

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26505004

研究課題名(和文) 真空型帯電液滴ビームによる高空間分解能三次元質量分析イメージング

研究課題名(英文) High resolution 3D imaging with vacuum electrospray droplet ion beams

研究代表者

二宮 啓 (NINOMIYA, Satoshi)

山梨大学・総合研究部・准教授

研究者番号：10402976

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液の真空エレクトロスプレーをビームソースとする真空型帯電液滴ビーム銃の試作機を開発し、電流強度やビーム径を評価した。またその試作機を三重収束飛行時間型質量分析計に設置し、二次イオン質量分析を行うとともに二次イオン収率の絶対値を評価した。さらには帯電液滴ビームをエッチングビームとしても使用し、有機薄膜試料で深さ方向分析が行えることを確認した。以上の結果から、帯電液滴ビームによる二次元イメージング分析と深さ方向分析を融合することで三次元質量分析イメージングを実現できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We developed a technique for producing a stable electrospray of aqueous solution in a vacuum, and designed the prototype of a vacuum-type electrospray droplet ion (V-EDI) gun for surface and interface analysis. The V-EDI gun was connected to a triple-focus time-of-flight analyzer, and the secondary ion yields of some biomolecular samples produced by the V-EDI beams were measured. The secondary ion yields by the V-EDI beams were much enhanced than those by Ga ion beams. In addition, the biomolecular samples were etched by the V-EDI beams with less damage. From those results, the high resolution 3D imaging mass spectrometry could be realized by using the V-EDI beams.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：帯電液滴 二次イオン質量分析 イメージング 深さ方向分析 イオン銃

1. 研究開始当初の背景

有機分子を分析する有効な手段の一つに質量分析法がある。質量分析においては対象分子を適切な方法でイオン化し、生成したイオンを電場や磁場を用いて質量電荷比(m/z)ごとに分離する。イオン化法としてはマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法やエレクトロスプレーイオン化(ESI)法がよく用いられている。さらに近年では質量分析に位置情報も付加させた、いわゆる質量分析イメージングの研究が重要度を増している。これは分子が生体やデバイス中のどの場所でのどのような役割を果たしているかを直接的に観測することで、生体における代謝機能の解明や有機デバイスにおける品質管理・劣化機構の解明などに資するからである。MALDI法ではマトリックスを塗布した生体組織にレーザーを直接照射してイオン化することで、生体分子の m/z と位置情報を同時に取得できるようになってきた。ただしその空間分解能は10ミクロン程度が限界である。

一方、二次イオン質量分析法(SIMS)はイオン衝撃を利用して固体試料を脱離イオン化させ質量分析する手法である。 Cs^+ や Ga^+ などの単原子を使用すれば数10ナノメートルまでビームを集束できることから、極めて微細な領域のイメージング分析が可能である。しかしこれらの単原子イオンビームでは分子を壊すことなくソフトに脱離イオン化できないので、生体試料への適用においてはほぼ元素分析に限られていた。ところが近年 C_{60}^+ や Bi_3^{2+} などのClusterイオンビームが実用化されたことにより、SIMSにおいても有機物試料を対象としてイメージング分析を行うための研究が進められている。

2. 研究の目的

質量分析イメージングはMALDI法など様々なイオン化法によって試みられているが、1ミクロン以下の高い空間分解能で有機分子をイメージングできる手法はこれまでのところ開発されていない。それは分析対象分子のイオン化効率が低いことが最大の原因である。このような問題点を解決する一つの手段として、先に述べたクラスターよりもはるかに巨大なクラスターをSIMSに利用するための研究が近年進められている。その一つにアルゴンガスクラスターイオンビーム(GCIB)があり、特に有機試料において損傷を蓄積させることなくエッチングできることから、SIMSやX線光電子分光(XPS)法での深さ方向分析に画期的な進展をもたらした。ただしイオン化の効率についてはこれまでのクラスターイオンとそれほど変わらないことが報告されており、イオン化効率の向上が大きな課題となっている。

