

Title	ナノスケール電荷分布解析を目指したケルビン力顕微鏡の電位像形成機構の定量的解明
Author(s)	笹原, 亮
Citation	科学研究費補助金研究成果報告書: 1-6
Issue Date	2012-06-04
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/10594
Rights	
Description	研究種目: 若手研究 (A), 研究期間: 2009 ~ 2011, 課題番号: 21686004, 研究者番号: 40321905, 研究分野: 表面科学, 科研費の分科・細目: 応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 4日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686004

研究課題名（和文）ナノスケール電荷分布解析を目指したケルビン力顕微鏡の電位像形成機構の定量的解明

研究課題名（英文）Identification of the origin of nanoscale image contrast in contact potential difference maps given by a Kelvin probe force microscope

研究代表者

笹原 亮（SASAHARA AKIRA）

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：40321905

研究成果の概要（和文）：

双極子の大きさが異なる吸着カルボン酸イオンをケルビン力顕微鏡（KPFM）で解析し、接触電位差（CPD）像に分子位置に対応したコントラストが現れることを見出した。このナノスケールCPD像コントラストは、探針-試料間の相互作用力、探針の振動振幅、トンネル電流による攪乱を受けていないことがわかった。本研究はナノスケールCPD解析がKPFMを用いて可能であることを実証し、ナノスケールCPD解析の更なる高精度化への課題として、探針の先鋭化と誘起電荷の解析を抽出した。

研究成果の概要（英文）：

Mixed monolayers of acetate and trifluoroacetate anions were examined by a Kelvin probe force microscope (KPFM). Obtained contact potential difference (CPD) maps showed the CPD change on the molecules. Such nanometer scale contrast in the CPD map was independent of the perturbation of cantilever oscillation frequency, cantilever oscillation amplitude, and tunneling current flowing between the tip and sample. The results proved that the nanometer scale CPD contrast by the KPFM shows true surface potential. It was found that the control of the cantilever oscillation amplitude and the investigation of tip-induced charges on the sample surface are necessary for further precise CPD analysis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	14,700,000	4,410,000	19,110,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	20,600,000	6,180,000	26,780,000

研究分野：表面科学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡、ケルビン力顕微鏡、表面電位、接触電位差

1. 研究開始当初の背景

ケルビン力顕微鏡（KPFM）は非接触型原子間力顕微鏡（NC-AFM）の応用測定法であり、試料表面の凹凸像と接触電位差（CPD）像を

同時に与える走査プローブ顕微鏡（SPM）である。先端に探針のついた梃（カンチレバー）を共振周波数で振動させて試料表面に接近させ、探針に働く引力（ファンデルワールス

力、静電気力、化学結合力などの合力)を共振周波数の変化(周波数シフト)として観測する。探針-試料間距離は周波数シフトが一定になるように制御され、探針の位置を記録して凹凸像とする。探針-試料間には交流電圧を印加し、探針-試料間に働く静電気力を変調する。静電気力は探針-試料間のCPDに起因しており、交流電圧と同じ周波数で変調された静電気力成分を0にする直流電圧がCPDに相当する。変調された静電気力はロックインアンプを用いて検出し、CPDに相当する直流電圧を記録して、CPD像とする。

KPFMの注目すべき点は、CPD像のコントラストがナノスケールに及ぶことである。CPDに基づいた電位・電荷分布のナノスケール解析が実現すれば、触媒作用、電子放出、摩擦、粘着など、ナノスケール構造が源泉となる表面現象の理解とその応用が進展する。

研究開始当初、ナノスケールのCPD像コントラストが電位や電荷分布に対応するかどうかは立証されていなかった。表面電位の分布がナノスケールで規定された試料は無く、また、表面電位をナノスケールの空間分解能で計測手法が他に無いためである。KPFM計測に用いる探針の先端は曲率半径50 nm、頂角40°、長さ20 μmに及び、ナノスケール領域の解析には巨大といえる。この巨大な探針で距離依存性が小さい静電気力の局所的な変化を検出することができるかどうかは自明ではない。従って、KPFMが与えるCPD像コントラストは、巨視的な仕事関数の概念をナノスケールに拡張し、定性的に解釈されていた。例えば、Na吸着二酸化チタン(TiO₂)表面のCPD像では、CPDがNa原子上の原子サイズ領域で減少する。このCPDの減少は、「Na原子からTiO₂への電子の移動が真空側に向けた電気双極子を形成し、仕事関数を減少させるため、探針の仕事関数を基準にしたCPDが減少する」と説明されていた。

