様 式 C－19、F－19、Z－19 （共通）

科学研究費助成事業　研究成果報告書

平成 28 年　5 月 20 日現在

機関番号： 10101
研究種目： 基盤研究(B)（一般）
研究期間： 2013～2015
課題番号： 25288093

研究課題名（和文） 生分解性高分子からなるナノ構造材料の精密調製法

研究課題名（英文） Preparation method of nanostructural materials made by biodegradable polymer

研究代表者
佐藤　敏文（SATOH, Toshifumi）

北海道大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：80291235

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,700,000円

研究成果の概要（和文）：ポリ(n-ヘキシルイソシアナート)（PHIC）と生分解性高分子からなるブロック共重合体、および、オリゴ糖と生分解性高分子からなる新規ブロック共重合体を用いて、生分解性高分子からなるナノ構造材料の新規調製法を開発した。PHICを有するブロック共重合体と生分解性高分子より作成したフィルムをヘキサン浸漬することにより、各生分解性高分子のナノポーラス材料を作成した。また、生分解性高分子とオリゴ糖からなる新規ブロック共重合体を調製した結果、この共重合体は8.8～14.0nmと非常に小さいドメイン間隔を有する相分離構造を形成し、20nm以下のドメイン間隔を有する生分解性ナノ構造体の構築に有用であった。

研究成果の概要（英文）：Biodegradable porous film was fabricated using a rod-coil block copolymer consisting of poly(n-hexylisocyanate) (PHIC) and biodegradable polymers as a compatibilizing agent. At first, we prepared polymer alloy films composed of PHIC, biodegradable polymer, and compatibilizing agent. After annealed the film, the film was soaked into hexane to selectively remove PHIC from the film. The prepared film was observed by atomic force microscope (AFM) and confirmed to form pores. The average pore size was about 500 nm and cross sectional analysis showed that the pore persisted from the top surface to the substrate. In addition, biodegradable film having microphase-separated structures with sub-20 nm periodicity was fabricated using block copolymers (BCPs) consisting of maltoheptaose and poly(ε-caprolactone) (PCL).

研究分野： 高分子化学

キーワード： 生分解性高分子　ナノ構造材料　精密合成　ミクロ相分離

１．研究開始当初の背景

近年、ブロック共重合体の自己組織化によるナノポーラス高分子材料の開発が行われ、分離膜や反射防止コーティングなどとして期待されている。例えば、ポリ乳酸とポリスチレン、あるいはポリ乳酸とポリノルボルネンのブロックコポリマーから、ポリ乳酸部分をアルカリで分解除去（エッチング）することにより、それぞれナノポーラスポリスチレンとナノポーラスポリノルボルネンを精密に調製している。この方法はナノポーラス高分子材料を作る非常に良い方法であるが、生分解性の高いナノポーラス材料（例えば、ナノポーラスポリ乳酸やナノポーラスポリラクトンなど）を作ることはできない。そこで我々は精密合成可能でヘキサン等で容易に除去可能なポリヘキシルイソシアネート等を生分解性ナノ構造材料の作成のためのエッチング部位に用いることを考えた。

これまでに我々はアジド基やエチニル基で末端修飾したポリヘキシルイソシアネート(PHIC)を用いたクリック反応により、これまで合成が困難であった種々のブロック共重合体（ポリイソシアネートとポリラクトン、およびポリイソシアネートとポリ乳酸のブロック共重合体など）の精密合成に成功している。この合成法を用いることにより、ブロック共重合体の分子量と組成比の調整が容易にでき、ポリイソシアネートを含む精密なブロック共重合体の合成が可能となった。また、得られたポリイソシアネートとポリラクトンからなるブロック共重合体およびポリイソシアネートとポリ乳酸からなるブロック共重合体の高分子膜が組成比に応じてラメラ構造、網目構造、およびシリンダー構造などの明確な相分子構造を発現することもAFMやTEM観察により明らかにしている。

この性質を生分解性ナノ構造体の作成に応用するために行った予備実験の結果、生成した高分子膜のポリヘキシルイソシアネート部分をヘキサン洗浄で取り除くだけで、生分解性高分子からなるナノ構造体（ナノポーラスポリラクトンと網目状ポリ乳酸）の調製に成功した。

