

日本MRS ニュース

MRS-J
The Materials Research Society of Japan

発行 © 日本 MRS 事務局

〒105-0003 東京都港区西新橋 1-5-10

新橋アマノビル 6階

社団法人未踏科学技術協会内

Tel : 03-3503-4681 ; Fax : 03-3597-0535

http://www.mrs-j.org/ mrs-j@sntt.or.jp

||||||| やあ こんにちは |||

「粉体の物性」のすすめ

ユーテック株式会社ユーテック研究所長 茨城大学名誉教授 ^{たけうち} 竹内 ^{まなぶ} 学



竹内 学
ユーテック株式会社
ユーテック研究所長
茨城大学名誉教授

材料の研究開発に取り組んでおられる読者諸賢は「粉体の物性」という言葉を耳にされたことがおありであろうか。通常、新しい物質が発見、創製されると、材料科学の多くの研究者は結晶構造を同定し、密度、抵抗率、熱伝導率など種々の物性値を測定するために、単結晶の育成に全力を注ぐと聞く。そして、少なくとも数ミリメートル角の単結晶を作り、目的を達成する。すなわち、バルクの種々の物性値を求める。これがオーソドックスな固体物性論の手法であろう。これに対して、粉体の物性はある意味ではバルクの物性の対極に位置する考え方である。

「粉体の物性」という言葉は粉体（工学）の分野ではかなり以前から使用されている。その定義はそれほど厳密ではなく、バルクの物質と同じようにひと粒の粒子の物性（特性）を指す場合もあるが、多くは粉体すなわち粒子集合体の物性を指す。ひと粒の粒子の物性としてはバルクの物性と同じように光学的、熱的性質などがあるが、粉体固有のものとして粒子の大きさ（粒径）、粒子形状なども物性の範疇に入れるのが普通である。一方、粉体すなわち粒子集合体の物性としては、平均粒径、かさ密度、流動性など粉体固有のもの、通常のバルクの物性と同じように粉体としての熱伝導率、抵抗率などがある。

前置きが長くなったが、本稿において筆者が材料科学の研究者にすすめたいのは、粉体すなわち粒子集合体の物性の研究である。ただし、読者の中に平均粒径、流動性など粉体固有の物性に興味を持たれる方はほとんどおられないことは承知している。粉体状の試料を対象に通常のバルクの物性の測定と同じように熱伝導率、抵抗率、透磁率などの測定を試みてみてはいかがだろうか、という提案である。その結果よりバルクの物性値を推定できるようになること、逆にバルクの物性値から粉体にしたときの物性値を推定できるようになることが粉体の物性の究極のゴールである。正直に言ってこれは今のところ夢に近いが、セラミック、複合材料など粉体、すなわち粒子集合体として利用される材料は多い。しかし、粉体の物性にはバルクの物性にはない特有の問題が存在する。

第一の問題点は、粉体の試料、粒子を高密度に圧縮充填した試料を用いて、例えば抵抗率を測定してもほとんどの場合バルクの値とは大きくかけ離れた値しか得られないことである。とくに電気や熱などの伝導現象に関しては、粒子界面、粒子と粒子の接点の影響が強く現れる。金属粒子を充填した系の抵抗率がバルクの値より数桁大きくなることはよく経験するが、これが現実であり、この点を認識して、この種の材料を使いこなさなければならない。

第二の問題点は粒子の分布状態の重要性である。粒子集合系（粉体）の問題は、マトリックス中に粒子が分散している系の問題と同じである。粉体は、マトリックスが空気、その中に粒子が分散している状態である。

一例として、水平に置かれた2枚の平行平板電極があり、その間にマトリックス材料が隙間なく充填されていて、その中に粒子が分散している系の誘電率の問題を考えよう。マトリックスと粒子の体積分率（体積割合）が0.5、0.5の場合、系の実効（見掛けの）誘電率はマトリックスと粒子の誘電率の平均になると考えると一般に間違いである。もし、粒子が電極間の下半分（あるいは上半分）に集中して分布するときには（もはや粒子分散系とはよべないが）、系は電気回路で言うキャパシタの直列接続にあたり、実効誘電率は最小になる。粒子が電極間の左半分（あるいは右半分）に集中的に分布する場合はキャパシタの並列接続になり、実効誘電率は最大になる。そして、一般に粒子が分散している状態では、系の実効誘電率は最大値、最小値の間のどれかの値をとることになるが、いくつになるかは分散状態に依存する。そこで、このような系でできるだけ静電容量の大きいキャパシタを作りたければ、機械的強度、サイズなどの条件の許す範囲で、粒子が左側（あるいは右側、あるいは電極間を柱状）に分布するようにすればよい。以上の話は誘電率だけでなく、導電率、透磁率、熱伝導率などでも成立する。

筆者は大学院時代に、カドミウム塩の水溶液に硫化水素を通じて硫化カドミウム（CdS）粉体を作製し、それを充填した系の光電導の諸特性を測定した。大学院修了後地方大学の教員になったが、三つ子の魂百までとはよく言ったもので、取り扱う試料、材料は化合物半導体、酸化半導体、有機半導体、ポリマーなどいろいろであったが、ほとんどが粉体であった。

大学を定年退職後、縁あって現在、奈良にある中堅企業の研究所で半導体粒子分散型太陽電池の研究開発にかかわっている。p型半導体の微粒子とn型半導体の微粒子を、それぞれ、ポリマーバインダー中に分散させて塗料化し、それらをITO基板上に重ねて塗布することによりp-n接合を形成して太陽電池とするものである。この場合、個々の粒子における光の吸収、キャリア生成、粒子内のキャリアの移動度など粒子の物性も重要であるが、粒子分散層におけるキャリアの輸送性がそれ以上に重要である。太陽電池の性能向上のため、粒子物性の制御、最適化も必要であるが、粒子集合系におけるキャリア輸送の高効率化の問題はポリマーバインダー中の粒子分布（配列）の問題に帰着するので、解決は容易ではなく、筆者にとっては粉体の物性の問題がずっと継続している。

本稿で紹介した粒子分散系の物性値の問題は、実は、古くは電磁気学を完成させたマクスウェルの時代から続いている課題である。この分野への若い研究者の参入を期待したい。

目次

- 01 やあ こんにちは
「粉体の物性」のすすめ
竹内 学
- 02 研究所紹介
静岡大学電子工学研究所
中西洋一郎
- 04 トピックス
ガスフロースパッタ法による低ダメージ成膜とナノ粒子作製
石井 清・佐久間洋志
- 06 会議報告-1
山本 寛
- 07 会議報告-2
岸本直樹
- 08 ご案内
- 08 To the Overseas Members of the MRS-J