申請者は、分子双極子の大きさが異なる分子を用いれば、表面電位の分布を規定したKPFM計測の標準試料を作製できると着想した。力学的相互作用、探針の振動に伴うエネルギー損失、探針-試料間に流れるトンネル電流をCPDと共に同時測定すれば、ナノスケールのCPD像コントラストに影響を与える物理量を特定でき、KPFMが与えるCPD像に正しい物理解釈を与えられる、と考えた。

2. 研究の目的

本研究では、KPFMが与えるCPD像のナノスケールコントラストと表面電位の対応を実験的に解明すること、及び、探針-試料間に

作用する物理量(相互作用力、探針の振動エネルギー、探針-試料間に流れるトンネル電流)の変動がCPD像コントラストに与える影響を解明することを目的とした。これらを達成すれば、KPFMは電位分布・電荷分布測定法として大きく発展する。

3. 研究の方法

研究は、超高真空型原子間力顕微鏡(日本電子、JSPM4500A)を基に構築したKPFMを用いて実施した。CPD計測は導電性n型Siカンチレバーを用いて室温、暗中で行った。走査トンネル顕微鏡(STM)観察も、Siカンチレバーを探針として用いて行った。

CPD像コントラストに対する相互作用力、探針の振動エネルギー、探針-試料間のトンネル電流の影響は、TiO₂(110)-(1×1)表面で実施した。TiO₂(110)表面はその構造が原子スケールでよくわかっており、物理量と構造を対応させる標準試料となる。図1(a)に示すように、(1×1)表面は[001]方向に伸びるO原子列とTi原子列から成る。

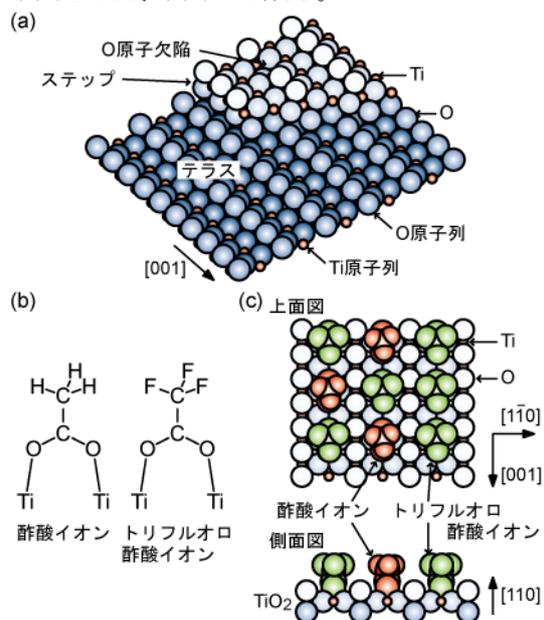


図1. (a) TiO₂(110)-(1×1)表面のモデル図。(b) TiO₂表面に吸着した酢酸イオンとトリフルオロ酢酸イオンのモデル図。両イオンはカルボキシル基を介して2つのTi原子にブリッジ型に結合する。(c) 酢酸イオン/トリフルオロ酢酸イオン混合単分子膜のモデル図。

CPD像コントラストと表面電位の対応を解析する試料には、酢酸イオンとトリフルオロ酢酸イオンの混合単分子膜表面を用いた。図1(b)、(c)に示すように、酢酸イオンとトリフルオロ酢酸イオンはTiO₂(110)表面に直立して0.6 nm×0.65 nmの格子状に配列し、単分子膜を形成する。吸着した酢酸イオンとトリフルオロ酢酸イオンの電気双極子の大き

さは異なると期待される。従って、両イオンの混合単分子膜は電位を局所的に変動させた試料となる。各イオンの電気双極子の大きさは、単分子膜の形成に伴う $\text{TiO}_2(110)$ 表面の仕事関数の変動は、ケルビンプローブ法を用いて計測した。

