

## 論 文

## ポリエチレンの表面改質と水の接触帯電

下川 博文\*

(1993年7月8日受理)

Effect of Surface Modification on Contact Electrification  
between Pure Water and Polyethylene Films

Hiroyuki SHIMOKAWA\*

(Received July 8, 1993)

The purpose of this study is to investigate the factors which influence the contact electrification between a polymer and pure water. Polyethylene surface is modified by the neutral activated species of corona discharge in air. The degree of surface modification is estimated by the contact angle of water drops with the irradiated polyethylene. It was found that the charging potential of the polyethylene surface decreases with the decrease of the contact angle, and the charge exchange between polyethylene surface and water, independently of crystallinity of polyethylene, does not really occur as the contact angle decreases to about 70°. These results suggest that a hydrophilic group introduced into polyethylene surface by corona discharge hinders the transfer of a negative charge from water to polyethylene. It is assumed that the site of charge exchange is non-crystalline parts of the polyethylene surface.

## 1. はじめに

工業の高度化に伴い、機器の洗浄などのために高度に純化された水が多量に使われるようになってきている。半導体集積回路の製造工程では半導体ウェハーの超純水による洗浄がしばしば行われているが、そのときに発生する静電気帯電により素子が破壊されるなどのトラブルが発生している<sup>1)</sup>。これらは集積回路の高密度化に伴い、発熱を極力抑える必要にせまられ、そのためには絶縁性の薄膜が集積回路に組み込まれるようになってきたこと、および超純水の使用に起因しているものと思われる。

この数年、高純水の高分子絶縁物上への衝突あるいは接触に伴う、発光現象<sup>2,3)</sup>および帶電現象<sup>4-6)</sup>の観測結果が多く報告されている。テフロンやポリエチレン等の高分子絶縁物と水の間では、高分子が負に水が正に帯電することが明らかになってきている。しかしながら、高分子-水間の帯電現象について、その電荷交換の基礎過程はほとんど解明されていないのが現状である。

**キーワード:** コロナ処理、高分子表面、帯電電位分布、接触角、酸素官能基

\* 神奈川工科大学電気工学科 (243-02 厚木市下荻野 1030)  
Department of Electrical Engineering, Kanagawa Institute of Technology, 1030, Shimoogino, Atugi, 243-02 Japan

筆者は、高分子絶縁物-水間の帯電は基本的には互いの衝突速度よりも、接触時の電荷交換が大きな寄与をしていることを明らかにしてきた<sup>4)</sup>。しかし、同一の条件で細心の注意をはらっても得られるデータにはかなりのばらつきがみられる。高分子絶縁物-水間の電荷交換に及ぼす本質的な要因は解明されていないが、高分子表面のミクロな状態が密接に関係していることは明らかである。そこで本報告では、コロナ放電による高分子表面の改質の効果に注目した。ポリエチレン-水間の電荷交換量が表面の水の接触角に大きく依存することから、電荷交換に及ぼす要因の一つが高分子表面の親水性にあることを明らかにする<sup>7)</sup>。

## 2. 表面改質の方法

## 2.1 コロナ放電処理

使用した高分子材料は低密度ポリエチレン(LDPE)と高密度ポリエチレン(HDPE)である。図1に示す針-グリッド電極系を使って、空気中のコロナ放電による試料の表面処理を行った。試料の大きさは 1.5 cm × 5 cm, 厚さは 1 mm, 針先とグリッド電極として用いた金網間は 10 mm で、試料と金網間は 1 mm である。グリッドの金網には太さ 0.1 mm の真ちゅう線を 0.4 mm 間隔で編んだもの(メッシュ 50)を使用した。印加電圧は直

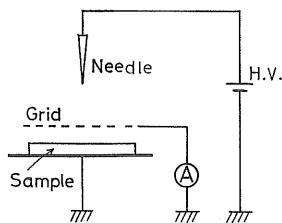


図1 コロナ放電処理装置

Fig. 1 Apparatus for corona discharge irradiation.