■研究所紹介

静岡大学 電子工学研究所

Research Institute of Electronics, Shizuoka University

静岡大学 電子工学研究所 特任教授 中西洋一郎

1. はじめに

静岡大学電子工学研究所をご紹介するときにはまず我が国テレビジョンの父と呼ばれている高柳健次郎教授のことをご紹介しなければなりません。また、本学では平成16年度から20年度まで文部科学省により採択された21世紀COEプログラム「ナノビジョンサイエンスの拠点創成」が本研究所を中心に実施された。さらにやはり文部科学省により採択された「浜松・東三河地域オプトロニクスクラスター構想」では光電子工学（オプトロニクス）技術における企業・研究機関・研究者のさらなる集積化を図り、関連するベンチャー企業、新事業、そしてイノベーションが連鎖的に創出されることを目指して、第Ⅰ期（平成14年度～平成18年度）および第Ⅱ期（平成19年度～）において事業が展開される中で、本研究所の教員が中心的役割を担っている。そこでこれらのプログラムの成果とともに電子工学研究所について紹介させていただきます。

2. 高柳健次郎による全電子式テレビジョンシステムの開発と電子工学研究所の設立

電子工学研究所は1965年4月に静岡大学の附置研究所として設置されたが、その歴史は1924年に高柳健次郎教授が旧制浜松高等工業学校に創設された電機研究室に遡る。この研究室で高柳教授は全電子式テレビジョンの研究に着手し、2年後の1926年には世界で初めてCRT上に「イ」の字の映出に成功した。図-1にそのときの雲母板上に墨で書かれた「イ」の字の原板を示す。ただしその時点では、送像側はニポールの円板を使用した機械式であった。1935年にアイコノスコープカメラを開発し、全電子式テレビジョンシステムが完成した。戦後1953年にNHKからテレビジョンの本放送が開始され、1960年にはカラー放送となった。その後のテレビジョンのめざましい発展は周知のとおりであり、薄型テレビを経て、いよいよ2011年7月25日からは完全地上デジタル放送となる。

これらの輝かしい研究・開発の成果を顕彰するために、2009年度IEEEマイルストーン賞を受賞することになった。マイルストーン賞は1983年に制定された賞で、我が国においてはJR東海の東海道新幹線、シャープの電卓、東北大学の八木・宇田アンテナ等に続いて10件目の受賞である。

電機研究室はその後1950年に、「真空管」「材料」「回路」の3部門構成の静岡大学工学部附属電子工学研究施設に、1965年に「電子工学の学理とその応用研究」を目的とした大学附置研究所に昇格した。発足後一貫して「画像科学」に関する研究に取り組んできた。



「イ」の字を墨で書いた雲母板
（1926年（大15））

図-1 雲母板上に墨で書いた「イ」の字の原板

3. 電子工学研究所の改編と研究紹介

2004年4月、国立大学の法人への移行に伴い、電子工学に関する学術の継承及び産業界への貢献がこれからの附置研究所の役割と考え、これまでの12研究分野を、表-1に示すように「ナノビジョン研究推進センター」「ナノデバイス材料部門」、及び「新領域創成部門」の1センター、2部門に再編成した。図-2は本研究所の外観である。

表-1 現在の本研究所の組織

(1)ナノビジョン研究推進センター
・イメージングデバイス分野
・ナノデバイス分野
・フォトリソグラフィデバイス分野
・アクティブディスプレイ分野
・極限ナノマシーニング分野
・ビジョン・インテグレーション分野
(2)ナノデバイス材料部門
・ナノ材料創成分野
・ナノデバイスプロセス分野
・ナノ構造解析応用分野
(3)新領域創成部門
・生体医療計測分野
・光制御デバイス分野
・ナノシステム集積化分野



図-2 現在の本研究所の外観

「ナノビジョン研究推進センター」には約40%の研究所のスタッフを投入し、これまでテレビジョン技術をベースとして培ってきたイメージング技術に半導体ナノテクノロジー、真空ナノエレクトロニクス、及び量子光学を融合させて「ナノビジョンサイエンス」なる新しい学問体系を構築し、他では追従できない撮像デバイスや表示デバイスの開発を目指している。

また、2004年度には、文部科学省の「21世紀COE（卓越した研究拠点）プログラム」に静岡大学が申請した「ナノビジョンサイエンスの拠点創成」が「革新的な学術分野」で採択された。ナノビジョン研究推進センターはCOEプログラムの研究・開発の中心的役割を担った。以下に、本研究所の研究内容を紹介する。

(1) ナノビジョン研究推進センター

(i) イメージングデバイス分野

高感度・広ダイナミックレンジイメージセンサ（図-3）、Time of Flight法による距離画像センサ、高速度イメージセンサ、ノイズ解析手法と低ノイズセンサインターフェース、高速・低消費電力データコンバータ設計手法、磁気イメージングデバイスと応用

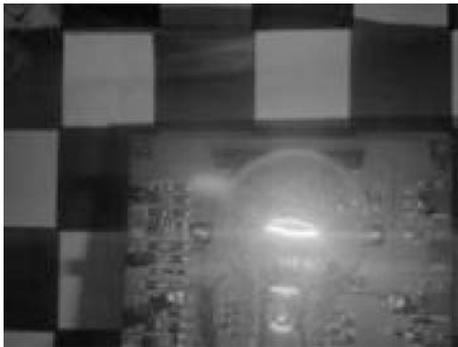


図-3 広ダイナミック
クレンジ画像

(ii) ナノデバイス分野

ドーパント原子が作るポテンシャルを利用したシリコン単電子転送デバイス、単一光子・単電子融合デバイス、バイクリスタル・ナノデバイス、単一電荷（電子およびドーパントイオン）の電位分布観測、ランダム多重接合系シミュレーション

(iii) フォトニックデバイス分野

新しい酸化物光半導体の光電子デバイスへの応用、カーボン系材料の基礎および応用研究と環境エコ社会への貢献

(iv) アクティブディスプレイ分野

電界放出ディスプレイ（FED）用蛍光体の開発、白色発光ダイオード（LED）用蛍光体の開発、広色域ディスプレイ用蛍光体の開発、フルカラー薄膜エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）の研究、Ⅲ族窒化物半導体の蛍光体応用

(v) 極限ナノマシーニング分野

真空ナノテクノロジー、ナノマシーニング（NEMS）の研究、超現実感・3次元フィールドエミッションディスプレイの研究、真空ナノデバイス・NEMSデバイス・量子効果デバイスの研究、直流送電/周波数変換/耐環境・車載用真空ナノパワースイッチングデバイスの研究、高品質照明・低環境負荷を目指したフィールドエミッションランプの研究