4. 研究成果

図2は $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面で取得した凹凸像、CPD 像、振幅像、周波数シフト像である。凹凸像(a)では、高さ 0.32 nm のステップで区切られた平滑なテラスが観察された。テラス内の [001] 方向に伸びる明るい列は立体的に高い O 原子列であり、列内の暗い部分(矢印)は O 原子欠陥である。CPD 像(b)の明るい部分は、CPD がより小さい(試料の仕事関数がより小さく、電位はより負である)領域に相当する。CPD 像中の平均値は 0.73 V だった。これは、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面の巨視的な仕事関数 5.3 eV と n 型 Si の典型的な仕事関数 4.6 eV の差に近い。テラス内の CPD には、約 10 mV の変動が観察された。また、部分的に [001] 方向の 5 mV 以下の弱い縞状コントラストが観察された(図中矢頭)。縞の明るい部分は O 原子列の位置だった。O 原子欠陥の位置では一義的な CPD の増減は確認できなかった。探針の振動振幅、振動周波数の変動はそれぞれ 0.02 nm、2 Hz 以下だった。振動振幅像、振動周波数像には表面の凹凸に対応するコントラストは現れなかった。別途測定したトンネル電流像は(d)と同様の周期ノイズを示し、表面の凹凸に対応するコントラストを示さなかった。

テラス内の CPD の変動は、O 原子列上に吸着した H 原子に因ると考えている。O 原子列上には真空槽中の H_2O 分子の解離により OH 基が形成され、OH 基は不均一に分布する。OH 基は分極しているため、テラス内の CPD に不均一な変動を与える。KPFM の凹凸像で OH 基の観察に成功した例はなく、今後解析を進める。

O 原子欠陥は脱離した O 原子が残した電子により負に帯電しているが、CPD 像コントラストに変化は見られなかった。今後、探針の軸部を先鋭化して軸部に働く静電気を抑制し、CPD 検出の位置分解能の向上を図る。

O 原子列上の CPD が Ti 原子列上に比較して小さく測定された結果は、巨視的な仕事関数の概念では説明できない。最表面に露出した O 原子は、真空側から試料側に向けた電気双極子を形成しているとみなせる。従って、仕事関数は大きくなるからである。また、探針-試料表面間の距離の変動でも説明できない。

後述するように、探針と TiO_2 表面の距離の変化に伴う CPD の減少は 1 nm で 6 mV 程度である。CPD 像での 5 mV の変化は 0.8 nm に相当し、凹凸像における 0.03 nm の探針位置変化(図2(e))と一致しない。可能性の一つとして、接近した探針による電荷の誘起がある。先端が負に帯電した探針が接近する際、試料表面では真空側に向けた電気双極子が形成される。O 原子は Ti 原子より分極率が大きく、O 原子列はより大きく分極される。その結果として、O 原子列上で測定される CPD がより正になりうる。得られた結果は、表面の分極率と CPD 像コントラストの対応を説明する必要があることを示している。

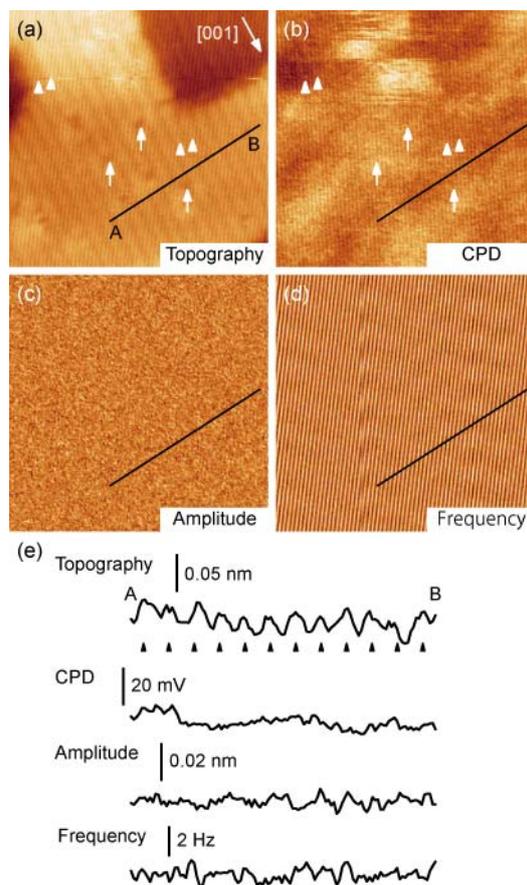


図2. $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面の KPFM 測定結果。(a)凹凸像、(b)CPD 像、(c)探針の振動振幅像、(d)探針の振動周波数像。凹凸像では物理的に高い部分、CPD 像では CPD がより小さい部分、振幅像では振幅がより小さい部分、周波数像では周波数がより低い部分が明るく表されている。(e)画像中の直線に沿った断面図。矢頭は O 原子列の位置を表す。画像サイズ: 15 nm × 15 nm、周波数シフト (Δf): -88 Hz、カンチレバーの振動の全振幅 (A_{pp}): 3.3 nm。