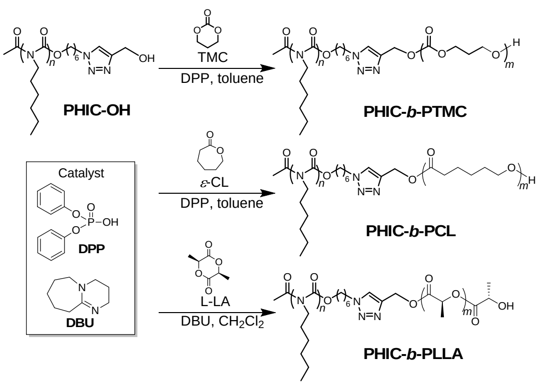
このナノ構造体の調製方法はポリラクトンやポリ乳酸だけではなく、酸やアルカリなどに不安定な分解性ポリマー全般に応用可能である点において優れた方法である。しかしながら、さらなる微細加工やナノ構造の均一性など未達成な課題も多く有り、さらなる研究による最適化が必要である。このような生分解性ナノ構造体は学術的にも産業的にも重要であるにも係わらず、これまで国内外での報告例は少なく、ここ数年内での重点的な研究の必要がある。

２．研究の目的

以上の研究背景を基に本研究では、作成が困難である生分解性ナノ構造材料をより簡便に、かつ、より精密に作る新規調製論の確立を目的とする。具体的には、容易に除去可能なポリヘキシルイソシアネートやオリゴ糖とポリ乳酸などの生分解性ポリマーのブロック共重合体を相溶化剤に用いた自己組織化を行った後に、ポリヘキシルイソシアネート部分やオリゴ糖部分を溶媒エッチング処理により除去し、ポリ乳酸などの生分解性高分子からなるナノ構造体を作成する。また、作成したナノ構造体の物性評価を行い、”グリーン”ナノリソグラフィー用などの環境調和型材料としての応用を目指す。

３．研究の方法

生分解性高分子からなるナノ構造材料の精密調製法の開発のため、第一段階としてポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート) (PHIC) と生分解性高分子（ポリトリメチレンカーボネート（PTMC)、ポリカプロラクトン（PCL)、ポリ乳酸（PLA)）からなるブロック共重合体の精密合成を行った。また、オリゴ糖とPCLからなる新規ブロック共重合体の精密合成も行った。第二段階として、得られたブロック共重合体の相分離挙動を確認した。さらに第三段階として、PHICあるいはオリゴ糖と生分解性高分子からなるブロック共重合体を用いて生分解性ナノ構造材料の作成を検討した。具体的には、水酸基を有するPHIC-OHをマクロ開始剤とした トリメチレンカーボネート、カプロラクトン、ラクチドの重合により、新規ブロック共重合体 (PHIC-b-PTMC, PHIC-*b*-PCL, PHIC-*b*-PLLA) の精密合成を達成した（Scheme 1)。これらの新規ブロック共重合体と PHIC および生分解性高分子より作成したフィルムをヘキサン等で浸漬することにより、生分解性ナノ構造材料を作成した。また、オリゴ糖とPCLからなる新規ブロック共重合体をクリック反応により調製し、高分子構造と自己組織化挙動の相関関係に与える影響を検討することで、生分解性ナノ構造材料の作製を行った。



Scheme 1

４．研究成果

(1) ポリイソシアナートを用いた生分解性ナノ構造材料の作製

PHIC-OH をマクロ開始剤とした TMC の重合は均一系で進行し、白色粉末を得た。生成

物のサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）測定より得られたトレースは PHIC-OH のトレースと比較すると、単峰性を維持したまま高分子量体側へシフトし、分子量分散度（M_w/M_n）は 1.07 と小さい値を示した(Figure 1)。また、^{1}H NMR 測定より PHIC 部位と PTMC 部位に由来するシグナルを観測し、水酸基に隣接するメチレンのシグナルが重合後に低磁場シフトしたことを確認した。以上の結果より PHIC-OH をマクロ開始剤としたブロック共重合は定量的に進行したことが明らかとなった。また、PHIC-*b*-PCL 及び PHIC-*b*-PLLA の合成はモノマーと触媒を変更して行い、同様の結果を得た。以上の結果より、新規ブロック共重合体(PHIC-*b*-PTMC, PHIC-*b*-PCL, PHIC-*b*-PLLA)の精密合成を達成した。