流  $3\text{ kV}$  から  $5\text{ kV}$ , 放電電流は  $1\text{ }\mu\text{A}$  から  $10\text{ }\mu\text{A}$  で, 处理時間は 10 秒から約 100 分である。コロナ放電時にはイオンと中性励起粒子（ラジカル）が発生する。グリッド電極がないときのコロナ処理後のポリエチレン上の表面電位は  $1000\text{ V}$  以上に達する。一方、グリッド電極が存在するときには数 V 残っていた。したがって、針電極で発生したイオンはほとんどグリッド電極に流れるものと考えられる。一方、ラジカルはグリッド電極を通り抜けたのち、試料に衝突し表面を改質するものと考えられる<sup>8,9</sup>。窒素中の放電では、ポリエチレン表面の改質はイオンよりもラジカル種の寄与が大きいことが報告されている<sup>10,11</sup>。表面の改質度は純水の接触角で評価した（協和界面化学製の接触角計 CA-DT を使用）。本報告は正コロナ処理したときの結果について述べる。なお、正コロナ処理に要する放電エネルギーは負コロナの 10 分の 1 で済むことが知られている<sup>8,9</sup>。

## 2.2 接触角の放電エネルギー依存性

接触角の変化は横軸をコロナの放電エネルギーでプロットすると一つのマスターカーブで表される<sup>8</sup>。図2は低密度ポリエチレンの放電エネルギーと接触角の関係を片対数紙に示したものである。図中○印はコロナ処理後すぐに測定した接触角である。同図から放電エネルギーが増加すると接触角は減少することがわかる。改質前に

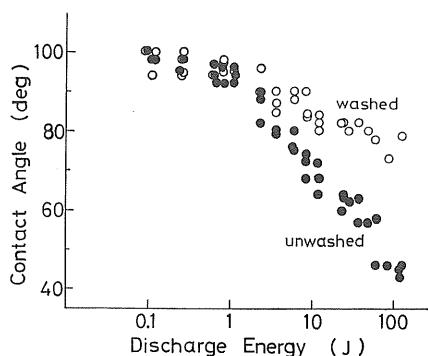


図2 低密度ポリエチレンの放電エネルギーと接触角の関係

Fig. 2 Contact angle of water on LDPE as a function of the electrical energy of discharge.

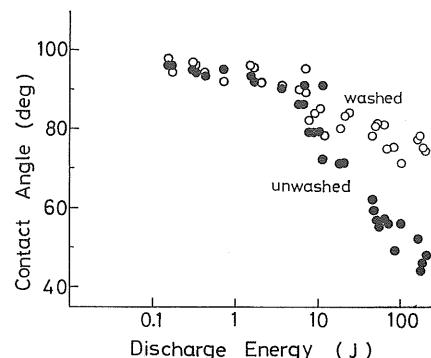


図3 高密度ポリエチレンの放電エネルギーと接触角の関係

Fig. 3 Contact angle of water on HDPE as a function of the electrical energy of discharge.

は  $100^\circ$  程度の大きな接触角を示しているが、 $100\text{ ジュール}$  の放電エネルギーで改質すると  $40^\circ$  付近まで接触角は低下する。コロナ処理が進むほど高分子表面はぬれる、つまり親水性になることになる。なお、放電エネルギーを  $100\text{ ジュール}$  以上に増加させても、これ以上改質は進まなかった。コロナ処理後、純水で軽く洗浄すると接触角は増加する<sup>12</sup>。図2中の○印は洗浄後の値を示している。コロナ処理前の値までは戻らないが、 $100\text{ ジュール}$  の放電エネルギーで改質した場合には  $70^\circ$  付近まで回復する。放電エネルギーが大きくなると、コロナ処理後粉状の白い物質が表面にみられた<sup>9</sup>。この粉状の物質は接触角に影響する要因の一つであると考えられるが、水で軽く洗浄しただけで消滅した。

図3は高密度ポリエチレンの放電エネルギーと接触角の関係を示したものである。 $100\text{ ジュール}$  の放電エネルギーまで改質を進めると、接触角は  $100^\circ$  から  $40^\circ$  まで減少する。また水による洗浄で  $40^\circ$  から  $70^\circ$  まで回復する。つまり、低密度ポリエチレンとの間に本質的な違いはみられないことがわかる。