図3は、図2の KPFM 測定に続いて計測した、(a)周波数シフト、(b)CPD、(c)カンチレバーの振動振幅、(d)探針-試料間に流れるトンネル電流の、探針-試料間距離に対する依存性を示す。KPFM 計測の位置を距離の原点と

し、探針を原点から真空側、さらに原点へ移動した。(a)、(c)、(d)中のスパイク状のノイズは積算回数を増やすと消失し、探針移動に伴うノイズであるが、その発生機構は不明である。(d)のノイズは100 nm以上の距離まで探針の移動を行っても同じ電流値でランダムに現れ、探針-試料間のトンネル電流ではない。

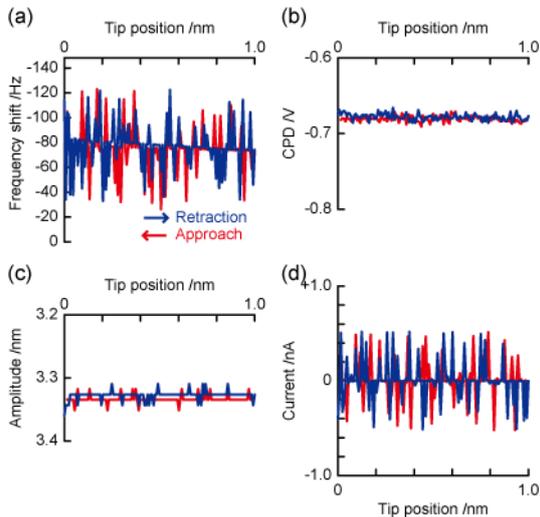


図3. $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ 表面で計測した(a)周波数シフト、(b)CPD、(c)カンチレバーの振動の全振幅、(d)探針-試料間に流れるトンネル電流の距離依存性。直前の KPFM 計測時の探針位置を 0 とし、真空側が探針位置の正方向である。

通常、原子スケールの凹凸観察に適切な探針-試料間距離、周波数シフトはそれぞれ 0.1 nm、数 Hz の範囲内にある。周波数シフトカーブ(a)は、探針を原点から 1 nm 離すと周波数シフトが 9 Hz 減少することを示しており、原子スケール凹凸像観察に必要な条件をよく示している。

CPD カーブ(b)は、CPD の測定幅が 0.02 V 程度であることを示す。また、探針を原点から離すと CPD は減少し、減少量は 1 nm の位置で約 6 mV に達する。この減少は CPD を測定できなくなる距離 100 nm まで続くが、減少の機構は不明である。

振動振幅スペクトル(c)は、ノイズを除いた振幅の変動幅が 0.01 nm 以下であることを示した。距離に対する CPD の変化が直線的であると仮定すると、(b)から 0.01 nm の変化に対する CPD の変化は 0.06 mV となる。従って、振幅の変動は CPD に影響を与えないと考えられる。実際の走査時の振幅の変動幅は、図 2(e)に示すように 0.02 nm 以下だった。

トンネル電流スペクトル(d)は、KPFM 測定時のトンネル電流が 0 であることを示した。KPFM 測定時には約 +0.7 V の CPD に相当する直流電圧を印加している。 $\text{TiO}_2(110)$ 表面の

STM 観察は、試料バイアス +1.0 V、トンネル電流 1.0 nA の条件で可能である。即ち、KPFM 測定時には STM 観察が可能な状態にあるにも関わらず、トンネル電流が検出されていないことになる。これは、使用した装置が約 300 kHz の交流トンネル電流を検出できないことを示している。従って、交流トンネル電流や、振動する探針が誘起する電荷の CPD に対する影響を明らかにすることが課題となる。300 kHz 程度の加振振動に対応できる帯域をもつ高感度アンプを装置に組み込み、交流成分の解析を進める。