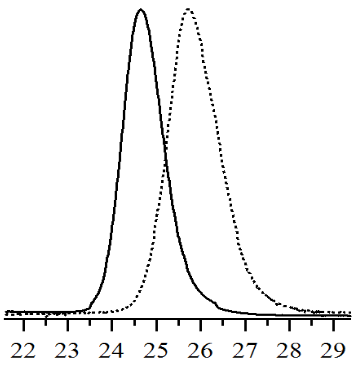


Figure 1. SEC traces of PHIC-*b*-PTMC (solid line, $M_{n,SEC}$ = 12,200, M_w/M_n = 1.07) and PHIC-OH (dashed line, $M_{n,SEC}$ = 6,600, M_w/M_n = 1.10) (eluent, THF; flow rate, 1.0 mL•min^{-1})

得られたブロック共重合体を用いた成膜は以下のように行った。試料にはホモポリマーとして PTMC (M_n,NMR = 3,300) 及び PHIC (M_n,NMR = 10,500)、相溶化剤として PHIC-*b*-PTMC (M_n,NMR =15,100 (f_{PHIC} = 0.34)) を用い、各試料の混合比を [PTMC]/[PHIC]/[PHIC-*b*-PTMC] = 3/3/4 として THF に溶解した。続いて、調製した混合溶液をシリコン基盤上にスピンキャストし、得られた薄膜を真空中、50 °C で 8 時間熱アニーリングを行った。

作製した PTMC フィルムのヘキサン浸漬前後の SEC トレース及び AFM height イメージを Figure 2 に示す。Figure 2 より、ヘキサン浸漬前の PTMC フィルムはほぼ均一で平坦な構造をしているのに対し、ヘキサン浸漬後のフィルムは表面に多数の細孔を有していることを確認した。また、SEC トレースからフィルムのヘキサン浸漬により PHIC に由来するピークが消失していることが確認された。以上の結果より、PTMC フィルムのヘキサン浸漬により PHIC のみが選択的に除去され、PTMC を基材としたポーラス薄膜が形成したことが明らかとなった。

続いて、作製した薄膜の断面観察を行った(Figure 3)。その結果、空孔の大きさは約 500 nm、深さは約 20 nm であった。また、底面の形状が完全に平坦であることから形成した細孔は基盤まで到達していることが明らかとなった。

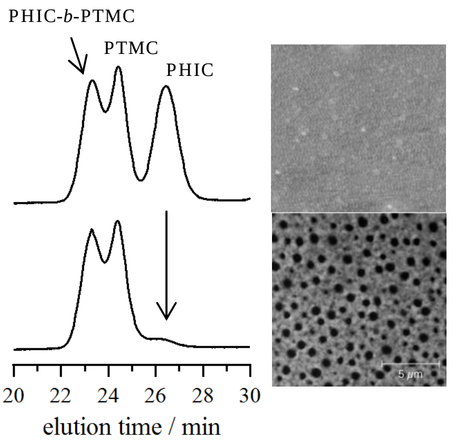


Figure 2. SEC traces and TMAFM height images of thin film before (upper) and after (lower) hexane etching.

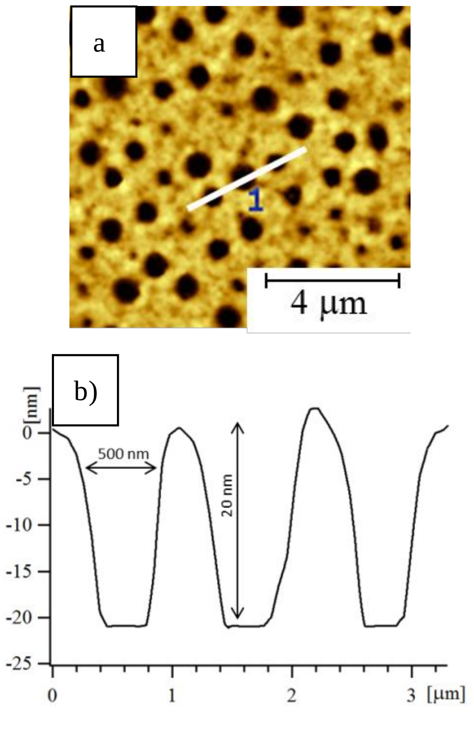
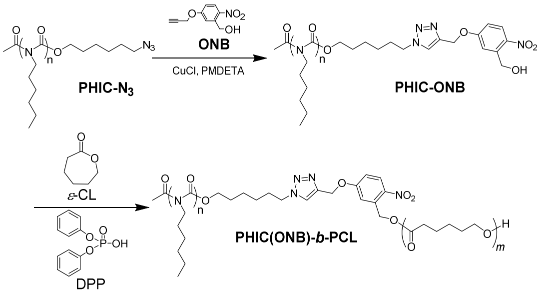


Figure 3. TMAFM height image of PTMC porous film (a) and cross sectional analysis (b).