(vi) ビジョン・インテグレーション分野

真空ナノエレクトロニクスの研究（図-4）、ナノデバイスの研究、フラワーレンドープ有機半導体を用いた機能性デバイス、不可視光イメージングデバイス

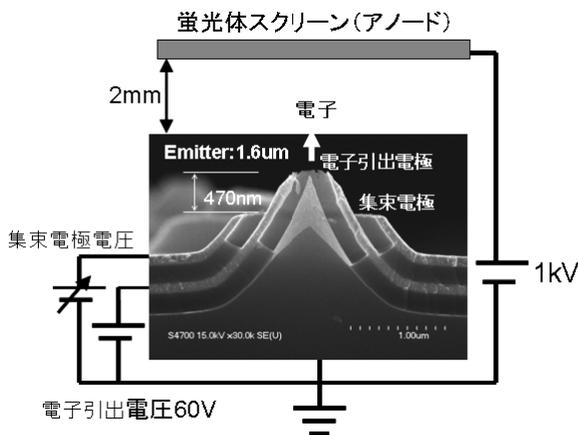


図-4 新型静電レンズ付き微小電子源

(2) ナノデバイス材料部門

(i) ナノ材料創成分野

高品質混晶半導体バルク単結晶成長を目指した微小重力環境下実験、高温融液・溶液からの結晶成長機構の解明を目指した結晶成長その場観察、プラズマを利用した低温低圧下におけるGaN系バルク結晶成長、熱エネルギーの有効利用を目指した熱電デバイスと熱光発電デバイスの開発、超伝導材料の開発、ワイドギャップ半導体結晶の低温液相成長、ポーラスシリコンカーバイドの作製と機能付加、光増感型 dendrimer を用いたレーザー媒体の開発、強発光希土類錯体の開発と発光素子への

応用

(ii) ナノデバイスプロセス分野

応力発光体を利用した計測システムの開発、大気圧製膜法を用いた色素増感太陽電池の開発、太陽電池・燃料電池用高効率複合電極の開発、有機無機ハイブリッドナノ構造の形成、表面上における分子の自己組織化に関する研究、色素増感太陽電池における分子基板界面の構造に関する研究、シンクロトロン放射光を用いた光電子分光による分子吸着表面の構造解析

(iii) ナノ構造解析応用分野

MEMS 振動子の安定性に関する研究、MEMS を利用した昇圧回路の研究、Power MEMS デバイスの研究、設計プラットフォームの開発、ナノプローブの高機能化に関する研究

(3) 新領域創成部門

(i) 生体医療計測分野

多周波マイクロ波ラジオメータに関する研究、ストレスの客観的評価に関する研究、ストレスと脳機能に関する研究、食物と脳高次機能に関する研究、環境電磁界解析、次世代型心臓ペースティングシステム、心臓の興奮伝導シミュレーション

(ii) 光制御デバイス分野

ナノメータ分極反転制御と応用デバイス（SHG 青色光源・テラビット級超大容量メモリ）に関する研究、速度整合理論に基づく「超広帯域光変調器」の開発、生体の知恵を電子工学に生かしたバイオフォトニクスデバイスに関する研究、蛍光顕微鏡用「光る微細目盛」の製作に関する研究

(iii) ナノシステム集積化分野

単電子多値論理回路の検討、汎用 LSI プロセスによる単電子回路・システム作製用プラットフォームの構築、単電子転送にもとづく情報処理回路アーキテクチャの検討、アンテナを有するナノメータサイズフォトン検出器の研究、ナノギャップ電極を用いた薄膜グラファイト電界効果トランジスタの研究、ナノギャップ電極を用いた分子デバイスの検討、分子デバイスに適した回路・システムの検討

4. 21 世紀 COE プログラム「ナノビジョンサイエンスの拠点創成」の概要

本 COE プログラムは「感性豊かな画像コミュニケーション」時代を牽引するため、画像工学の研究者と光子・電子のナノテクノロジー研究者を融合させ、テレビジョン技術の発祥の地、静岡大学浜松キャンパスにおいて、従来の画像工学を「光子・電子のナノ領域制御」を用いて革新し、新学術分野「ナノビジョンサイエンス」の拠点創成を目指すものである。

画像工学は、これまでの「見る画像」から「感性を映し出す画像」の時代へと移行していくが、従来の画像工学では、光子・電子の統計集団的な性質を利用するマクロな制御を基盤としてきたため、その延長線上には、さまざまな原理的限界があり、「感性を映し出す画像」を実現するためには根源的な学術基盤の変革が必要である。本 COE プログラムでは世界に先駆けて個々の光子・電子のナノ領域制御を画像工学に導入し、これにより、旧来の画像工学を革新させる、すなわちナノテクノロジーによる画像工学の革新、これがナノビジョンサイエンスである。

本学の「21 世紀 COE プログラム」は平成 20 年度をもって終了したが、ナノビジョンサイエンスの構築を目指し、本研究所は中心的な役割を担い、多くの業績を挙げるとともに若手研究者の育成にも力を注ぐことができた。

5. おわりに

このように、本学電子工学研究所はセンター及び各部門の性格と研究領域を明確にし、それぞれの領域で効率的にプロジェクト研究を進めて当該分野をリードする研究成果を挙げ、学術の進展と産業の振興に貢献することを目指している。

当研究所の研究内容・成果の詳細については下記ホームページをご覧ください。下記へ直接お問い合わせ下さい。

問い合わせ先：

〒432-8011 浜松市中区城北 3-5-1
静岡大学 電子工学研究所 中西洋一郎 特任教授
Tel & Fax : 053-478-1346
総務係 : Tel : 053-478-1301, Fax : 053-478-1651
URL : <http://www.rie.shizuoka.ac.jp/index.html>



トピックス

ガスフロースパッタ法による低ダメージ成膜とナノ粒子作製

宇都宮大学大学院 電気電子システム工学専攻 教授 石井 清・助教 佐久間洋志

1. はじめに

ガスフロースパッタリング (GFS)^{1),2)}は、スパッタ成膜法の一種であるが、対向させた平板あるいはパイプ状の中空ターゲットを用いてホローカソード放電を生じさせ、スパッタ粒子をスパッタ (Ar) の強制流により基板に移送して堆積させる方法である。このとき、ガス圧力を 50~100 Pa 程度の高い値に設定するので、高エネルギー粒子は Ar との衝突によりエネルギーを失い、ダメージが少ない成膜が可能である。その成膜過程は CVD に近いものであり、GFS 方式はスパッタリングに CVD の性質が付加されたプロセスと言える。また、後述のようにいくつかのユニークな特徴を有している。なお、この方式はホローカソードスパッタリングの一種とされることもあるが³⁾、動作圧力が高く「ソフトプロセス」であることから、通常のスパッタリングとは区別して位置付けるべきものと考えられる。この方式では非常に高速な成膜が可能であるが、スパッタソースが複雑であり、膜の均一性に対してはラフな方法であるので、他の方式と単純に置き換えてメリットが出るケースは少ないと思われる、そのユニークな特徴を活かした利用が期待される。

このアイデアはかなり以前に提案されたものであるが¹⁾、最近大型な GFS ソースも開発されており、今後の利用が期待される。本稿では、この方式の原理および得られる薄膜とナノ粒子の特徴を紹介する。

2. ガスフロースパッタリング (GFS) の原理と特徴

GFS の原理を図-1 に示す。カソード (ターゲット) はパイプあるいは対向させた平板からなり、その内部でホローカソード放電を生じさせる。ホローカソード放電とは、図-2 に示すように、カソード表面から放出された γ 電子がカソード間で往復運動をすることにより電離効率を飛躍的に高められる放電のことである。GFS 法では、この放電を利用すること、動作圧力を高く設定すること、さらにスパッタガス (Ar) の強制流によりスパッタ粒子を基板まで移送することが特徴である。