図 4(a)、(b)はそれぞれ 10 L ($1\text{L}=10^{-6}\text{Torr}$) の酢酸ガス、トリフルオロ酢酸ガスの単分子膜の非占有状態 STM 像である。基板表面に対して (2×1) の周期で配列した個々の点像がイオンである。酢酸イオン単分子膜は $\text{TiO}_2(110)$ 表面の仕事関数を 1.1 eV 減少させ、トリフルオロ酢酸イオン単分子膜は 0.2 eV 増加させた。

イオンを、距離 d 離れた電荷 $\pm q$ からなる双極子 qd とする。イオンの単分子膜を、 TiO_2 表面に形成された平行平板コンデンサーと考える。平板の面積を S 、イオンの面密度を σ 、誘電率を ϵ 、コンデンサーでの電位の変動を V とすると、

$$q\sigma S = \epsilon S/d \times V$$

となる。 (2×1) 周期で配列したイオンの面密度は $2.6 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ である。真空の誘電率を仮定すると、酢酸イオンは真空側に向けた大きさ $3.7 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ 、トリフルオロ酢酸イオンは試料側に向けた大きさ $0.68 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ の電気双極子となる。混合単分子膜は、表面電位がナノスケールで変動した試料となる。

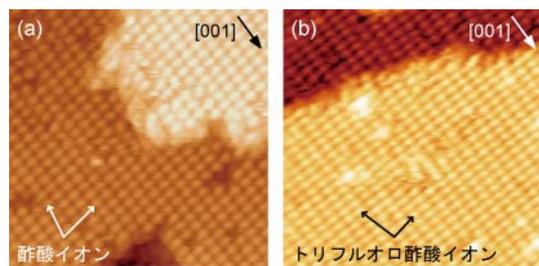


図4. (a)酢酸イオン、(b)トリフルオロ酢酸イオンの単分子膜の STM 像。画像サイズ: 15 nm × 15 nm、試料バイアス (V_s): +1.0 V、トンネル電流 (I_t): 1.0 nA。

図 5(a)は 3 L のトリフルオロ酢酸ガスに暴露した $\text{TiO}_2(110)$ 表面の STM 像である。個々の点像がトリフルオロ酢酸イオンであり、数密度は 1.2 nm^{-2} だった。この表面を 2 L の酢酸ガスに暴露して観察した結果が図 2(b)である。 (2×1) の周期で配列した、高さ(明るさ)が 0.07 nm 異なる点像が観察された。高

い点像、低い点像の数密度はそれぞれ 0.6 nm^{-2} 、 1.4 nm^{-2} だった。

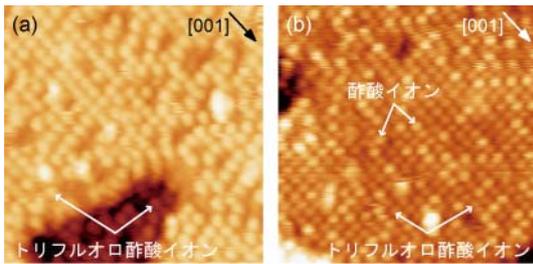


図 5. (a) 3 L のトリフルオロ酢酸ガスに暴露した $\text{TiO}_2(110)$ 表面の STM 像。 (b) (a) の表面を 2 L の酢酸ガスに暴露して得られた表面の STM 像。画像サイズ: $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ 、 $V_s: +1.0 \text{ V}$ 、 $I_t: 1.0 \text{ nA}$ 。

数密度に基づき、高い点像を酢酸イオン、低い点像をトリフルオロ酢酸イオンに帰属した。画像の高さは酢酸イオンの CH_3 基、トリフルオロ酢酸イオンの CF_3 基に局在した最低非占有軌道 (LUMO) の空間分布を反映している。

図 6 は酢酸/トリフルオロ酢酸混合単分子膜表面で取得した凹凸像、CPD 像、振幅像、周波数シフト像である。凹凸像 (a) では (2×1) 周期で配列した点像を確認できた。断面図 (e) に示すように、点像の高さには $0.02\text{--}0.03 \text{ nm}$ の差異が観察された。CPD 像 (b) では、分子の位置に対応するコントラストを確認した。また、点像の位置の CPD には、約 20 mV の差を確認した。振幅像 (c) ではステップ付近が明るく、最大で 0.03 nm の振幅の減少が観察された。周波数像 (d) には表面の凹凸に対応するコントラストは現れなかった。