(2) ポリイソシアネートとポリカプロラクトンからなる光分解性ブロック共重合体を用いた生分解性ナノ構造材料の作製

結合点に光分解性官能基をもつポリイソシアネートとポリカプロラクトンからなるブロック共重合体 (PHIC(ONB)-*b*-PCL) の精密合成を試みた (Scheme 2)。さらに、合成したブロック共重合体の相分離挙動を確認し、これを用いた生分解性ナノ構造材料の作製を検討した。



Scheme 2

PHIC-ONB をマクロ開始剤とした ε-CL の重合は均一系で進行し、精製後に白色粉末を得た。生成物に対してサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定を行った結果、トレースは単峰性であり、かつ分子量分散度 (M_w/M_n) は 1.16 と狭い値を示した。また ^{1}H NMR スペクトルにおいて PHIC、PCL および ONB 基に由来するシグナルがそれぞれ観測されたことから、生成物は ONB を結合点とした PHIC とポリカプロラクトン (PCL) のブロック共重合体 (PHIC(ONB)-*b*-PCL) であることが明らかとなった。次に PHIC(ONB)-*b*-PCL の分子量と組成比の制御を目的として、PHIC-ONB に対する ε-CL の仕込み比を変化させて重合を行った。この比を増加させた場合も得られたポリマーの数平均分子量 ($M_{n,NMR}$) は理論分子量 ($M_{n,th}$) と良い一致を示し、M_w/M_n は 1.11-1.17 と狭い値を示した。以上の結果から、PHIC-ONB をマクロ開始剤に用いることで PHIC(ONB)-*b*-PCL の精密合成を達成した。さらに、合成した PHIC(ONB)-*b*-PCL が相分離挙動を示すことを確認する目的で、70 °C で 16 時間熱アニーリングしたポリマー薄膜の AFM 観察を行った。Figure 4 に示した AFM の位相イメージより周期構造が確認されたため、PHIC(ONB)-*b*-PCL が相分離挙動を示し、ミクロ相分離構造を形成することが明らかとなった。

得られた膜に光照射した後、ヘキサン等で洗浄することで、PCL を成分とする生分解性ナノ構造材料の作製にも成功した。

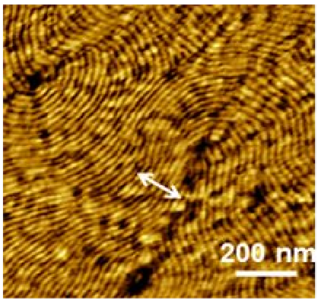


Figure 4. AFM phase image of PHIC(ONB)-*b*-PCL

(3) オリゴ糖含有ブロックコポリマーの合成よる生分解性ナノ構造材料の作製

代表的な生分解性高分子であるポリ(ε-カプロラクトン) (PCL) とオリゴ糖の一種であるマルトヘプタオース (MH) からなる新規ブロックコポリマーの合成とバルク中でのナノ構造形成について検討した (Figure 5)。

多糖類を高分子鎖に導入する試みは古くから検討されているが、非効率的な反応条件が要求されることや溶解性の問題から多糖と合成高分子からなるブロックコポリマーの合成は困難であった。我々は有機分子触媒を用いたリビング開環重合により末端アジド化 PCL を調製し、*N*-マルトヘプタオシル-3-アセトアミド-1-プロピン (MH-C≡CH) とクリック反応させることで高収率にて目的の直鎖状ブロックコポリマー (MH-*b*-PCL)を得た。さらに、末端あるいは鎖中央にアジド基を有する PCL (N_3-(PCL)$_2$、N_3-(PCL)$_3$、(N_3)$_2$-PCL) を用いることでミクトアーム型 BCP (MH-*b*-(PCL)$_2$、MH-*b*-(PCL)$_3$、(MH)$_2$-*b*-PCL) の合成にも成功した。