一方、研究代表者のグループでは大気圧下で水溶液をエレクトロスプレーさせることによって発生させた帯電液滴を、真空中に取り込んでイオンビームとして利用する帯電

液滴衝撃(Electrospray Droplet Impact: EDI)法を開発した。これまでの研究から、EDI法では比較的大きな生体分子をソフトに脱離イオン化できること、また有機・無機などの材料に関係なく元の化学状態を維持しながらエッチングできることが示されている。しかしこのEDI法では、ビームの輝度が低く、またビーム径を200ミクロン程度までにしか絞れないため、表面分析用のイオン銃としては実用化できていなかった。このような欠点を解消するべく、大気圧下でのエレクトロスプレーに代えて真空中で水溶液をエレクトロスプレーさせる技術(真空型のEDI法、V-EDIと称す)を開発し、それを巨大クラスターイオン銃のビームソースとして利用することを提案してきた。本研究は試料のイオン化効率が極めて高い本手法を最大限に利用して、感度と空間分解能に関して画期的な性能をもつイメージング分析のための要素技術開発を行うことを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では最初に真空エレクトロスプレーをSIMS用一次ビームとして利用するための研究を行った。まず真空エレクトロスプレーを利用するソース部の設計および最適化を進めた。一次イオンビームのイオン源としては、エレクトロスプレーのスプレー方向が常に一定で長時間安定であることが望まれる。またビーム集束の観点から、ビームソースをできるだけ点光源化することが集束には有利である。光源を小さくするために内径が10ミクロン程度のシリカエミッタをテストした。次に帯電液滴ビームを高い電流密度を維持したまま集束させるためのビーム輸送系を構築し、分析対象試料上でビームを集束させる実験を行った。分析対象試料上のビーム径を小さくするために、対物レンズと試料との距離をできるだけ短くするよう設計を工夫した。帯電液滴ビームを周期的な電場でスキャンしながら金属メッシュ試料などに照射し、そのときの二次電子像を取得してビーム径の評価を行った。

真空エレクトロスプレーを用いる帯電液滴(V-EDI)ビーム銃と質量分析装置のマッチングを考慮した上でイメージング分析用装置の構築を進めた。本研究では市販の飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)装置にV-EDIビーム銃を搭載した。ただしこの場合、一次イオンビームのパルス化が必須となるが、帯電液滴ビームのサイズ分布が広いと短パルス化は難しい。真空エレクトロスプレーにおいてはその環境が真空であるため脱溶媒がほぼ起こらず、サイズ分布はエレクトロスプレー発生原理(Rayleigh limit)から狭い範囲に収まるはずである。液滴のサイズ分布が揃っていれば、短パルス化も原理的には可能であるが、真空エレクトロスプレーのサイズ分布にある程度幅があることも想定し、一次ビームのパルス化を必要としない試料

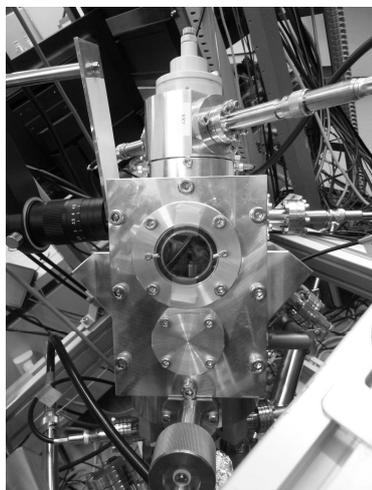


図 1. 真空型の帯電液滴ビーム(V-EDI)銃の試作機を飛行時間アナライザーに設置したときの写真。

電圧パルス化による飛行時間測定の研究も進めた。

上記のような準備を進めた上で、三重収束飛行時間分析計 (TRIFT アナライザー) に V-EDI 銃の試作機を設置し、三次元質量分析イメージングのテスト実験を行うこととした。図 1 に TRIFT アナライザーの試料チャンパーに V-EDI 銃を設置したときの写真を示す。高い空間分解能で三次元的に質量分析イメージングを実現させるためには、面方向分解能 (二次元) と深さ方向の分解能を両立させることが重要となる。そのため面方向分析 (二次元イメージング) での脱離イオン化条件と深さ方向分析でのエッチング条件をそれぞれ最適化するための研究を行った。

4. 研究成果

本研究の目的でもある高い空間分解能でイメージング分析を行うためには、電流密度 (輝度) を維持したままビーム径を十分集束させることが重要である。まず試料位置でのビームカレントを従来の大気圧型の帯電液滴ビーム銃と比較すると、10 倍以上増加することを確認した。次に、大きな質量をもつ帯電液滴でもビーム径を集束できるかどうかを確認するため、V-EDI 銃の先端部付近に設置した対物レンズと試料との距離が 20 mm 以下になるよう装置を改良するとともに、試料ホルダーの近くに二次電子検出器を設置した。一般にイオンビーム銃においては、ビームを周期的電場で走査しながら金属メッシュ試料などに照射し、発生した二次電子を検出して走査用シグナルと二次電子強度の相関をとることで二次電子像を取得する。取得した二次電子像のプロファイルを解析すればイオンビームの大きさを評価することができる。そこで帯電液滴ビームをステンレス製のメッシュ試料に照射したときの二次電子像を測定して、そのビーム径を評価することとした。図 2 に帯電液滴ビームをワイヤ