## 3. 接触帶電電圧の測定

### 3.1 電位分布の測定手順

使用した水は次のように精製した。抵抗率  $0.07\text{ k}\Omega\text{m}$  程度の水道水をイオン交換および一段蒸留したのち、超純水製造装置（ミリポア製、ミリ Q ラボ）により  $183\text{ k}\Omega\text{m}$  の超純水を製水する。精製時に発生する電荷を除くために 20 分ほど放置後、試料水として使用した。そのときの試料水の抵抗率は  $20\text{ k}\Omega\text{m}$  程度であった。

測定は次のような手順で行った。

- (1) エタノールによる洗浄と加熱 ( $50^\circ\text{C}$ , 数十分間) によりほぼ完全に試料を除電する。
- (2) 適当なコロナ放電処理を行う。

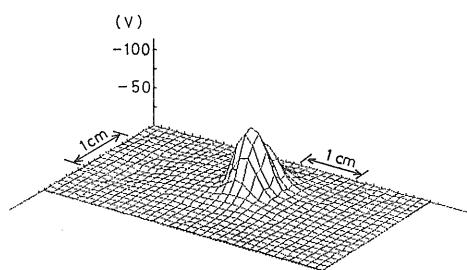


図4 帯電電位分布の測定例

Fig. 4 A typical example of surface potential distribution.

(3) 試料上に純水を静かに一滴 ( $13 \mu\text{l}$ , 直径約  $2 \text{ mm}$ ) 置いたのち, 接触角を測定する。

(4) その後 7 滴 (約  $100 \mu\text{l}$ , 直径約  $7 \text{ mm}$ ) の水を静かに追加したのち, 水滴の周囲部から吸い取り紙を使って水を取り除く。

(5) 帯電電位の二次元分布を表面電位計 (Trek 製 344) を使って測定する。この際, 表面電位計のセンサと試料表面間の距離は  $1 \text{ mm}$  に設定する。

(6) 試料を  $50 \text{ ml}$  の純水で軽く洗浄する。

(7) エタノール処理と加熱により除電したのち, 再び接触角と帶電電位分布を同様に測定する。

同一の試料で放電エネルギーの総和が  $100 \text{ ジュール}$  になるまで, 徐々に改質度を大きくし, その都度(3)~(7)の手順で帶電電位分布を測定する。図4は接触帶電後のポリエチレン上の2次元電位分布の測定例である。本報告では, 得られた電位分布の最大値により帶電特性を評価した。

### 3.2 帯電電位分布の測定上の問題点

高分子と水の接触帶電を測定する際に問題となる点を以下に述べる。

#### 3.2.1 試料表面への水滴の接触方法

図5は  $2 \text{ cm}$  上から未改質の低密度ポリエチレン上に水滴 (約  $50 \mu\text{l}$ ) を一滴落とした場合の水滴除去後の帶電電位分布である。電位の最大値は周辺部にあり, 中央部に大きな凹みがあることがわかる。図6中の実線は図5の中の中央部分の断面図である。図6中には表面電位計のセンサと試料表面間を  $3 \text{ mm}$  に設定して測定した結果も示してある。図6から周辺部は負に帯電し, 中央部は正に帯電していることがわかる。静かに接触させたときには得られる電位分布とは明らかに異なることから, 図5, 図6の結果はポリエチレンと水の接触の仕方に関係しているものと考えられる。落下衝突した水滴は, ポリエチレン上で一度偏平になったのち, 数回上下に振動する。 $2 \text{ cm}$  の高さから落とした場合に, 水滴とポリエチレン

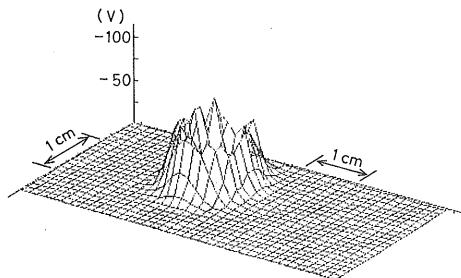
図5  $2 \text{ cm}$  上から水滴を落としたときの帶電電位分布

Fig. 5 Surface potential distribution when a droplet fell on polyethylene surface from a level  $2 \text{ cm}$  high.