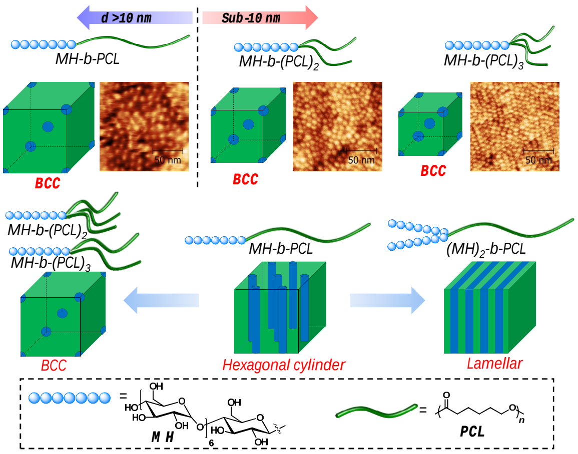


Figure 5. Self-assembly of maltoheptaose-conjugated PCLs.

各ブロックコポリマーのミクロ相分離構造を検討するため、バルク試料の時間分解小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行うことで熱処理による相構造変化を追跡した。MH-*b*-PCL は MH のガラス転移点 (150 – 160 °C) 程度以上に加熱されることでヘキサゴナルシリンダー相 (Hex) を形成することが判明し、そのドメイン間隔は 12.2 nm であった。このことより、MH と PCL からなるブロックコポリマーは 20 nm 以下のナノ構造の構築に有用であることを確認した。また、興味深いことに 220 °C 以上に加熱することで Hex から球状ドメイン構造 (BCC) へと相転移すること見出した。MH-*b*-(PCL)$_2$ および MH-*b*-(PCL)$_3$ の SAXS 測定を行った結果、それぞれ 9.8 nm および 8.8 nm のドメイン間隔を有する BCC を形成していることが判明した。このことは、分岐構造の導入によって重合度に依存せずに 10 nm 前後のナノ構造制御が可能であることを示唆している。一方、(MH)$_2$-*b*-PCL は前述のブロックコポリマーでは観測されなかったラメラ相を形成することが判明し、ブロ

ックコポリマーの分岐構造を設計することで体積分率に依存せずにミクロ相分離構造を制御できることが明らかになった。

以上の結果から、オリゴ糖含有ブロックコポリマーからなる生分解性ナノ構造体の作製に成功した。現在、オリゴ糖の選択的除去について検討を進めている。

本研究のまとめとして、種々のブロック共重合体を用いた方法により、生分解性ナノ構造体の新規作製法を開発できた。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計１０件）

①Sun, H.-S., Chen, Y., Lee, W.-Y., Chiu, Y.-C., Isono, T., Satoh, T., Kakuchi, T., Chen, W.-C., Synthesis, morphology, and electrical memory application of oligosaccharide-based block copolymers with π-conjugated pyrene moieties and their supramolecules, *Polym. Chem.*, 7 (6), 1249-1263 (2016), 査読有, 10.1039/c5py01697e

②Saito, K., Isono, T., Sun, H.-S., Kakuchi, T., Chen, W.-C., Satoh, T., Rod-coil type miktoarm star copolymers consisting of polyfluorene and polylactide: precise synthesis and structure-morphology relationship, *Polym. Chem.*, 6 (39), 6959-6972 (2015), 査読有, DOI:10.1039/C5PY01031D

③Phinjaroenphan, R., Kim, Y. Y., Ree, B. J., Isono, T., Lee, J., Rugmai, S., Kim, H., Maensiri, S., Kakuchi, T., Satoh, T., Ree, M., Complex Thin Film Morphologies of Poly(n-hexyl isocyanate)(5k,10k)-Poly(ε-caprolactone)1-3(10k,17k) Miktoarm Star Polymers, *Macromolecules*, 48 (16), 5816-5833 (2015), 査読有, DOI:10.1021/acs.macromol.5b00875

④Isono, T., Otsuka, I., Halila, S., Borsali, R., Kakuchi, T., Satoh, T., Sub-20 nm microphase-separated structures in hybrid block copolymers consisting of polycaprolactone and maltoheptaose, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 28 (5), 635-642 (2015), 査読有, 10.2494/photopolymer.28.635

