 5. AuTAG を用いた Hemoglobin (15  $\mu$ L) の SERS 測定結果



図 6. AuTAG を基材とした SERS 測定の応用例

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 5件）

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Sekizawa Yu, Hasegawa Yuka, Mitomo Hideyuki, Toyokawa Chisato, Yonamine Yusuke, Ijio Kuniharu  | 4. 巻<br>11                |
| 2. 論文標題<br>Dynamic Orientation Control of Gold Nanorods in Polymer Brushes by Their Thickness Changes for Plasmon Switching                              | 5. 発行年<br>2024年           |
| 3. 雑誌名<br>Advanced Materials Interfaces  | 6. 最初と最後の頁<br>2301066     |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/admi.202301066   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>-                 |
| 1. 著者名<br>Suganami Yoshiki, Oshikiri Tomoya, Mitomo Hideyuki, Sasaki Keiji, Liu Yen-En, Shi Xu, Matsuo Yasutaka, Ijio Kuniharu, Misawa Hiroaki           | 4. 巻<br>18                |
| 2. 論文標題<br>Spatially Uniform and Quantitative Surface-Enhanced Raman Scattering under Modal Ultrastrong Coupling Beyond Nanostructure Homogeneity Limits | 5. 発行年<br>2024年           |
| 3. 雑誌名<br>ACS Nano   | 6. 最初と最後の頁<br>4993 ~ 5002 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsnano.3c10959  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>該当する              |
| 1. 著者名<br>Mba Joshua Chidiebere, Mitomo Hideyuki, Yonamine Yusuke, Wang Guoqing, Matsuo Yasutaka, Ijio Kuniharu  | 4. 巻<br>12                |
| 2. 論文標題<br>Hysteresis in the Thermo-Responsive Assembly of Hexa(ethylene glycol) Derivative-Modified Gold Nanodiscs as an Effect of Shape                | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Nanomaterials  | 6. 最初と最後の頁<br>1421 ~ 1421 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.3390/nano12091421   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)   | 国際共著<br>該当する              |
| 1. 著者名<br>Mitomo Hideyuki, Takeuchi Chie, Sugiyama Ryo, Tamada Kaoru, Ijio Kuniharu  | 4. 巻<br>95                |
| 2. 論文標題<br>Thermo-Responsive Silver Nanocube Assembled Films   | 5. 発行年<br>2022年           |
| 3. 雑誌名<br>Bulletin of the Chemical Society of Japan  | 6. 最初と最後の頁<br>771 ~ 773   |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/bcsj.20220047  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|   |                         |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Nakamura Satoshi, Mitomo Hideyuki, Suzuki Shigeaki, Torii Yu, Sekizawa Yu, Yonamine Yusuke, Ijiro Kuniharu          | 4. 巻<br>51              |
| 2. 論文標題<br>Self-assembly of Gold Nanorods into a Highly Ordered Sheet via Electrostatic Interactions with Double-stranded DNA | 5. 発行年<br>2022年         |
| 3. 雑誌名<br>Chemistry Letters   | 6. 最初と最後の頁<br>529 ~ 532 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/cl.220069   | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 8件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Tianxu Gao, Hideyuki Mitomo, Xu Shi, Yusuke Yonamine, Kuniharu Ijiro  |
| 2. 発表標題<br>A New Delivery Technique for Analytes into Narrow Hotspots for Ultra-sensitive SERS at Single-protein Level |
| 3. 学会等名<br>第71回応用物理学会春季学術講演会   |
| 4. 発表年<br>2024年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Tianxu Gao, Hideyuki Mitomo, Xu Shi, Yusuke Yonamine, Kuniharu Ijiro                                 |
| 2. 発表標題<br>Ultra-sensitive SERS at Single-protein Level via a New Delivery Technique for Analytes into Hotspots |
| 3. 学会等名<br>日本化学会 第104春季年会   |
| 4. 発表年<br>2024年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Tianxu Gao, Hideyuki Mitomo, Xu Shi, Yusuke Yonamine, Kuniharu Ijiro             |
| 2. 発表標題<br>Nanogap Tunable Gold Nanotriangle Arrays for Sensitive Protein Detection by SERS |
| 3. 学会等名<br>第74回コロナイドおよび界面化学討論会  |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Hideyuki Mitomo  |
| 2. 発表標題<br>Active Control of Plasmonic Nanoparticles Using Polymers               |
| 3. 学会等名<br>IPC2023 (The 13th SPSJ International Polymer Conference) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Hideyuki Mitomo   |
| 2. 発表標題<br>Flexible Control of Gold Nanorod Arrangements on Polymer Brush Substrates     |
| 3. 学会等名<br>APNF014 (The 14th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Tianxu Gao, Hideyuki Mitomo, Yusuke Yonamine, Kuniharu Ijiri   |
| 2. 発表標題<br>Fabrication of Tunable Gold Nanoprism Array with Thermo-responsive Hydrogel for a Sensitive Plasmonic Sensor |
| 3. 学会等名<br>日本化学会 第103春季年会   |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Hideyuki Mitomo   |
| 2. 発表標題<br>Flexibly Configurable Gold Nanorod Arrays Templated on Polymer Brush Substrates |
| 3. 学会等名<br>MATCON2023 (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Hideyuki Mitomo   |
| 2. 発表標題<br>Flexibly Configurable Gold Nanorod Arrays on Polymer Brush Substrates |
| 3. 学会等名<br>2022 RIES-CEFMS Symposium (招待講演) (国際学会)                               |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Hideyuki Mitomo  |
| 2. 発表標題<br>Gold Nanorod Arrays with Flexible Structures on Polymer Brush Substrates |
| 3. 学会等名<br>AsiaNANO 2022 (招待講演) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>三友 秀之・楊 セイケン・関澤 祐侑・与那嶺 雄介・居城 邦治 |
| 2. 発表標題<br>2次元平面上で構造を制御可能な金ナノロッドアレイの創製     |
| 3. 学会等名<br>第71回高分子討論会                      |
| 4. 発表年<br>2022年                            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Hideyuki Mitomo   |
| 2. 発表標題<br>Active Orientation Changes of Gold Nanorods on Polymer Brush Substrates |
| 3. 学会等名<br>2021 5+2 International Joint Symposium (招待講演) (国際学会)                    |
| 4. 発表年<br>2021年  |