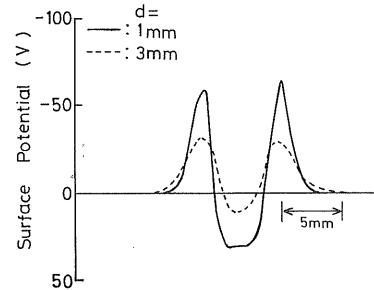


図6 図5の電位分布の断面図

$d$ : 電位計のプローブと試料表面の距離

Fig. 6 A cross-sectional view of Fig. 5.

$d$ : distance between probe and sample surface.

の接触面積は一番偏平になったときには直径約  $10 \text{ mm}$  であり, 安定状態に達したときには直径約  $6 \text{ mm}$  であった。図7は落下により接触させた場合の, 水滴の広がりと電荷交換の様子をモデル的に示したものである。ポリエチレン上で水滴が広がると接触面で電荷交換が行われ, ポリエチレンは負電荷を, 水は正の電荷を持つと考えられる。安定状態に達したとき, 水滴の円周部の外側に負電荷が残ることになる。中央部では正に帯電した水と負に帯電したポリエチレンが接触した状態になり, しかも水滴の電荷量の方が大きいことになる。つまり, 中央部にポリエチレンと帶電水が接触した状態がつくられる。筆者は試料厚が  $200 \mu\text{m}$  から  $1 \text{ cm}$  のテフロンについて帶電水との接触帶電を調べ,  $3 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^3$  以上の初期正電荷を水滴が持っている場合にはテフロン上に正電荷が移動することを明らかにした<sup>13)</sup>。ポリエチ



図7 落下接触の効果を説明するためのモデル図

Fig. 7 Schematic representation for explanation of effect by a droplet fell on polymer surface.

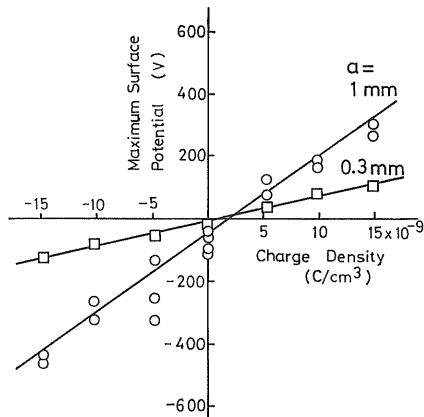


図8 ポリエチレンと帶電水の接触帯電  
a: 試料厚

Fig. 8 Contact electrification of charged water on polyethylene.  
a: sample thickness.

ンと帶電水の接触においても同様の現象がみられることが予想される。図8は未改質の低密度ポリエチレンと帶電水の接触帯電の測定例である。試料厚が0.3mmと1mmの場合を示した。横軸は接触前の水の初期電荷密度であり、縦軸は水除去後のポリエチレンの帶電電圧の最大値である。図8から $1\sim2\times10^{-3}\text{ C}/\text{cm}^3$ 以上の初期正電荷を水滴が持っている場合にはポリエチレン上に正電荷が移動することがわかる。このように考えると、落下により接触させた場合の電位分布が図5のように中央部が凹むことの説明がつく。結論として、接触帯電だけを測定しようとするとき、水滴の接触はできるだけ静かに行わなければならないことが明らかになった。

### 3.2.2 水滴の除去方法

八塚ら<sup>6)</sup>はテフロン上に水を静かに接触させた場合においても、水を除去後の電位分布は中央部が低くなる傾向があることを報告している。そしてその原因を水滴の円周部の高分子/水/空気の三つの接点に求めている。

筆者の測定においても、帶電電位分布の中央部が低くなる結果が得られる場合があった。その原因是水の除去方法にあるものと考えられる。静かに水滴をポリエチレン上に接触させたのち、水滴の中心部から除去する場合と円周部に近い場所で除去する場合を比較する測定を行った。未改質の低密度ポリエチレンでの結果を図9(a), (b)に示す。中央部で吸い取った場合(a)には電位分布の中央部が低くなっていることがわかる。一方、円周部で吸い取った場合(b)にはその場所の電位が低くなっている。吸い取った位置の電位が低くなる現象は、再現性よくみられた。この現象の原因は次のように考えることができる。

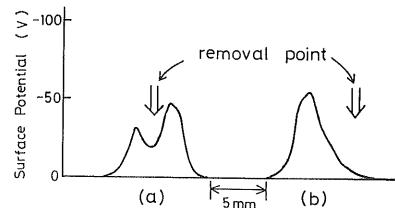


図9 帯電電位分布に与える水の除去方法の影響

Fig. 9 Dependence of surface potential distribution on removal method of water.