50~100 Pa の圧力下では、粒子の平均自由行程が 0.1 mm 程度であるので、スパッタ粒子や負イオンなどの高エネルギー粒子は Ar との衝突によりその運動エネルギーを失う (熱化)。熱化したスパッタ粒子は、Ar 流に乗ってターゲット外部に運ばれ⁴⁾、基板上に堆積する。

他のスパッタリング方式と比較した本方式の特徴をまとめると、次のようになる。

メリットとして、①低運動エネルギーの粒子が堆積する、②高エネルギー粒子による基板や膜へのダメージが極めて少ない、③金属モードの安定かつ高速な反応スパッタリングが可能である

る^{2),3),5)}、④圧力を高く設定してクラスター堆積⁶⁾とナノ粒子の作製に利用できる^{7),8)}、などの点が挙げられる。一方、デメリットとして、①ソースが複雑である、②堆積領域が狭い、③ガス流の影響がある、などがある。

①、②は、成長プロセスが CVD 的であることを示しており、結晶性の良い薄膜の成長を可能にする。③については、酸素や窒素ガスなどの反応ガスをターゲットの出口に供給してやることにより、ターゲット表面に反応ガスが入り込まない状態で放電を続けることができるため、反応に起因した異常放電の問題を避け、いわゆる「金属モード」の反応スパッタができる。そのため、高速成膜を可能にするとともに、膜の反応度を制御することができる。TiO₂、Al₂O₃ について、それぞれ 170 nm/min、380 nm/min 程度の非常に高速な反応スパッタリングが実証され、金属を含めて高速成膜が可能である⁵⁾。ただし、Al₂O₃ 膜や ZnO : Al 膜などについて堆積面積も考慮した堆積速度 (ダイナミックレート) について調べた結果、マグネトロンスパッタリングやパルススパッタリングに比べて必ずしも高いわけではないという報告もある³⁾。高速・大面積化については、ドイツのフラウンホーファー IST において開発が進められてきており⁵⁾、対向平板ターゲットを用いて長さ方向に 1 m のソースの実証試験も行われている。ただし、ターゲット間隔は 3~5 cm 程度であり、大面積化には成膜時の基板移動が必要である。

④のクラスター源としての働きについては、後述のように、粒径が 10 nm 以下の小さなクラスターを基板上に堆積させて、微結晶膜や微粒子構造の薄膜を作製することが可能である。また、1000 Pa 程度の条件において粒径が 100 nm レンジの粒子も作製できる⁷⁾。

4. 薄膜の作製と特徴

いくつかの薄膜の作製例を通して、この手法の特徴を示す。

4.1 hcp-Co 薄膜

Co では 690 K を転移温度 (T_M) として高温では fcc 相が、低温では hcp 相が安定である。ところが、スパッタリングや真空蒸着により薄膜化すると、hcp 単相の薄膜は成長せず、高温相の fcc が混在する場合が多い。場合によっては fcc が主相となる。その原因は、堆積原子が 690 K の熱エネルギーをはるかに超える運動エネルギーで堆積するために fcc 構造が形成されてしまうこと、薄膜の場合、焼きなまし過程で fcc から hcp へ変態がうまく進まないこと、などが考えられる。ところが、GFS によるとガラス基板上に低温において hcp 単相の多結晶膜が成長する⁸⁾。図-3 に GFS による Co 膜とマグネトロンスパッタ膜 (MS) の X 線回折パターンを示す。回折ピークの詳細な解析によると、GFS 膜では基板温度が低い場合 hcp 単相であり、基板温度を上昇させると fcc 相が混在してくることが分かっている⁹⁾。一方、MS 膜では広く報告されているように、低温において両相が混在す

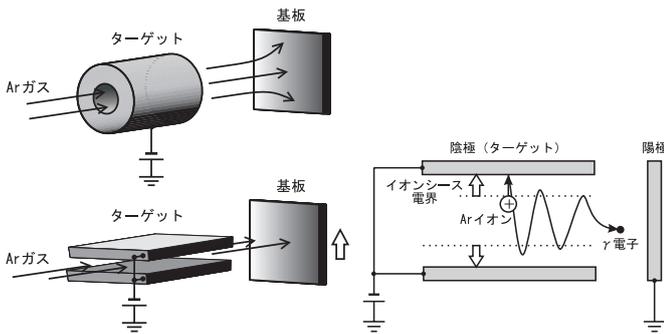


図-1 ガスフロースパッタリングの原理

図-2 ホローカソード放電

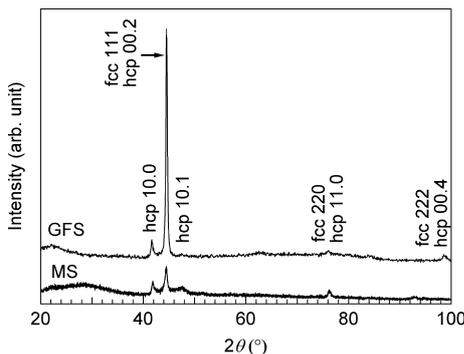


図-3 GFS およびマグネトロンスパッタリング (MS) による 300 nm 厚の Co 膜の X 線回折パターン
基板はガラス基板

る。GFSでは T_M より低い運動エネルギーの粒子が堆積し、直接低温相である hcp が形成されたと考えられる。

また、結晶粒子の成長にも大きな違いがみられる。最大の違いは、GFS では顕著な柱状構造が形成され、MS 膜では緻密な膜になることである。図-4 に、それらの断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した像を示す。GFS 膜では結晶軸が揃った (c 軸が基板に垂直) hcp 結晶粒子が成長し、MS 膜ではランダムな方位を持った結晶粒子が緻密に成長している。このように、GFS では結晶粒子が成長しやすい環境にあると考えられる。

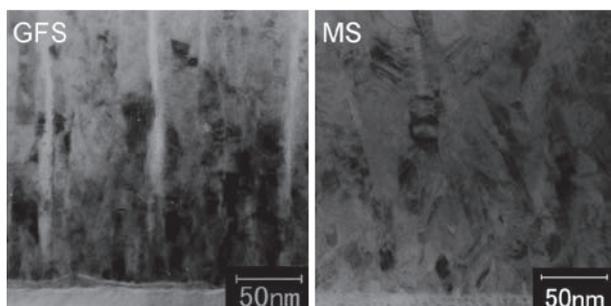


図-4 Co 膜の断面 TEM 像

4.2 Co-Pt ナノ粒子構造薄膜

hcp-Co が成長する特徴を利用して、磁気記録媒体としての候補である Co-Pt 薄膜を作製したところ、図-5 に示すような幅約 10 nm の hcp 構造の Co-Pt 結晶粒子が柱状に成長した「ナノピラー」構造を得ることができた。それぞれのナノピラーは酸化物によって隔てられ、 4.0×10^6 erg/cc の比較的大きい磁気異方性を示す。HDD の記録方式は、磁化の方向がディスク面に対して垂直な「垂直磁気記録方式」が主流となっているが、得られた膜は垂直方向の保磁力が 7 kOe と高く、媒体としての磁気特性を有している。これは大きな結晶磁気異方性と粒子の磁氣的孤立によるものである¹⁰⁾。