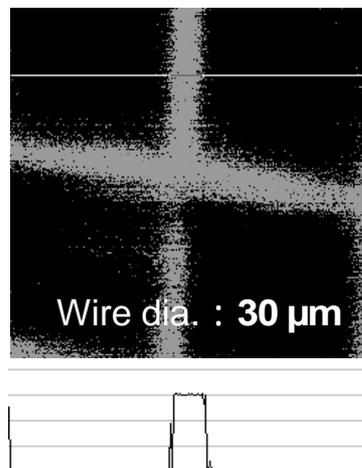


図 2. 帯電液滴ビームを SUS メッシュに照射したときの二次電子像。

径が 30 ミクロンのステンレスメッシュに照射して得られた二次電子像を示す。この二次電子像の強度プロファイルからビーム径を評価すると数ミクロン程度にまでビームが集束されていることがわかった。目標とする 1 ミクロン以下にはまだ到達できていないが、装置設計を最適化することさらに集束できると考えられる。

以前の研究において、大気圧型や真空型に関係なく、EDI 法では比較的大きな生体分子をソフトに脱離イオン化できること、また有機無機材料に関係なく元の化学状態を維持しながらエッチングできることが示されている。ただ SIMS における重要な感度指標である二次イオン収率については、V-EDI 法を他のイオンビームと直接比較することができなかったためよくわかっていなかった。そこで V-EDI 銃をアルバック・ファイ社製の三重収束飛行時間分析計 (TRIFT アナライザー) に設置して精密に二次イオン収率を評価するとともに、Ga イオンや Bi クラスターイオンを用いた場合と比較することで、真空型帯電液滴ビーム銃の有用性について評価した。まず V-EDI 銃の試作機と従来からある Ga イオンビームを発生できる液体金属イオン銃 (Ga-LMIG) をほぼ同じ入射角となるよう TRIFT アナライザーに設置し、両方のイオンビームによって発生する二次イオンの強度を直接的に比較する実験を行った。

ところで、通常の TOF-SIMS 装置においては連続的な一次イオンビームを短パルス化する必要があり、連続ビームを短パルス化するときのタイミングを飛行時間測定のアナライザーのスタート信号として利用している。そのパルス化された一次ビームを分析対象試料に照射し、生成された二次イオンを検出したときのタイミングをストップ信号とすることで飛行時間測定が完了する。そのためスタート信号の時間のばらつきが大きくなると、同じ m/z をもつ二次イオンでも検出器で検出される

タイミングのばらつきが大きくなり、結果として TOF-SIMS 測定における質量分解能が悪化してしまう。通常の TOF-SIMS 装置の場合、パルス化された一次ビームの時間幅を 10 ナノ秒以下にすることで、数 1000 以上の質量分解能を確保している。帯電液滴ビームの場合、その m/z は主要なもので 10000 以上であり、しかもある程度広い範囲に分布していることが研究の過程で判明した。このような場合、10 ナノ秒以下のパルス幅にして試料に照射することは極めて困難であった。そこで本研究では帯電液滴ビームをパルス化せず、生成された二次イオンをパルス化するときのタイミングをスタート信号として利用する手法を構築した。具体的には、発生させた二次イオンを TRIFT アナライザーへ加速して輸送するための 3 kV の試料電圧をパルス化することで TOF 測定を行った。