## 〔図書〕 計2件

|   |                 |
|---|-----------------|
| 1. 著者名<br>三友秀之  | 4. 発行年<br>2021年 |
| 2. 出版社<br>技術情報協会  | 5. 総ページ数<br>-   |
| 3. 書名<br>金属ナノ粒子、微粒子の合成、調製と最新応用技術 第7章 第5節「金ナノ粒子の自己組織化と高感度バイオセンサへの展開」 |                 |

|  |                 |
|--|-----------------|
| 1. 著者名<br>Hideyuki Mitomo, Kuniharu Ijio   | 4. 発行年<br>2023年 |
| 2. 出版社<br>Elsevier   | 5. 総ページ数<br>-   |
| 3. 書名<br>Materials Nanoarchitectonics, From Integrated Molecular Systems to Advanced Devices, Chapter 7<br>"Metal Nanoarchitectonics: Fabrication of Sophisticated Gold Nanostructures for Functional Plasmonic Devices" |                 |

## 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

|  |
|--|
| 研究室HP<br><a href="https://chem.es.hokudai.ac.jp/">https://chem.es.hokudai.ac.jp/</a> |
|--|

## 6. 研究組織

|                   | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                        | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                 | 備考 |
|-------------------|--|---------------------------------------|----|
| 研究<br>分<br>担<br>者 | 齋木 敏治<br><br>(Saiki Toshiharu)<br><br>(70261196) | 慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授<br><br><br>(32612) |    |

6. 研究組織（つづき）

|                   | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                     | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                          | 備考 |
|-------------------|---|--|----|
| 研究<br>分<br>担<br>者 | 矢野 隆章<br><br>(Yano Takaaki)<br><br>(90600651) | 徳島大学・ポストLEDフォトンクス研究所・教授<br><br><br><br>(16101) |    |

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 |
|---------|---------|
|         |         |