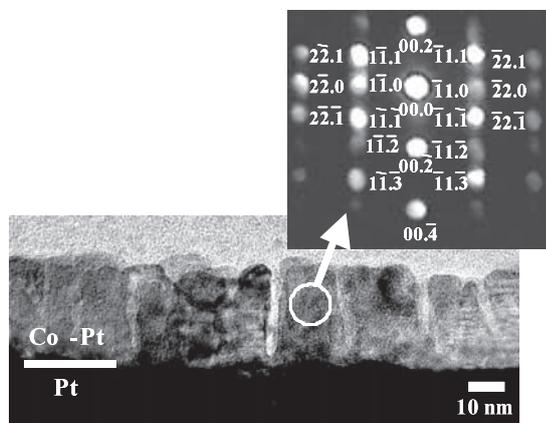


図-5 Pt 下地層の上に成長した hcp 構造の Co-Pt ナノピラー構造薄膜

4.3 酸化チタン薄膜

TiO_2 は光学薄膜以外に光触媒としても応用が期待されている。光触媒として用いる場合、結晶性の良い薄膜を作製することが重要である。通常のスパッタ方式による TiO_2 膜は、多くの場合、結晶化しても光触媒活性は非常に低い。その原因として、高エネルギー粒子によって生成された構造欠陥が考えられている。 TiO_2 の場合それらの欠陥は高温加熱によっても消失しづらいため、高活性 TiO_2 薄膜を得ることが難しいとの考えがある。一方、GFS による TiO_2 薄膜は非常に高い光触媒活性を示す¹¹⁾。紫外線を照射してアセトアルデヒド・ガスの分解状態をモニターした結果では、アナターゼ型 TiO_2 粉末を押し固めたものより高く、その理由として良好な結晶性が挙げられる。しかも、チタンターゲットを用いた金属モードの反応スパッタにより、80 nm/min 以上の高速成膜を実現し、同時に、膜の酸化度も自由にコントロールすることが可能である。

4.4 マグネタイト (Fe_3O_4) 薄膜

強磁性電極/絶縁体/強磁性電極のエピタキシャル接合は非常に大きなトンネル磁気抵抗効果 (TMR) を示し、HDD の読み取りヘッドとして実用化されつつある。さらに高感度化するためには、強磁性電極として、完全なスピン分極を持つハーフメタル材料を用いることが挙げられる。GFS を用いると、TMR 素子の絶縁層として用いられる MgO の単結晶基板上に、ハーフメタルの一種であるマグネタイト (Fe_3O_4) をエピタキシャル成長させることができる¹²⁾。図-6 はその反射高速電子回折 (RHEED) パターンであり、マグネタイトはエピタキシャル成長をしており結晶性も良いことが分かる。ソフトプロセスにより、高品質の膜が成長したものと考えられる。



図-6 MgO 上のマグネタイトエピタキシャル薄膜の RHEED パターン

また、TMR 素子以外にも、マグネタイトと半導体のエピタキシャル接合はスピンエレクトロニクスデバイスとして利用される可能性がある。半導体上に酸化物をエピタキシャル成長させることは難しい場合が多いが、GFS 法を用いて GaAs 基板上に堆積したマグネタイト薄膜は、表面はやや粗いがエピタキシャル成長することを見出している¹³⁾。

GFS は、優れた結晶性が要求される酸化物薄膜の作製において非常に有用な手法であり、今後利用される可能性の高い分野であると考えられる。

5. クラスタ堆積とナノ粒子作製

以上のように、GFS によると熱化させた蒸気を堆積できるが、圧力をより高く設定するとともにスパッタ蒸気の密度を増すことにより、Ar 中で数 nm のクラスタやナノ粒子に成長させることもできる。この過程は「ガス中蒸発」として微粒子生成に古くから利用されており、粒子の冷却が十分に進むので安定なクラスタが得られる。図-7 にキャリアガスとして He ガスを用いた Fe クラスタ堆積装置の概略を示す。GFS 源では、内径の小さなパイプターゲットを用いることにより、短い輸送距離で凝縮させ、そのまま基板上に堆積させることができる¹⁴⁾。ソースの構造は蒸気堆積用とほとんど同じであるが、圧力は 100 Pa 以上、ターゲット内径は 6 mm 程度に設定する。

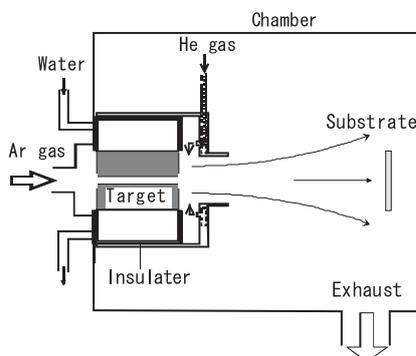


図-7 Fe クラスタ堆積装置の概略

また、2 基の GFS 源を用いて粒子と蒸気の混合堆積を行い、粒径と濃度を独立に制御したグラニューラ薄膜が作製できる^{15), 16)}。

さらに、圧力を 1000 Pa 近くに上げ、またターゲットと基板の距離を長くすると、大きなサイズの粒子、すなわち直径が 100 nm 程度までのナノ粒子を作製することが可能である⁷⁾。図-8 に代表的な Fe 粒子像を示す。圧力 P と成長距離 $S-T$ を大きく設定することによりサイズの増大が図れる。

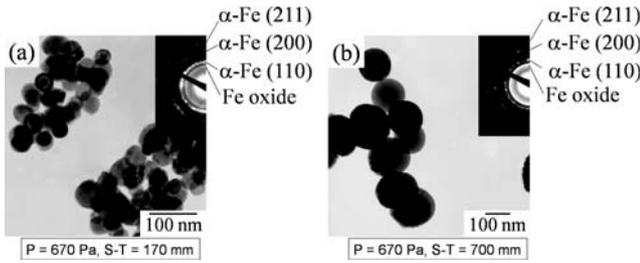


図-8 圧力が 670 Pa においてターゲットから 17 cm と 70 cm の位置において捕集した Fe 粒子の TEM 像と電子回折パターン

GFS では、気相法の中では比較的粒径分布が狭いという特徴があり、数 nm から 100 nm レンジの Fe 粒子が得られる技術は他にはみられない。また、スパッタリングガスの中に N₂ ガスを混合することにより、窒化度の異なる様々な結晶相の窒化鉄粒子を作製可能である¹⁷⁾。スパッタ時間を長くすることによりグラムオーダーの粉末として回収することも可能であり、このような磁性ナノ粒子は、磁性流体や電波吸収体、またハイパーサーミアを始めとする医療分野への応用が期待される。