凹凸像での点像の高さからは、酢酸イオンとトリフルオロ酢酸イオンを識別できなかった。 $0.02\text{--}0.03 \text{ nm}$ の高さの差は H 原子と F 原子のファンデルワールス半径の差 0.015 nm に相当する。しかし、画像高さはイオンの分布やイオン間相互作用による電子状態の違いによる探針-イオン間の力学的相互作用の差異を反映する可能性がある。混合単分子膜を固定バイアスで NC-AFM 観察した場合には、静電気力の大きさを反映し、両イオンの画像高さの差は $0.07\text{--}0.10 \text{ nm}$ となる。凹凸像での高さの差 $0.02\text{--}0.03 \text{ nm}$ は、各イオン上で局所的な CPD が相殺されていることを示す。

CPD 像では点像の位置で $10\text{--}30 \text{ mV}$ の差が確認できた。CPD の変動がイオンの点像の範囲で現れたこと、変動値が $\text{TiO}_2(110)\text{--}(1 \times 1)$ 表面の変動幅より大きいことから、CPD 像のコントラストは酢酸イオンとトリフルオロ酢酸イオンが与える局所的な CPD に対応すると考えている。

振幅像では、ステップ近傍での探針の振動

振幅の変動が現れた。この振動振幅の変動は、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面においても時折観察された。振動振幅の変動は、探針-試料間距離の変動をもたらす。探針-試料間距離の変動は数 mV の CPD の変動に繋がる可能性がある。CPD の精密解析には、振幅をフィードバック制御したほうが望ましい。

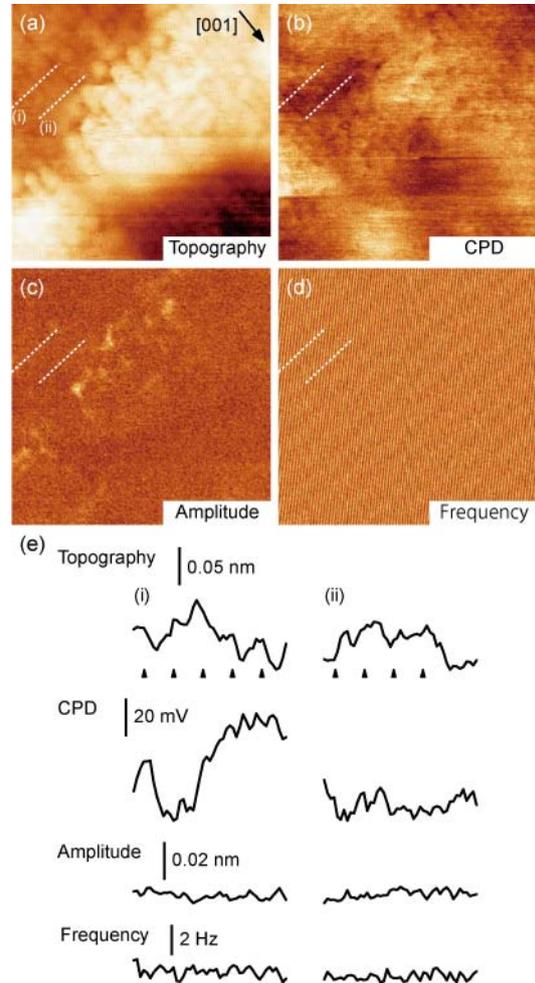


図 6. 酢酸イオン/トリフルオロ酢酸イオン混合単分子膜表面の KPFM 測定結果。(a) 凹凸像、(b) CPD 像、(c) 探針の振動振幅像、(d) 探針の振動周波数像。(e) 画像中の直線に沿った断面図。凹凸像では物理的に高い部分、CPD 像では仕事関数がより小さい部分、振幅像では振幅がより小さい部分、周波数像では周波数がより低い部分が明るく表されている。矢頭は周期配列したイオンの位置を表す。画像サイズ: $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$ 、 $\Delta f: -54 \text{ Hz}$ 、 $A_{pp}: 3.1 \text{ nm}$ 。

本研究では、KPFM が与える CPD 像のナノスケールのコントラストが試料表面の局所電位に対応することを実証した。表面凹凸像に原子スケールコントラストが確認でき、加振振幅像にコントラストが現れない状態で KPFM 観測を実施すれば、CPD を安定して計測できることもわかった。