⑤Otsuka, I., Zhang, Y., Isono, T., Rochas, C., Kakuchi, T., Satoh, T., Borsali, R., Sub-10 nm Scale Nanostructures in Self-Organized Linear Di- and Triblock Copolymers and Miktoarm Star Copolymers Consisting of Maltoheptaose and Polystyrene, *Macromolecules*, 48 (5), 1509-1517 (2015), 査読有, DOI:10.1021/ma502295y

⑥Phinjaroenphan, R., Kim, Y. Y., Jung, S., Isono, T., Satoh, Y., Maensiri, S., Rugmai, S., Kakuchi, T., Satoh, T., Ree, M., Grazing incidence small-angle X-ray scattering studies of the thin film morphologies of miktoarm crystalline star polymers, *Sci. Adv. Mater.*, 6 (11), 2526-2531 (2014), 査読有, DOI:10.1166/sam.2014.2232

⑦Kim, Y. Y., Jung, S., Kim, C., Ree, B. J., Kawato, D., Nishikawa, N., Suemasa, D., Isono, T., Kakuchi, T., Satoh, T., Ree, M., Hierarchical Structures in Thin Films of Miktoarm Star Polymers: Poly(*n*-hexyl isocyanate)(12K)-Poly(ε-caprolactone)1-3(5K), *Macromolecules*, 47(21), 7510-7524 (2014), 査読有 DOI: 10.1021/ma501695b

⑧Satoh, T., Nishikawa, N., Kawato, D., Suemasa, D., Jung, S., Kim, Y-y., Ree, M., Kakuchi, T., Precise synthesis of rod-coil type miktoarm star copolymer containing poly(*n*-hexyl isocyanate) and aliphatic polyester, *Polym. Chem.*, 5 (2), 588-599 (2014), DOI: 10.1039/C3PY00985H, 査読有

⑨Isono, T., Otsuka, I., Suemasa, D., Rochas, C., Satoh, T., Borsali, R., Kakuchi, T., Synthesis, Self-Assembly, and Thermal Caramelization of Maltoheptaose-Conjugated Polycaprolactones Leading to Spherical, Cylindrical, and Lamellar Morphologies, *Macromolecules*, 46 (22), 8932-8940 (2013), 査読有, DOI: dx.doi.org/10.1021/ma4019526.

⑩Isono, T., Otsuka, I., Kondo, Y., Halila, S., Fort, S., Rochas, C., Satoh, T., Borsali, R., Kakuchi, T., Sub-10 nm Nano-Organization in AB_2- and AB_3-Type Miktoarm Star Copolymers Consisting of Maltoheptaose and Polycaprolactone, *Macromolecules*, 46 (4), 1461-1469 (2013), 査読有, 10.1021/ma3026578

〔学会発表〕（計１８件）

①梅坪優人、磯野拓也、田島健次、佐藤敏文、糖鎖含有ブロック共重合体と糖類からなるブレンド薄膜の作製とナノ構造評価、2015 年度高分子学会北海道支部研究発表会、2016 年 01 月 21 日、北海道大学（北海道・札幌市）

②川上菜穂、吉田康平、磯野拓也、田島健次、佐藤敏文、オリゴ糖とポリカプロラクトンからなる星型ブロックコポリマーの精密合成、2015 年度高分子学会北海道支部研究発表会、2016 年 01 月 21 日、北海道大学（北海道・札幌市）

③Takuya Isono, Toshifumi Satoh, Synthesis of Architecturally Complex Block Copolymers Consisting of Oligosaccharides and Polyester via Organocatalytic Ring-Opening Polymerization, Pacifichem 2015（国際学会）, 2015 年 12 月 19 日, ホノルル（米国）

④ Toshifumi Satoh, Sub-10 nm Scale Nano-Organization in A_nB_m-Type Miktoarm Star Copolymers Consisting of Polycaprolactone and

Maltoheptaose, Japan-Korea Joint Seminar 2015（招待講演）(国際学会), 2015 年 10 月 30 日, 北九州国際会議場（福岡県・北九州市）