6. ま と め

以上のように、GFS はユニークな特徴を有しているの、今後多様化が進む材料デバイス分野においてその有用性が出てくることを期待したい。

【参考文献】

- 1) K. Ishii, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 7, 256 (1989).
- 2) T. Jung, T. Kälber, V. Heide, *Surf. Coat. Technol.*, **86-87**, 218 (1996).
- 3) A. E. Delahoy, S. Y. Guo, C. Paduraru, A. Belkind, *J. Vac. Sci. Technol.*, A **22**, 1697 (2004).
- 4) K. Ishii, H. Hamakake, Proc. SVC 43rd Annual Technical Conference, Denver, 2000, p. 107.
- 5) M. Höfer, A. Jung, T. Jung, H.-U. Kricheldorf, F. Schmidt, Proc. SVC 43rd Annual Technical Conference, Denver, 2000, p. 287.
- 6) K. Ishii, K. Amano, H. Hamakake, *J. Vac. Sci. Technol.*, A **17**, 310 (1999).
- 7) H. Aoshima, H. Suzuki, H. Sakuma, K. Ishii, *J. Appl. Phys.*, **105**, 07B519/1 (2009).
- 8) K. Ishii, M. Kawazu, T. Ohba, *J. Vac. Sci. Technol.*, A **16**, 759 (1998).
- 9) K. Ishii, T. Naka, T. Ohba, *IEEE Trans. on Magn.*, **35**, 3019 (1999).
- 10) S. Mifuji, H. Sakuma, K. Ishii, *J. Appl. Phys.*, **97**, 10N102-1 (2005).
- 11) 安在直人, 吉原佐知雄, 白樫高史, 黒川和成, 石井清, *Electrochemistry*, **72**, 676 (2004).
- 12) H. Sakuma, S. Sato, R. Gomimoto, S. Hiyama, K. Ishii, *IEEEJ Trans.*, **2**, 431 (2007).
- 13) H. Sakuma, S. Hiyama, T. Kashiwakura, K. Ishii, *Trans. MRS-J*, **33**, 1305 (2008).
- 14) K. Ishii, K. Amano, H. Hamakake, *J. Vac. Sci. Technol.*, A **17**, 310 (1999).
- 15) H. Hamakake, K. Ishii, *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 3457 (1999).
- 16) 石井清, 日本応用磁気学会誌, **24**, 1343 (2000).
- 17) H. Aoshima, H. Sakuma, K. Ishii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 780 (2008).

連絡先:

〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2
 宇都宮大学大学院 電気電子システム工学専攻 石井 清 教授
 Tel/Fax : 028-689-6090
 E-mail : ishiik@cc.utsunomiya-u.ac.jp

■会議報告-1



Int'l Conf. on Materials for Advanced Technologies (ICMAT) 2009 および Int'l Union of Materials Research Societies—Int'l Conf. in Asia (IUMRS-ICA) 2009 報告

日本大学理工学部 電子情報工学科 教授 山本 寛

MRS-シンガポール主催による ICMAT ならびに IUMRS—ICA 2009 は Suntec Singapore International Convention & Exhibition Centre において、本年 6 月 28 日から 6 日間にわたり開催された。約 50 カ国から過去最高の約 2,100 名の参加者が集まった。9 つのプレナリー講演をはじめとして、材料科学の幅広い分野にわたる 23 のシンポジウムにおいて、400 件以上の招待講演や 800 以上の口頭発表、600 件以上のポスター発表がなされた。こうした大規模な会議を成功裏に開催するだけでなく、この経済状況の中で、40 以上の企業展示や多数のスポンサーシップを集めた主催者の努力には大いに敬意を表したい。

会議初日の 29 日、ゲストとしてシンガポール教育大臣を迎え、麗々しく開会式が執り行われた。ICMAT の恒例となった、ノーベル賞受賞者による記念講演ならびに公開講座については、この度は P. Doherty 教授、P. Gruenberg 博士そして H. Michel 教授が招かれた。プレナリー講演は J.B. Pendry 教授 (Imperial College) による「Metamaterials, Non Linear Plasmonic Phenomena and Negative Refraction at Optical Frequencies」、C. Mirkin 教授 (Northwestern Univ.) による「Nanostructures in Medicine and Biology」、H. Michel 教授 (Max Planck Inst. of Biophysics) による「Membrane Proteins—Importance, Functions, Mechanism」、井上明久教授 (東北大) による「Development and Applications of Bulk Metallic Glasses」、Jean-Marie Basset 教授 (Univ. of Lyon) による「From Material Science to Single Site Catalysis」及び Frederick F. Lange 教授 (UC, Santa Barbara) による「A Materials World: Revolutions in Society」が、今熱気に溢れた材料分野について非常に分かりやすく魅力的に語られた。公開講座は、6 月 30 日と 7 月 1 日の夕刻、会場をシンガポール大学キャン

パスの文化センターに移して開催されたが、会議参加者だけでなく多くの学生達も交え、聴衆は熱心に講演を聴いていた。

多くの会場では、参加者はいずれも熱心に質疑応答を交わしていた。ただ、この規模の会議では致し方ないことではあるが、多数のパラレルセッションであったため、関心のあった幾つかの講演を聞き流すことにもなった。

同様に、7 月 30 日から参加した岸本 (物材機構) も、プレナリー講演の他は、セッション G 「Plasmonics and Applications」 (チェア : B. Luk Yanchuk, Data Storage Institute, A*STAR 及び D.S. Pickard, Nat. Univ. Singapore) 及び、セッション V 「Materials Education」 のみに参加することになった。プラズモニクスセッション G は、初日から 5 日間びっしりと、多くの招待講演を含めて熱気を帯びて行われた。その主な項目は、Photonic & Plasmonic Nanostructures, Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Emission, Enhancement, Plasmonic Nanostructures and Quantum Effects, Plasmonic waveguides, Plasmonic Devices, Fabrication Technique for Plasmonic Structures, Plasmonic Optics and Nanoimaging, Plasmonic Particles and Nanoantennas, Cloaking, Plasmonics Applications が取り上げられ、さながらプラズモニクス研究の総覧といった状態であった。



写真-1 開会式的一幕 (左より、NUS 副学長 Prof. TAN Eng Chye、シンガポール教育大臣 Dr. NG Eng Hen、チェアマン Prof. B.V.R. Chowdari、IUMRS 会長 Prof. H.E. Katz)

特に、近接場効果・アンテナ効果あるいはクローキング（透明マント！）について、理論とシミュレーション技術が成熟してきたことから、ナノ計測との具体的比較あるいは多様かつ具体的な応用ができるフェーズになったことが、この分野の原動力であろう。参加者は、招待講演も含めて、アジアからのみならず、欧米からが多く、特に東欧からもかなりの参加を得ていたことに感心した。その秘訣をチェアに訊いたところ、プラズモニクスの国際的な研究会を常日頃から行っているから、との回答であった。

Materials Education（チェア：J. Baglin, IBM, BVR. Chowdari, NUS）については、New Tools and Resourcesを主要な話題として行われ、e-learningを始めとして、新しい材料教育の手法、問題点などが報告され熱心な討論が行われた。世界の様々な大学、研究機関が、e-learningの教材を無償で公開している。特に、学生・生徒の興味を引きつつ、材料教育の体系化を行う試みには敬服した。一方、我が国の連携が不足していることは考えさせられる。

シンガポール MRS の会議運営は、熟練した多数のスタッフによって恒常的に行われており、地の利や政府の後押しも手伝って、円滑かつ華やかに行われており、見習うところが多い。

■会議報告-2



18th Int'l Materials Research Congress (IMRC) 2009 報告 —テキーラからダイヤモンド—

日本 MRS 会長（独）物質・材料研究機構・量子ビームセンター
岸本 直樹

第 18 回 Int'l Materials Research Congress (IMRC) 2009 は、メキシコ MRS の主催、米国 MRS、NACE Int'l Section Mexico の共催により、ホテル Casa Magna Marriott Cancun Resort において、8月16日(日)から20日(木)までの5日間にわたり開催された。米国 MRS 等との共催でもあり、44 개국から約 1,620 件もの講演が行われた。

初日 16 日は午前中から Tutorial が行われ、16 時からは「水」に関するフォーラムも既に始まった。19 時からは開会式が開かれ、MRS-Mexico 会長の Prof. L.E. S. Cuevas が、「5 つのシンポジウムが米国 MRS との共催である」ことを報告し、米国 MRS 前会長の Dr. A. Hurd も、今後とも連携を強めていくことを宣言した。

引き続き、Dr. J.A. de la Pena（メキシコ科学技術会議・副議長）が、メキシコの科学技術の現状について特別講演を行った。今メキシコ経済は世界で 11 番目であり、科学技術プログラムをどんどん増強し、国際ネットワークを全国的に展開しており、10 個の研究所を新設しようとしている。ブラジルとの対抗意識が強く、急速に世界にキャッチアップしていくことが強調された。この熱い雰囲気は、IMRC2009 全般に共通するものがあり、メキシコの材料科学は非常に元気であるという印象を受けた。

開会式の直後から早速第 1 回目のプレナリー講演が、Prof. D. Scholom (Cornell Univ.) により「Gate Oxides beyond SiO₂ and the High *k* Materials Revolution」について行われた（図-1）。SiO₂ に替わる新しいゲート酸化物について、基礎的物性から様々な high-*k* 材料の重要性、そして LaLuO₃ の開発に至る経緯等が分かりやすく述べられた。日曜夜からのプレナリー講演は、やや冒険ではあるが、最初に雰囲気を盛り上げることに成功していた。



図-1 日曜夜のプレナリー講演。左上は講演者の Prof. D. Scholom (Cornell Univ.)

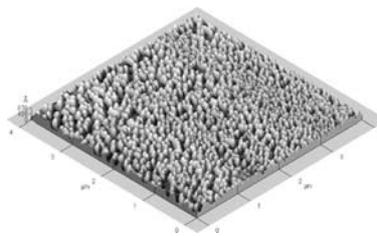


図-2 テキーラから液体インジェクション CVD 法で作られたダイヤモンドの表面 AFM 像 (J. Morales, Univ. Autonoma de Nuevo Leon の好意による)

17 日からは通常のテクニカルセッションが開始されたが、特筆すべきは、16 日、17 日に水パネル、17~18 日にエネルギーフォーラムが開催されたことである。エネルギーフォーラムについては、Dr. D. Ginley (NREL, USA) が、グローバルなエネルギー問題、多様なオプションによるチャレンジが必須であること、様々な代替エネルギーの試みなど、要領良くレビューしたのに引き続き、Prof. R. Kirchain (MIT, USA) により材料リサイクル問題が論じられ、18 日には Prof. R. Collins (Colorado School of Mines, USA) が、Renewable Energy Materials Research Science and Engineering Center を代表して「Materials Challenges in Photovoltaic Solar Energy Conversion」を報告し、さらに、Prof. S. Mao (Univ. of California, Berkeley, USA) が、「Nanomaterials to Energy Conversion and Storage」の重要性を強調した。これらパネリスト達は、MRS 関連のエネルギーフォーラムで常連とも言える人々であり、扱う問題が、かなり横断的で難しい話題であるにもかかわらず、良く練られた話を提供していた。今、材料科学者の中で環境・エネルギー問題の学際的議論を、ますます強めていかなければならないが、我が国では成り立ちにくい学問分野であるとも感じた。

プレナリー講演は、2 日目以降、Prof. S. Mahajan (Arizona State Univ., USA) による「Self-assembled Nanostructures in Mixed III-V and Group III Nitride Layers and their Influence on Device Behavior」、Prof. U. Scherf (Bergische Univ. Wuppertal, Germany) による「Functional Oligomers and (Co) Polymers for Electronics Applications」、Prof. G. Cao (Univ. of Washington, USA) による「Engineering Nanomaterials and Interfaces for Energy Conversion and Storage」、さらに Prof. B.D. Ratner (UWEB, USA) による「Materials, Healing, and Regeneration: The Landscape Shifts」が行われた。これらは、当該分野研究者でなくとも分かりやすく配慮された講演ばかりであり、特に全体として、無機材料と有機材料のバランスも考えて取り上げられていた。テクニカルセッションでは、筆者は招待された都合もあり、専ら Symposium 20 「Beams and Materials: Ion Beams」に出た。このセッションは、権威者のチェアの中で、実際的には若い Dr. Chang-Yong Nam (Center for Functional Nanomaterials (CFN), BNL) が中心となって組織されており、ビームを利用したナノ粒子・ナノ構造制御等の興味深い講演が、通常のイオンビームの国際会議とはひと味違う趣で取り揃えられていた。若い人がチェアをするメリットが出ていたと思われる。

ポスターセッションは、クーラーの効いていない広い空間で、まだ体のほてる夕暮れ時に行われた。そのせいもあってか、若い人の熱気がむんむんして活気があった。本会議のポスター発表の印象は、簡単には語り尽くせないが、Si、化合物半導体の太陽電池材料を対象にした典型的な研究に混じって、ゾル・ゲル法など湿式化学合成などや超高真空を要しない作製方法で、複雑な（多元素系）材料を見つけたというようなオリジナルな研究が目についた。理屈はともかく、非常にたくましく新材料にチャレンジするバイタリティが感じられた。

例えば、Dr. J. Morales (Univ. Autonoma de Nuevo Leon) による「テキーラからダイヤモンドを作る」研究が挙げられる。図-2 は、テキーラを真空中にインジェクトする CVD 法で作られたダイヤモンドの表面 AFM 像である。この用途は、熱ルミネセンス計であり、既存材料より耐久性・安定性が優れているという。筆者などは、「何もテキーラでなくてもエチルアルコールで良いではないか」とか、「不純物が複雑だからメカニズムが分かりにくい」とか知ったかぶりのコメントをするが、彼は「テキーラの方がアルコールより入手しやすい。第一性能が良い」と澄まし顔であった。