更に、高空間分解能・高感度 CPD 計測に必要な課題として、振動振幅の制御と誘起電荷

解析を抽出した。今後は、CPD 像コントラストの定量解析、誘起電荷に由来する高周波トンネル電流の影響、CPD 像コントラストに対する探針形状の影響の解明を進める。酢酸/トリフルオロ酢酸単分子膜の詳細な構造解析を電子線回折法などにより進め、定量解析のための標準試料として発展させる。広帯域電流アンプをトンネル電流検出回路に組み込み、高周波トンネル電流像の取得を試みる。探針軸部を収束イオンビームを用いて先鋭化し、探針先端部での高精度な静電気力検出を実現する。以上をもって、CPD 計測の更なる精密化を実現し、ナノ技術の高度化に促進する。

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 5 件)

① A. Sasahara, C. L. Pang, and M. Tomitori, "Atomic scale analysis of ultra thin SiO₂ films prepared on TiO₂(100) surfaces" *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20189-20194. 査読有

② A. Sasahara and H. Onishi, "Surface Science Approach to Photochemistry of TiO₂" *Solid State Phenom.* **2010**, *162*, 115-133. 査読有

③ A. Sasahara and M. Tomitori, "Frequency Modulation Atomic Force Microscope Observation of TiO₂(110) Surfaces in Water" *J. Vac. Sci. and Technol. B* **2010**, *28*, (3) C4C5-C4C10. 査読有

④ 笹原 亮、富取 正彦 「身近になりつつある酸化物表面の原子スケール観察」 *未来材料* **2010**, *11*, 2-5. 査読無

⑤ A. Sasahara, K. Hiehata, and H. Onishi, "Metal-to-Oxide Charge Transfer Observed by a Kelvin Probe Force Microscope" *Catal. Surv. Asia* **2009**, *13*, (1) 9-15. 査読有

[学会発表] (計 9 件)

① 芳 哲也、笹原 亮、富取 正彦 「周波数変調原子間力顕微鏡による酸化物表面の液中ナノ解析」 誘電・絶縁材料研究会 2011年7月8日 新潟県新潟市

② 笹原 亮、Chi Lun Pang、富取 正彦 「二酸化チタン単結晶表面に作製したチタン-ケイ素複合酸化物の研究」 第30回表面科学学術講演会 2010年11月6日 大阪府吹田市

③ A. Sasahara, "Nanoscale analysis of

dye-modified titanium dioxide surfaces by scanning probe microscopy" Asia-Pacific Interfinish 2010, 21 October, 2010, Biopolice, Singapore

④ C. L. Pang, A. Sasahara, and M. Tomitori, "FM-AFM observation of TiO₂(100) surfaces in water" 13th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, August 2, 2010, Kanazawa, Ishikawa

⑤ A. Sasahara, Naoki Koide, Liyuan Han, Hiroshi Onishi, and Masahiko Tomitori, "Scanning Probe Microscope Studies of Dye-Adsorbed Titanium Dioxide Surfaces" NIMS Conference, July 13, 2010, Tsukuba, Ibaraki

⑥ A. Sasahara and M. Tomitori, "Analysis of a Rutile TiO₂(110) Surface in Water by Noncontact Atomic Force Microscope" 7th International Workshop on Metal Oxides (IWOX-IV), January 13, 2010, Echigo-Yuzawa, Niigata

⑦ 笹原 亮 「担持金属触媒モデル表面のナノスケール電荷分布解析」 第29回表面科学学術講演会 2009年10月29日 東京都江戸川区

⑧ A. Sasahara, Y. Jeong, and M. Tomitori, "Noncontact Atomic Force Microscope Observation of TiO₂(110) Surface in Pure Water" 12th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, August 10, 2009, New Haven, US

⑨ 笹原 亮、富取 正彦 「非接触型原子間力顕微鏡を用いた二酸化チタン表面の水中観察」 2009年春季 第56回応用物理学会学術講演会 2009年3月31日 茨城県つくば市

[図書] (計 1 件)

① A. Sasahara and H. Onishi, "Local Work Function of Catalysts and Photoelectrodes" in *Kelvin Probe Force Microscopy: Measuring and Compensating Electrostatic Forces*, Edited by S. Sadewasser and T. Glatzel, Springer, Berlin 2011, 201-220.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笹原 亮 (SASAHARA AKIRA)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
研究者番号：40321905

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし