イオンビームによる表面創成技術 —高分子表面の機能化を中心に—

岩 木 正 哉^{*}

1. はじめに

イオンビーム技術は電子ビーム技術やレーザ技術と並び現代の情報化社会を支える基盤技術である。電子顕微鏡は電子ビームを利用したもので、光学顕微鏡では見えなかった新しい世界を私たちに提供してくれている。また、テレビのブラウン管に利用され、最も身近な情報装置の裏方を担っている。レーザ技術は子供の頃からテレビのアニメなどを通して少なくとも名前を知っているし、最近では様々な映像ショーにも利用され、医療でのレーザ・メスからトンネル工事などでの計測機器まで比較的身近なところで活躍している。ただイオンビーム技術のみが身近には存在しないようである。

これらの技術は学問的には電気・電子工学分野に属し、情報産業の基盤をなす半導体デバイスの開発と呼応して発達してきた。周知のように、トランジスタは今世紀最大の発明の一つであり、今日まで様々な機能を持つものが開発されてきた。その中で、際立って発展したものが、微小で機能を持った素子が整然と並べられた大規模集積回路 (LSI) である。これを作成するプロセスの中心にあるのがイオン・電子・光の三大ビーム技術であり、例えば、パターン化、不純物添加、熱処理などに利用されている。このうち、基板の全面に均一に不純物を添加する方法が、ここでの話の中心であるイオン注入である。

イオン注入法は半導体への不純物添加法として確立され、今日の LSI はこの技術がなければ作成できない¹⁾。この方法を利用して金属の表面を改質し、表面を多機能化、高機能化することが70年代初頭から試みられ始めた²⁾。筆者が理化学研究所で

イオン注入による表面・表層改質の研究を始めたのは75年頃からである。その頃は、鉄鋼板の腐食や摩擦・摩耗特性の改善が主なテーマであった³⁾。続いて、非鉄金属、セラミックスやガラス、ダイヤモンドなどの炭素材、そして高分子の改質を試みてきた。表1に理化学研究所で行ったイオン注入による表面・表層の機能化の事例を示す。

本稿では、イオン注入装置を通してイオン注入の原理と特徴を簡単に述べ、表1に示した結果のうち、高分子へのイオン注入による表面・表層の改質について紹介する。

2. イオン注入技術

イオン注入装置はいわゆる高エネルギー加速器を小型化したもので、図1に装置の概要を示す⁴⁾。この装置はイオン源、加速器、質量分離器、ビーム走査器、注入室および真空排気装置から構成されている。真空排気装置により到達する真空度は $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa である。

イオン源は添加したい粒子をイオン化する装置である。ガスの場合はそのままイオン源内に導入し、原料が固体の場合はオープンにより気化してイオン源内に導入する。イオン源に導入した粒子

^{*}理化学研究所表面解析室 (〒351-01 埼玉県和光市広沢2-1) 室長、工博。昭和50年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了。昭和51年理化学研究所入所。摩擦工学研究室研究員。平成元年表面界面工学研究室副主任研究員。平成3年表面解析室長。現在に至る。専門は表層物性工学。日本表面科学会、表面技術協会役員。

表1 理化学研究所で行ったイオン注入による表層改質事例

材料	機 能		注入イオン → 基板
金属	電氣的	絶縁化 超伝導	N, O → Al N → Nb (Thin Film)
	磁氣的	磁化	Fe → Ni, N → Fe, Ar → Fe/Ni
	光學的	着色 発光	Ti + O → Fe Eu → Al(Al ₂ O ₃)
	化学的 機械的	腐食 硬さ・摩擦 摩耗	Cr, Ni, Ti, Si, Zr, Y……→ Fe Cr, Ni, Ti, Si……→ Fe
	物理的	密着	N, O → Fe-alloys, Cr, Al, Ti TiC, TiN/ N → steel, AlN/ N → Al
半導体	電氣的	p-n 接合 導電化 絶縁化	As, P, B → Si Cu, Fe, Ni → Si O, N → Si
無機材	光學的	発光 着色 透過	Eu, Fe, Cr → CaF ₂ , Al ₂ O ₃ Cu → ガラス N, Ne → AlN _x
	電氣的	導電化	N, Ar, Ti → ダイヤモンド
	機械的 物化的 電化的	摩擦・摩耗 ぬれ性 反応性	N → WC, Ar, N, O, Ti → GC, N → SiC O → GC Ti, Zn, O……→ ダイヤモンド, GC
高分子	電氣的	p-n 接合 導電化	Na → ポリアセチレン
	物化的	ぬれ性 細胞吸着性	Ar, Cu, Zn, Ag, W → KAPTON-H H, N, Na, Ar……→ Silicone, PS, SPU
	生適性 光學的	耐光性	Ar, N, O → Silicone, PS, SPU H, He, N, Ar → 漆