実験では 10 kV の高電圧で加速させた Ga イオンおよび帯電液滴ビームを有機薄膜試料に照射し、生成された二次イオンの強度を比較した。図 3 に Ga-LMIG および V-EDI をアミノ酸のアルギニン ($C_6H_{14}O_2N_4$, 分子量 174.20) およびペプチドの Des-Arg⁹-Bradykinin ($C_{24}H_{61}N_{11}O_{10}$, 分子量 904.02) 薄膜試料に照射して測定を行ったときの二次イオンスペクトルを示す。有機薄膜試料は Si 基板上にスピコート法によって数 10 ナノメートル程度の薄膜を作成した。図 3(a) に示すように、Ga イオンでアルギニン測定を行ったときには、 m/z 43 や m/z 70 などの典型的な分解片イオンの強度がプロトン付加アルギニン $[M+H]^+$ よりもかなり高く、破壊的なイオン化となっていることがわかる。なお Ga イオンによる測定においては、通常の一次イオンビームパルス化によって TOF-SIMS 測定を行っており、このときのパルス幅は 100 ns であった。また連続ビームにおけるビームカレント 100 pA、パルス化の周波数 10.8 kHz、測定時間 30 s であるので、Ga イオンの入射数は 2.0×10^7 個と見積もれる。この測定での $[M+H]^+$ の検出数は 140 であったので、二次イオン収率の絶対値を算出すると 7.0×10^{-6} となる。一方、図 3(b) に 10 kV で加速した V-EDI ビームによりアルギニン薄膜を測定したときの二次イオンスペクトルを示す。帯電液滴をアルギニンに照射した場合には、分解片イオンよりもプロトン付加分子の強度が高く、分子があまり壊れずソフトにイオン化できていることがわかる。この測定においては、試料電圧パルス化による TOF-SIMS 測定を行っており、ビームカレントは 1.5 nA、半値幅 20 ns、周波数 21.4 kHz、測定時間 30 s であった。また以前に行った帯電液滴そのものの m/z 分布測定およびエレクトロスプレー発生条件を規定する Rayleigh Limit の条件から帯電液滴の価数は少なくとも 200 以上と見積もられる。これらの数値より、図 3(b) の二次イオン測定に寄与した帯電液滴入射数を算出すると 6.0×10^5

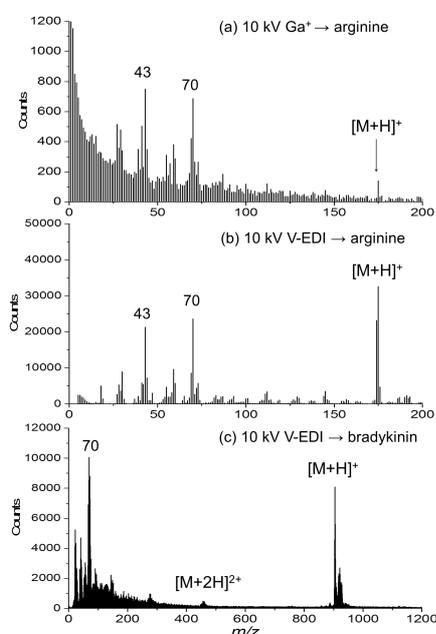


図 3. 10 kV で加速した Ga イオン(a)および V-EDI(b)によってアルギニンを測定したときの二次イオンスペクトルと Bradykinin を 10 kV の V-EDI で測定したときの二次イオンスペクトル(c)。

個程度となる。 $[M+H]^+$ の検出数は 32534 であったので、二次イオン収率の絶対値は $32534 / (6.0 \times 10^5) = 5.4 \times 10^{-2}$ と算出できる。つまり 1 粒子衝撃あたりの二次イオン収率を比較すると、帯電液滴は Ga イオンより約 7700 倍も二次イオン発生効率が高いことがわかる。ただし 25 keV の Bi_3^+ を用いた場合のアルギニンの二次イオン収率が 5.9×10^{-3} と報告されているので、アルギニンについては V-EDI と Bi クラスタでそれほど大きな差があるわけではない。V-EDI 法の真価が発揮されるのは、質量が 500u 以上の比較的大きな生体分子である。分子量が 900 程度の Bradykinin の場合には、Ga イオンではプロトン付加分子は全く観測できなかったが、図 3(c) に示すように、帯電液滴ビームではプロトン付加 Bradykinin がアルギニンの場合と同等の強度で観測された。また 30 kV の Bi_3^+ で同じ Bradykinin 試料を測定してみると、プロトン付加分子と比較して分解片イオンの強度がかなり高かった。V-EDI による二次イオン収率を計算してみると、現在市販されているイオン銃で最も性能が高いと考えられる Bi_3 よりも 100 倍以上収率が高かった。以上のことから、帯電液滴は有機分子をイオン化する効率が極めて高いことを実用的な質量分析計による測定で実証することができたと考えられる。

飛行時間型質量分析に用いたこの TRIFT アナライザーは、集束させたイオンビームを走査して分析を行う走査型イメージングと、イオンビームを走査せず二次イオンが発生した位置の情報を保持させたまま飛行させて