筆者は、ちょうど前日、会議のイベントの一つである「テキーラ試飲会」に参加し損なったところであったが、こんなたくましい研究には喝采である。熱帯のカンクンの夕焼けは、何となく美しくなかったか。

ご 案 内

■日本 MRS 創立 20 周年記念シンポジウム開催のご案内

日本 MRS 創立 20 周年を記念し、海外研究者の特別講演やこれまでのシンポジウムを総括する招待ポスター発表が行われます。奮ってご参加ください。

主催 日本 MRS (Materials Research Society of Japan)

日時 2009 年 12 月 6 日(日) 13 時より

会場 横浜情報文化センター (横浜市中区日本大通 11)

内容 式典、特別講演、ポスター発表 (招待と一般)、祝賀会

詳細 日本 MRS 事務局 <http://www.mrs-j.org/>

■第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム

総合テーマ 「エコイノベーションを切り拓く先進材料研究」

開催日 2009 年 12 月 7 日(月)~12 月 9 日(水)

会場 横浜市開港記念会館 (横浜市中区本町 1-6)

横浜情報文化センター (横浜市中区日本大通 11)

波止場会館 (横浜市中区海岸通 1-1)

本シンポジウムでは、産業の活性化と地球環境問題を両立させるための革新的な技術を創出するため、新規機能の探索、新規材料の創製、新規シンプルプロセスに関する分野横断的なテーマについて討論します。

応募先・問合せ先 第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム企画幹事：鈴木淳史 事務局担当：田島くらら

横浜国立大学大学院環境情報研究院、E-mail : mrsj-s@ynu.ac.jp



To the Overseas Members of MRS-J

■An Exhortation toward Powder Science p. 1 Dr. Manabu TAKEUCHI, Director, U-TEC Laboratory, U-TEC Corporation and Professor Emeritus, Ibaraki University

Researchers working in the field of solid state physics usually measure various properties of materials in bulk or single crystalline form. In this preface, the author would like to suggest doing measurements in powder specimen in the same way as those done in a single crystal. Most material properties of a powder are fairly different from those of the single crystal. However, they are useful and necessary from the stand point of practical application. The importance of particle configuration, which constitutes the powder, is reflected in the properties of a powder state material.

■Research Institute of Electronics, Shizuoka University p. 2 Dr. Yoichiro NAKANISHI, Professor, Shizuoka University

Late Prof. Kenjiro Takayanagi succeeded in displaying a Japanese Katakana character “イ”(i) on a CRT in 1926 for the first time in the world. The Research Institute of Electronics (RIE) was founded in 1965 based on his achievement. Now RIE aims at innovation of traditional imaging technology by introducing nanoscience of electrons and photons, consisting of “Nanovision Research Center”, “Nanodevices and Nanomaterials Division” and “Interdisciplinary Science Division”. Research topics in the Center and Division are described in this report. Visit our home page for more details at <http://www.rie.shizuoka.ac.jp/index.html>.

■Low Damage Deposition of Films and Production of Nano-sized Particles by Gas Flow Sputtering p. 4 Dr. Kiyoshi ISHII, Professor and Dr. Hiroshi SAKUMA, Research Associate, Utsunomiya University

Gas-flow-sputtering (GFS) is a high-pressure (around 100 Pa) sputtering process, displaying characteristics between PVD

and CVD. The main features of this process are the high deposition rates, the deposition of thermalized vapor, resulting in the formation of high-quality crystalline films of oxides and metals. Moreover, it can be applied to the production of various clusters (small particles) and their in-situ deposition onto the substrate to produce nanostructured materials. The preparation of particles ranging from 10 nm to 1000 nm is also possible.

■Report of Int'l Conf. on Materials for Advanced Technologies (ICMAT) 2009 and Int'l Union of Materials Research Societies-Int'l Conf. in Asia (IUMRS-ICA) 2009 p. 6 Dr. Hiroshi YAMAMOTO, Professor, Dept. of Electronics and Computer Science, Nihon University

The ICMAT 2009 combined with IUMRS-ICA 2009 was held on June 28-July 3, 2009 at Suntec Singapore International Convention & Exhibition Center. The 9 plenary lectures and 1,400 papers were presented in the plenary sessions and 23 symposia in parallel.

■Report of XVIII Int'l Materials Research Congress (IMRC) 2009—Diamond from Tequila— p. 7 Naoki KISHIMOTO, President of MRS-Japan, Director of Quantum Beam Center, NIMS

The 18th Int'l Materials Research Congress (IMRC) 2009 was held on August 16 through 20th, 2009 at Casa Magna Marriott Cancun Resort. The congress was organized by MRS-Mexico and partially co-organized with MRS (US) and NACE Int'l Section Mexico. The 5 plenary lectures and 1620 papers from 44 countries were presented in the plenary sessions and technical symposia. Two forums on energy and water problems took place for two days and gave opportunities of systematic consideration for the global issues.

編後記 本紙編集の時期、ノーベル賞受賞のニュースが耳に入っています。評価を受けた研究者の方々の業績は数十年前より携わっていたものであり、長期の視点にたたなければ世の中、産業、学術の世界への貢献は計れないものである事を改めて感じさせられます。

私事ではありますが民間メーカーの研究開発業務に携わっている立場で、景気の悪さを理由に短期間でのアウトプットにとらわれ過ぎる事のないように心がけねばと思うと同時に、本紙編集を通じた先端的な研究活動をされている先生方と接する機会を改めて感謝しております。ご多忙なところ原稿執筆を快諾して頂きました先生方には心より御礼申し上げます。(川又由雄)

©日本 MRS 〒105-0003 東京都港区西新橋 1-5-10 新橋アマノビル 6F 社団法人未踏科学技術協会内

Tel : 03-3503-4681 ; Fax : 03-3597-0535 ; <http://www.mrs-j.org/> E-mail : mrs-j@sntt.or.jp

2009 年日本 MRS ニュース編集委員会 第 21 巻 4 号 2009 年 11 月 10 日発行

委員長：中川茂樹 (東京工業大学大学院理工学研究科、nakagawa@pe.titech.ac.jp)

委員：寺田教男 (鹿児島大学大学院理工学研究科)、小棹理子 (湘北短期大学情報メディア学科)、川又由雄 (芝浦メカトロニクス)、富田雅人 (コーニング研究所)、岩田展幸 (日本大学理工学部)、Manuel E. Brito ((独)産業技術総合研究所)、松下伸広 (東京工業大学応用セラミックス研究所)、小林知洋 ((独)理化学研究所)、伊藤 浩 (東京工業高等専門学校)

顧問：山本 寛 (日本大学理工学部)、大山昌憲 (サーフクリーン)、岸本直樹 ((独)物質・材料研究機構)

編集：清水正秀 (東京 CTB) 出版：株式会社内田老鶴圃/印刷：三美印刷株式会社