を電子と衝突させてイオン化し、イオンと電子が共存するプラズマをつくる。イオン源に対し引き出し電極にマイナスの電界をかけることにより、イオン源で生成されたプラズマから陽イオンを引き出す。引き出されたイオンは収束系で絞られ、加

速系で高速にされる。形成されたイオンビームから質量分離装置で必要なイオンのみが選別され、ターゲットの方向に導かれる。イオンビームを基板に均一に照射するために、照射前に走査器でイオンビームを電氣的に走査するか、もしくは、ターゲットを機械的に駆動する。照射されたイオン電流を電流積分計で時間積分し、注入量を量る。

これらの構成からイオン注入には次のような特徴がある。

- (1) イオン注入する粒子と注入する基板の組み合わせを自由に選択することができる。
- (2) 注入した粒子が侵入する深さは、イオン種と基板の関係に依存するが、加速エネルギーで決まる。通常、keV や MeV で表示される。
- (3) 注入イオンの添加量を注入量と呼び、その値はイオン電流密度を時間積分することで正確に求まる。注入量は ions/cm² で表示される。
- (4) 注入粒子の純度は質量分離されるため高く、また、イオンビームの走査、又は基板の駆動により、添加粒子の面上均一性もよい。

図1 イオン注入装置の概要

以上のように、イオン注入は素晴らしい特徴を持つが、装置が高価で、したがって処理品も高価であること、高価な割には処理層が浅いこと、また、X線が発生することなどの様々な欠点もある。したがって、イオン注入による表面・表層改質の結果を実用化するにあたっては、そのままダイレクトに利用したいことは山々であるが、この結果をモデル品としてとらえ、他のプロセスの利用も念頭に入れて、基礎研究を進めるような柔軟な姿勢が必要である。ともかく、(1)の特徴が表層改質や創成にとって最も重要な点である。

3. イオンビーム照射効果と微視的構造

数 keV に加速されたイオンを固体基板に照射すると、照射粒子は基板内に侵入し、基板原子と衝突を繰り返して持っていたエネルギーを失い、基板内に停止する。Lindhard らの衝突理論⁶⁾では、粒子と基板原子との衝突は弾性衝突と非弾性衝突に分けられ、これらは同時に起こるが、独立現象として取り扱われてきた。弾性衝突は核的衝突といわれ、原子を大きく弾きとばす。また、非弾性衝突は電子的衝突とも呼ばれ、電子を励起し、原子をイオン化するが、原子を弾きとばすことはない。イオン注入での照射粒子と基板の相互作用は、大抵の場合、このような古典力学的な取り扱いで充分である。

侵入した粒子のエネルギーと衝突によるエネルギー損失の関係を図 2 (a) に示す。高いエネルギーで侵入した粒子は主に非弾性衝突によってエネルギーを失い、低速化する。エネルギーを失って低速化した粒子は弾性衝突によるエネルギー損失のほうが主体となる。非弾性衝突では衝突粒子の散乱角は小さく比較的まっすぐに進むが、弾性衝突では侵入粒子は基板原子を弾き出すと同時に自分も大きく散乱される。したがって、照射粒子は侵入した表面では比較的まっすぐに進行するが、内部では大きく散乱し、原子の弾き出しも大きくなる。この事情を図 2 (b) に示し、また図 2 (c) には、侵入粒子の深さ分析、弾き出された原子の分布、イオン化に使われたエネルギー分布を示す。このうち、弾き出された原子の分布は照射損傷分布とも呼ばれている。