検出器でその位置情報を取得する投影型イメージングの両方のイメージング分析が可能である。Ga-LMIG はビーム径をマイクロン以下に集束できるが、V-EDI ビームについてはまだ1マイクロン以下までビームを集束できなかったため、投影型でイメージング分析のテストを実施した。10 kV で加速した V-EDI ビームを走査せずに Ni メッシュに照射したところ、十分コントラストの高いイメージ像を取得することができた。さらには帯電液滴ビームを脱離イオン化だけでなくエッチングビームとしても使用し、アミノ酸薄膜試料で高分解能の深さ方向分析が行えることを確認した。

以上の結果から、帯電液滴ビームによる二次元イメージング分析と深さ方向分析を融合することで、当初の目的である三次元質量分析イメージングが可能であると考えられる。また V-EDI 法による高い二次イオン収率を活用すれば、生体を構成する様々な高分子をこれまでの手法よりもはるかに高感度かつ高い空間分解能で分析できるようになると期待される。総括すると、本研究開発で試作した V-EDI 銃を実用化できれば、既存の分析装置の性能を飛躍的に向上できることは確実といえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

(1) Satoshi Ninomiya, Kentaro Yoshimura, Lee Chuin Chen, Sen Takeda, Kenzo Hiraoka, "Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis of Renal Cell Carcinoma with Electro spray Droplet Ion Beams", *Mass Spectrometry*, 6[1], 2017, pp. A0053_1-6, DOI: 10.5702/massspectrometry.A0053, 査読有.

(2) 二宮啓, "質量分析のための粒子衝撃型脱離イオン化法", *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan (質量分析)*, 第 65 巻 第 1 号 pp. 17-20, 2017 年 2 月 1 日発行, 査読有.

(3) Yuji Sakai, Satoshi Ninomiya, Kenzo Hiraoka, "Sputtering properties for polyimide by vacuum electro spray droplet impact (V-EDI) using size-selected cluster ions", *Surface and Interface Analysis*, 49[2], 2017, pp. 127-132, DOI: 10.1002/sia.6070, 査読有.

(4) Satoshi Ninomiya, Yuji Sakai, Ryo Watanabe, Mauo Sogou, Takuya Miyayama, Daisuke Sakai, Kastumi Watanabe, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka, "Secondary ion yields for vacuum-type electro spray droplet beams measured with a triple focus time-of-flight analyzer", *Rapid*

Communications in Mass Spectrometry, 30[20], 2016, pp. 2279-2284, DOI: 10.1002/rcm.7703, 査読有.

(5) Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Yuji Sakai, Kenzo Hiraoka, "Secondary ions produced by electro spray droplet impact with m/z selection from 10^3 to 10^6 ", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 34[3], 2016, pp.03H116_1-6, DOI: 10.1116/1.4943024, 査読有.

(6) 二宮啓, "クラスターイオンの使い道 (SIMS & XPS)", *表面科学 Vol.37, No. 4*, pp. 178-183, 2016 年 4 月 10 日発行, 査読有.

(7) Yuji Sakai, Rio Takaishi, Satoshi Ninomiya, Kenzo Hiraoka, "XPS depth analysis of metal/polymer multilayer by vacuum electro spray droplet impact", *Surface and Interface Analysis*, Vol.47[1], 2015, pp. 77-81, DOI: 10.1002/sia.5669, 査読有.

(8) Satoshi Ninomiya, Lee Chuin Chen, Yuji Sakai, Kenzo Hiraoka, "Evaluation of a diode laser assisted vacuum-type charged droplet beam source", *Surface and Interface Analysis*, Vol.46[S1], 2014, pp.364-367, DOI: 10.1002/sia.5532, 査読有.

〔学会発表〕(計 13 件)

(1) 二宮啓, 十河真生, 坂井大輔, 渡邊勝己, チェンリーチュイン, 平岡賢三, "帯電液滴およびガスクラスター衝撃による二次イオンの測定" (16p-424-6), 2017 年<第 64 回> 応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 16 日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市).

(2) 二宮啓, 平岡賢三, "クラスターイオンの使い道 (SIMS&XPS)" (1Fp01, 表面: 表面分析研究部会「実用表面分析の最前線」(依頼講演)), 2016 年真空・表面科学合同講演会, 2016 年 11 月 29 日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市).