⑤ Takuya Isono, Issei Otsuka, Sami Halila, Redouane Borsali, Toyoji Kakuchi, Toshifumi Satoh, Sub-20 nm microphase-separated structures in hybrid block copolymers consisting of polycaprolactone and maltoheptaose, The 32nd International Conference of Photopolymer Science and Technology（招待講演）(国際学会), 2015 年 06 月 25 日, 幕張メッセ（千葉県・千葉市）

⑥ Toshifumi Satoh, Sub-10 nm Scale Nano-Organization in A_nB_m-Type Miktoarm Star Oligosaccharides based-Copolymers, Japan-France Joint Seminar on Functional Block Copolymer 2015（招待講演）(国際学会), 2015 年 06 月 1 日, 北海道大学（北海道・札幌市）

⑦齋藤憲吾・孫翰笙・磯野拓也・田島健次・陳文章・佐藤敏文、ポリフルオレンとポリ乳酸からなるブロック共重合体の合成とミクロ相分離構造、化学系学協会北海道支部 2015 年冬季研究発表会、2015 年 01 月 27 日、北海道大学（北海道・札幌市）

⑧齋藤 憲吾、孫 翰笙、磯野 拓也、田島 健次、陳 文章、佐藤 敏文、光分解性ブロック共重合体を用いた生分解性ナノ構造体の創製、2014 年度高分子学会北海道支部研究発表会、2015 年 01 月 26 日、北海道大学（北海道・札幌市）

⑨T. Isono, I. Otsuka, S. Halila, R. Borsali, T. Kakuchi, and T. Satoh, Synthesis and Self-Assembly of Hybrid Block Copolymers Consisting of Maltoheptaose and Polycaprolactone, 4th Franch Brazilian Meeting on Polymers（招待講演）, 2014 年 11 月 26 日, Florianopolis (Brazil)

⑩ Takuya Isono, Toyoji Kakuchi, Toshifumi Satoh, Synthesis and Morphological Characterization of Hybrid Block Copolymers Consisting of Maltoheptaose and Polycaprolactone, Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium 2014（招待講演）, 2014 年 11 月 20 日, Tainan (Taiwan)

⑪齋藤憲吾・磯野拓也・田島健次・佐藤敏文、ポリフルオレンを基盤とした rod-coil 型ブロック共重合体の合成と特性評価、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014 年 10 月 15 日、タワーホール船堀（東京都）

⑫Takuya Isono, Issei Otsuka, Redouane Borsali, Toyoji Kakuchi, Toshifumi Satoh, Synthesis and Nanoorganization of Miktoarm Star Polymers Consisting of Maltoheptaose and Polycaprolactone, Korea-Japan Joint Polymer Symposium 2014（招待講演）, 2014 年 09 月 29 日, Daejeon (Korea)

⑬Yao ZHANG, Takuya ISONO, Kenji TAJIMA, Toyoji KAKUCHI, Toshifumi SATOH, Synthesis and Nanoparticle Formation of Triblock Copolymers Consisting of Oligosaccharide and Polystyrene, 2014 年度北海道高分子若手研究会, 2014 年 08 月 29 日、定山渓ビューホテル（北海道・札幌市）

⑭笹森哲弥・磯野拓也・田島健次・佐藤敏文、主鎖中央にアゾベンゼンを有するポリ乳酸の合成と光応答性、2014 年度北海道高分子若手研究会, 2014 年 08 月 29 日、定山渓ビューホテル（北海道・札幌市）

⑮Toshifumi Satoh, Synthesis and Morphological Characterization of Miktoarm star Polymers Consisting of Maltoheptaose and Polycaprolactone, 2013 SNU-HU Chemistry symposium on "The Present Chemistry at SNU and HU"（招待講演）, 2013 年 12 月 13 日,ソウル市（韓国）

その他、3 件。

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕
○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
http://poly-bm.eng.hokudai.ac.jp/mol/

６．研究組織
(1)研究代表者
佐藤 敏文（ SATOH, Toshifumi ）
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：８０２９１２３５

(2)研究分担者
覚知 豊次（ KAKUCHI, Toyoji ）
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：８０１１３５３８

(3)研究分担者
陳 友根（ CHEN, Yugen ）
北海道大学・大学院工学研究院・特任助教
研究者番号：００７３１８３７

(3)研究分担者
磯野 拓也（ ISONO, Takuya ）
北海道大学・大学院工学研究院・特任助教
研究者番号：７０７４００７５