照射損傷分布はシリコンへのイオン注入では理論と実験とでよい一致を示したが、イオン結晶に近い材料では、照射損傷は室温である程度回復

図2 侵入した粒子と固体の相互作用

(a) 粒子の速度と阻止能の関係, (b) 粒子の侵入の様子, (c) 注入粒子の深さ分布と原子変位とイオン化エネルギーの深さ分布の概要

し、予想ほど多くはない。むしろ逆に、イオン化により結晶化が促進する結果も得られている⁶⁾。高分子へのイオンビーム照射では、高エネルギーのイオンビームを利用して、非弾性衝突による結合の切断と化学エッチングを併用して穴あけが行われている⁷⁾。すなわち、非弾性衝突によるイオン化は高分子の炭素結合を切断し、新しい結合をつくっていると考えられ、高分子においてはイオン化効果も表面改質に利用できることを示している。

高分子にイオンビームを照射すると、表面は一部の結合の破断により sol-gel 化するといわれ⁸⁾、高い注入量で炭化する。Na や Kr などイオン注入したポリスチレン (PS) のラマンスペクトルを図 3 に示す⁹⁾。炭素の構造に起因する 1000cm^{-1} から

図3 イオン注入したPSのラマンスペクトル

1800 cm^{-1} で認められるピークを抜き取ったものである。炭素の主な構造はダイヤモンドが1330 cm^{-1} 、グラファイトが1560 cm^{-1} (Gピーク)、ガラス状炭素が1560 cm^{-1} と1390 cm^{-1} (Dピーク)に現れるピークにより同定される。図3に示したピークはこれらのどれにも帰属しないように見えるが、ガラス状炭素の2本のGピークとDピークのシフトで解釈されることが多い¹⁰⁾。しかし、我々はこの1520 cm^{-1} を中心にしたブロードなピークを1150 cm^{-1} および1500 cm^{-1} にピークを持つ直鎖型炭素であるポリアセチレン(PA)へのイオン注入でも得ている。したがって、ブロードなピークが示す炭素材はガラス状炭素の単なる変形ではなく、ガラス状炭素と直鎖型結合炭素の混合物で、物理的構造は非晶質と考えている¹¹⁾。なお、このようなブロードなピークが得られる炭素材料を表面処理の分野ではダイヤモンドライクカーボン(DLC)と呼んでいる。

4. 電気特性と光学特性

耐熱性高絶縁性高分子であるポリイミド(PI)フィルムへイオン注入すると、注入量の増加に伴って表層からNやOが抜けだし、炭化が進行する。イオン注入した粒子が金属の場合、注入層内に残留するが、Arのような不活性ガスの場合には、侵入粒子の相当量が表面から抜け出している¹²⁾。ともかく、イオンビームを照射した高分子は注入量が多くなると炭化し、多くの場合、その構造は物理

的には非晶質化していく。

高分子の表面が炭化していくと表面には電気伝導性が現れる。図4にPd, Ag, Wをイオン注入したPIフィルムのシート抵抗を注入量の関数で示す¹³⁾。Ag及びWのイオン注入はMEVVA型イオン注入装置を利用して行ったため、平均加速エネルギーはAgが130keV, Wが190keVである。また、Pdのイオン注入は質量分離したものを用い、100keVの加速エネルギーで行った。これらの条件では、PIフィルム表面の改質層の深さは200~250nmで、ほとんど同じである。

いずれのイオン注入においても注入量の増加に伴ってシート抵抗は減少し、高注入量において飽和する傾向がある。飽和した抵抗値は注入イオン種に依存し、W, Ag, Pdの順に一けたずつ高い値を示した。もし、このシート抵抗の違いが深さのみに起因するものであるならば、一けた以上の改質深さの違いが必要である。しかし、前述したように改質深さは理論的にも、後方散乱法による実験的解析でもほとんど同じである。したがって、飽和シート抵抗値の違いは改質層の構造に起因すると考えられる。レーザラマン分光法による解析では、Ag注入層よりもW注入層のほうがよりグラファイト的であることが認められ、また、Pd注入では蛍光が強く、炭素構造を示すスペクトルを取