(3) 二宮啓, 十河真生, 宮山卓也, 坂井大輔, 渡邊勝己, チェンリーチュイン, 平岡賢三, "真空型帯電液滴およびクラスタービームによる二次イオン収率" (14p-B6-6), 2016 年<第 77 回> 応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 14 日, 朱鷺メッセ(新潟県新潟市).

(4) Satoshi Ninomiya, Yuji Sakai, Mauo Sogou, Takuya Miyayama, Daisuke Sakai, Kastumi Watanabe, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka, "Time-of-flight secondary ion mass spectrometry with a vacuum-type

electrospray droplet ion gun” (01-4), The International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (SISS-18), July 21-22 (presented on 21) 2016, Seikei University(Tokyo, Japan).

(5) 二宮啓, 境悠治, 十河真生, 宮山卓也, 坂井大輔, 渡邊勝己, チェンリーチュイン, 平岡賢三, “真空型帯電液滴ビームによる二次イオン収率増加効果”, 日本学術振興会「マイクロビームアナリシス第141委員会」第164回研究会, 2016年5月24日, 株式会社堀場製作所 東京オフィス(東京都千代田区).

(6) 渡邊諒, 二宮啓, 境悠治, チェンリーチュイン, 平岡賢三, “帯電液滴およびGaビーム衝撃により生成される二次イオンの収率”(1P-39) 第64回質量分析総合討論会, 2016年5月18日, ホテル阪急エキスポパーク(大阪府吹田市).

(7) 二宮啓, 境悠治, 十河真生, 宮山卓也, 坂井大輔, 渡邊勝己, チェンリーチュイン, 平岡賢三, “飛行時間型質量分析計に搭載した真空型帯電液滴ビーム銃による二次イオンの測定”(20p-H137-5), 2016年<第63回>応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月20日, 東京工業大学 大岡山キャンパス(東京都目黒区).

(8) 二宮啓, 境悠治, チェンリーチュイン, 平岡賢三, “真空型帯電液滴ビーム銃の開発と表面分析への応用”(2Fp07, 依頼講演), 2015年真空・表面科学合同講演会, 2015年12月2日, つくば国際会議場(茨城県つくば市).

(9) Satoshi Ninomiya, Yuji Sakai, Lee Chuin Chen, Kenzo Hiraoka, “Secondary ions produced by electrosprayed droplet impacts with m/z selection from 10^3 to 10^6 ”(IN1-TuM5), 20th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMSXX), September 13-18 (presented on Sep. 15) 2015, The Westin Seattle(Seattle, United States).

(10) 二宮啓, 境悠治, チェンリーチュイン, 平岡賢三, “帯電液滴ビームを用いる SIMS イメージングの展望”(3C-01-1030), 第63回質量分析総合討論会, 2015年6月19日, つくば国際会議場(茨城県つくば市).

(11) 二宮啓, 境悠治, チェンリーチュイン, 平岡賢三, “真空エレクトロスプレーにより得られる帯電液滴ビームの特性”(14p-C1-2), 2015年<第62回>応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月14日, 東

海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市).

(12) 二宮啓, 境悠治, チェンリーチュイン, 平岡賢三, “高性能な帯電液滴ビーム銃に関する研究開発” 日本学術振興会「マイクロビームアナリシス第141委員会」第159回研究会, 2015年2月19日, 成蹊大学(東京都武蔵野市).

(13) 二宮啓, 境悠治, チェンリーチュイン, 平岡賢三, “真空エレクトロスプレーにより生成される帯電液滴の質量電荷比分布”(18p-A14-11), 2014年(平成26年)第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月18日, 北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市).

〔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〕
ホームページ等
(1) 山梨大学教員情報ページ
<http://nerdb-re.yamanashi.ac.jp/Profiles/337/0033684/profile.html>

(2) 山梨大学 工学部 研究紹介 新しいイオンビームの開発とその応用に関する研究
<http://www.eng.yamanashi.ac.jp/laboratory/sninomiya/>

6. 研究組織

(1)研究代表者
二宮 啓 (NINOMIYA Satoshi)
山梨大学・大学院総合研究部・准教授
研究者番号: 10402976

(2)研究協力者
平岡 賢三 (HIRAOKA Kenzo)
山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・特命教授
研究者番号: 80107218

境 悠治 (SAKAI Yuji)
山梨大学・クリーンエネルギー研究センター・研究員
研究者番号: 10594103

チェン リーチュイン (CHEN Lee Chuin)
山梨大学・大学院総合研究部・准教授
研究者番号: 40585577