図4 190keV-W, 130keV-Ag, 100keV-Pdをイオン注入したPIフィルムのシート抵抗と注入量の関係

り出すことができなかった。これは、Pd と H, C の結合が関与していると考えられ、電気的伝導性が悪いことにも関係していると考えられる。

図4におけるシート抵抗の注入量依存性は少々ばらつきが大きい。これは基板内の構成原子である N や O の抜け出し方、また炭素の結合の仕方に影響されているように思われる。このようなばらつきはポリフェニレン・サルファイド (PPS), ポリエチレン・テレフタレート (PET), PI などへの Ar イオン注入においても認められ、また、これらの試料の光透過性も測定されたが同様なばらつきが認められた。この光透過性の低下と電気伝導性の増加は共に自由電子の増加と関係していると仮定すると、これらの二つの特性には相関があると考えられる。図5にイオン注入した PPS, PET, PI の電気伝導率と吸光度の関係を示す¹⁴⁾。吸光度の増加は電気伝導率の増加と比例関係にあることがわかる。

以上のような高分子へのイオン注入では注入量の増加とともに試料は着色し、電気伝導率が増加するという一般的結果が得られた。ただし、このような一般則があるものの、ばらつきが大きく、その原因は、注入方法、例えば、電流密度や試料の取り付け方法などに関係していると思われる。なお、吸光度と電気伝導率は比例関係にあった。

図5 Ar をイオン注入した PI, PPS, PET の伝導率と吸光度の関係

5. むれ特性

親水性やはっ水性という水のぬれ特性は身近なところから特殊な用途まで、広い範囲にわたって利用されている表面の両極の性質である。バスマーの鏡の曇り防止のためには、水にぬれる親水性も利用されるし、その反対に水をはじくはっ水性も利用される。また、これらの性質は細胞の接着性とも関係しているともいわれ、その相関性の探求は重要な研究課題の一つである。

高分子のぬれ特性の改変はプラズマ処理などで行われている¹⁵⁾。しかし、長時間の安定性に欠けることがあり、その弱点の一つが処理層が薄いため変質しやすいということがあげられている。そのためプラズマ処理より深くまで改質できるイオン注入の利用が試みられた。

Ar, N₂, O₂ をイオン注入したシリコーンゴムの水の接触角の注入量依存性を図6に示す¹⁶⁾。未処理のシリコーンゴムの水の接触角は約87度であったが、イオン注入すると、いずれの注入イオン種でもその接触角はまず増加する。この原因は表面のクリーニング効果であると考えられる。注入量をさらに増加すると接触角は低下し始め、高注入量で飽和する。接触角が飽和する注入量はほぼ 10^{16} ions/cm² で、飽和接触角は注入イオンの質量が大きいほうが小さい値を示している。これは表面に付与される弾性衝突、非弾性衝突によるエネルギー損失が質量の大きいイオンほど大きく、そのた

図6 50keV の Ar, N₂, O₂ をイオン注入したシリコーンゴムの水の接触角と注入量の関係

め構造変化の度合いが大きいためであると考えられる。

しかし、これらの接触角の変化は当初のもくろみとは異なり、安定ではなく、大気中放置においてほとんど元の値に戻ってしまった。ただ、幸いなことに、たんぱく質の吸着には影響が現れ、抗血栓性の向上を示した¹⁷⁾。

イオン注入した高分子の水の接触角は注入した粒子の性質にも依存する。むしろ注入イオン種の性質が現れるほうがイオン注入による表層改質のもくろみでもある。前述したシリコンの場合、O注入でカルボニル基、N注入でアミン基ができるが、水の接触角への明瞭なドーピング効果は得られなかった。この原因は形成されたラジカルが主に表面より深いところにできているからであると考えられる。

ドーピング効果が得られた典型例として、図7にNa注入PSの水の接触角を示す¹⁸⁾。比較のために、質量がほぼ同じで、不活性であるNe注入の値も示した。水の水の接触角はいずれの注入イオン種でも注入量の増加に伴って低下する。Ne注入の場合、その低下した値は加速エネルギーに依存せず、その割合も大きくはない。一方、Na注入の場合では 10^{16} ions/cm²以上の注入量で接触角は急激に低下し、50keV、 1×10^{17} ions/cm²においては接触角はゼロである。150keVの条件ではゼロではないが、低下率は大きい。この原因は添加したNaによるもので、Naの表面濃度が150keVに比べ50keVのほ

うが高いためであると考えられる。

これらの接触角変化はシリコンゴムの場合と比べ、経時変化をほとんど起こさない。これはNe注入の場合、もともと多量にあったHが炭素の結合を安定させたためか、あるいは、酸素との反応が注入層を安定化させたためであると考えられる。また、Na注入の場合は、Na化合物の効果であると考えられる。ともかく、制御性には課題を残すものの、注入条件を選択することにより、ぬれ特性を変えることができることがわかった。

6. 細胞接着と人工血管

人工の高分子材料を人工臓器に応用する場合、細胞の接着が全く起こらない表面の創成や選択的な接着が起こる表面の創成が重要な課題である。細胞接着が起こらない表面の創成はこれまでの科学の発想を基にしておき、選択接着は細胞側に依存する現象であり、環境との関係を重視する東洋的な着想であろう。我々のグループでは後者の細胞の選択接着を利用した人工臓器の開発を試みてきた。この場合、基材としては人工の高分子材料を利用し、その上に生体の高分子が接着したハイブリッド型である。

細胞接着制御を試みた実験例を図8に示す¹⁹⁾。この写真はNaをイオン注入したPSとシグメント化ポリウレタン (SPU) 上への血管内皮細胞の接着の状態を示している。円内がイオン注入領域である。PSの場合、未注入であっても細胞の接着が起こり、注入領域により沢山の細胞が接着していることがわかる。一方、SPUの場合には、未注入表面には細胞は全く接着せず、注入領域に集合していることがわかる。図には示していないが、コラーゲンをコートして注入すると、注入領域には細胞は全く接着せず、未注入領域にのみ接着することが見いだされた。このようにマスクを利用して注入領域と未注入領域を分離すると、細胞の接着、非接着領域を作成することができる。この細胞の接着原因はまだ明瞭ではないが、イオン注入により形成された非晶質炭素が強い影響を及ぼしていると考えている。

この細胞の接着性を利用して人工血管が作られた²⁰⁾。人工血管の口径は人工血管基材の抗血栓性の限界により臨床使用されている最小のものは4mmであり²¹⁾、これ以下の人工血管は未だに実験段階にとどまっている。その人工血管は全く生体反応を

図7 Na および Ne 注入した PS の水の水の接触角と注入量の関係

図8 Na注入(円内)したPS(a)およびSPU(b)上への血管内皮細胞の接着の様子

しないものか、あるいは、我々のグループで試みているハイブリッド型のものである。

ハイブリッド型の人工血管を作製するにあたって克服しなければならない技術にチューブ内壁へのイオン注入技術がある。イオン注入によりシリコンゴムのぬれ特性が変わることを図6に示したが、このチューブの抗血栓性はイオン注入により改善される¹⁷⁾。この抗血栓性の向上に関して報告するとき、必ずといってよいほど出される質問がチューブの内壁へのイオン注入の可能性である。シリコンゴムへのイオン注入の場合、カテーテルを想定したものとするれば、外壁へのイオン注入でもよいかも知れないが、内壁へのイオン注入が可能となれば、応用範囲は広がる。

ともかく、内径が2mmと3mm、長さが50mmのチューブの内壁へのイオンビーム照射をゴニオメータを利用して試みた。1.7度傾けて回転させればほぼ均一なイオンビーム照射が可能であると思われるが、現状ではやむをえず、12ステップを踏むことによって行った²²⁾。イオンビーム照射した面の化学結合状態を光電子分光法で測定した結果、チ

図9 コラーゲンをコーティングしたe-PTFEへNeイオンを照射し、内皮化させたハイブリッド型人工血管の摘出グラフト

ューブ内壁とシャーレとはほとんど同じであることがわかった。これはチューブ内壁のイオンビームによる改質が可能であることを示している。

SPUをコーティングした延伸ポリテトラフルオロエチレン(e-PTFE、内径3mm、長さ50mm)へNeをイオンビーム照射し、回転培養によってハイブリッド化したものが、雑種犬1頭の左側内頸動脈に植え込まれた。術後、24日で摘出した置換グラフトを図9に示す²⁰⁾。グラフトは開存しており、肉眼的に吻合部付近には良好な内皮化が確認された。しかし、グラフト中央部は薄い壁在血栓を疑わせる所見が認められた。現在、更に発展した人工血管を作製中で、内皮細胞は接着するが、血小板は接着しない表面の作成を試みている。

7. おわりに

イオンビームによる表面・表層の創成について、理化学研究所における高分子表面の改質に関する研究結果を中心に紹介した。高分子は熱に弱いため、高エネルギービーム照射では簡単に破壊されるというイメージが強く、また、装置が高価であるため、プラズマ処理ほど進められてはいない。むしろ始まったばかりであるといっていよい。本稿で紹介したように、取り扱いをしっかりとすればイオンビームによる高分子表面の改質は行え、その領域は大変広いと考えられる。

石川県工業試験場では漆の耐光性改善のために

イオンビームの利用を検討している²³⁾。これは漆が紫外線に弱く、現在の照明器具の中心にある蛍光灯のもとでも劣化するためである。このテーマは古い時代のハイテクと現代のハイテクの融合化である。何千年の歴史を持つ漆と数十年の歴史のイオンビーム技術の融合は歴史のロマンを掲げるテーマである。たんぱく質などの天然の高分子とDLCの融合もそうかも知れない。

参 考 文 献

- 1) 平尾 孝, 新田恒治, 三小田真彬, 早川 茂: イオン工学技術の基礎と応用, 工業調査会 (1992)
- 2) Picraux, S.T., EerNisse, E.P. and Vook, F.L. : "Applications of Ion Beams to Metals", Plenum Press, New York (1974)
- 3) 岩木正哉, 河野彰夫, 曾田範宗: 潤滑, **24**, 353 (1979)
- 4) 岩木正哉: 現代化学, No.137, 26 (1982)
- 5) Lindhard, J., Scharff, M. and Schiott, H.E. : *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.*, **33**, No. 14 (1963)
- 6) 小林健三, 岩木正哉, 藤花隆宣: 表面科学, **12**, 241 (1991)
- 7) 大道英樹: アイオニクス, **22**, 別冊1, 27 (1996)
- 8) Davenas, J. and Thevenard, P. : *Nucl. Instr. and Meth.*, **B80/81**, 1021(1993)
- 9) Suzuki, Y., Kusakabe, M., Lee, J.-S., Kaibara, M., Iwaki, M. and Sasabe, H. : *Nucl. Instr. and Meth.*, **B65**, 142 (1992)
- 10) Dillon, R.O., Woollam, J.A. and Katkanant, K. : *Phys. Rev. B*, **29**, 3482 (1984)
- 11) 渡辺 博, 高橋勝緒, 岩木正哉: アイオニクス, **20**, No.3, 43 (1994)
- 12) Yoshida, K. and Iwaki, M. : *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 878 (1987)
- 13) Iwaki, M., Yabe, K., Fukuda, A., Watanabe, H., Itoh, A. and Takeda, M. : *Nucl. Instr. and Meth.*, **B80/81**, 1080 (1993)
- 14) Sakamoto, K., Iwaki, M. and Takahashi, K. : *J. Mater. Res.*, **11**, 1656 (1996)
- 15) 例えば Fakes, D.W., Newton, J.M., Watts, J.F. and Edgell, M.J. : *Surf. Int. Anal.*, **10**, 416 (1987)
- 16) 鈴木嘉昭, 日下部正宏, 高橋勝緒, 岩木正哉, 鈴木正昭: 高分子論文集, **45**, 747 (1988)
- 17) 鈴木嘉昭, 日下部正宏, 佐藤昌六, 岩木正哉, 秋庭弘道, 日下部きよ子: 人工臓器, **21**, 169 (1992)
- 18) Suzuki, Y., Kusakabe, M. and Iwaki, M. : *Nucl. Instr. and Meth.*, **B80/81**, 1067 (1993)
- 19) 鈴木嘉昭, 日下部正宏, 岩木正哉: 応用物理, **61**, 731 (1992)
- 20) 中島 博, 鈴木嘉昭, 岩木正哉, 中尾愛子, 貝原真, 日下部正宏: 人工臓器, **24**, 162 (1995)
- 21) 野尻知里: 人工臓器, **25**, 769 (1996)
- 22) Iwaki, M., Nakao, A., Kaibara, M., Sasabe, H., Kaneko, S., Nakajima, H., Suzuki, Y., Kusakabe, M. and Fujihana, T. : *Nucl. Instr. and Meth.*, **B106**, 618 (1996) or **B114**, 397 (1996)
- 23) 栗津 薫: アイオニクス, **20**, No.3, 27 (1994)

*

*

*

*

*