高分子と水が接触すると高分子側に負電荷が吸着し、水側には正電荷が拡散層を形成する。いわゆる界面電気二重層が形成されると考えてよいであろう。この拡散層は高分子表面近傍に存在し、水滴の上部は中性であると考えられる。水を吸い取る際にまず上部の中性の水が吸い取られ、残りの水は吸い取り紙の近くに移動したのち取り除かれることになる。このとき吸い取り紙の近くでは、正に帯電した水と高分子の接触した状態が一時的につくられることになる。その際に正電荷の一部が高分子中に移動する。このように考えると、図9に示した吸い取る位置の近くの電位が低下することが説明できる。したがって、静かに接触させたときでも、水滴の中央部から吸い取る場合には中央部の電位の低下は避けられないことになる。

### 3.2.3 表面電位計のセンサ部と試料表面の距離

試料と表面電位計のセンサ部の間隔をほぼ1mmに設定して測定を行った。この間隔に留意する必要がある。用いた表面電位計は測定物とセンサ間の距離にほとんど依存しないように設計されたものである。しかしこれが保証されるのは、電圧の印加された金属平板の電位を測定する場合である。図5のようにmm単位で電位の分布が急変する場合には問題が生じる。使用した表面電位計のセンサの開口部は $1.3\text{ mm}\phi$ の大きさを持つが、試料から離れるにしたがってセンサに影響を及ぼす範囲が広がるものと考えられる。したがって、センサを離して測定する場合には広い範囲の平均値を測定することになる。図6に示した結果から、試料表面とセンサ間の距離を大きくすると、得られる表面電位の最大値が小さくなること、および電位分布がなだらかに測定されることがわかる。このことは図5のように電位分布の変化が急峻な場合には、用いた電位計のセンサでは電位分布の最大値を正確に測定することは困難であることを意味している。

#### 4. 接触帶電に及ぼす改質度の影響

##### 4.1 接触角と最大帶電電圧の関係

図 10 と図 11 は表面の改質度と水の接触帶電の関係を、低密度ポリエチレンについて示したものである。図 10 の結果は、コロナ処理後水で洗浄する前の接触角と最大帶電電圧の関係を三つの試料について示している。試料間のばらつきは大きいものの、同一の試料について改質を進めて測定を行えば良好な規則性が得られる。つまり改質を進め接触角を減少させて、ポリエチレン表面が親水化するにつれて、帶電電圧は小さくなる。また、接

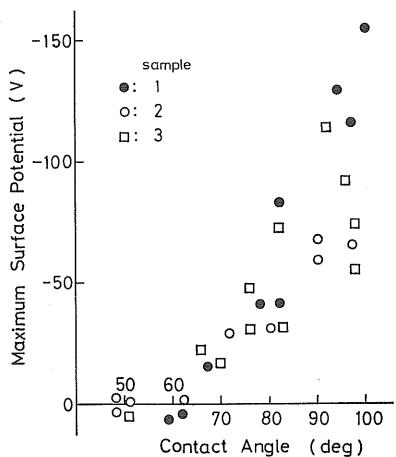


図 10 低密度ポリエチレンの接触角と最大帶電電位の関係  
(洗浄前)

Fig. 10 Relation between contact angle and maximum potential voltage for LDPE (no washed)

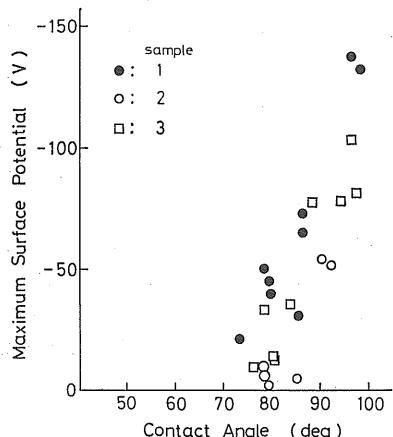


図 11 低密度ポリエチレンの接触角と最大帶電電位の関係  
(洗浄後)

Fig. 11 Relation between contact angle and maximum potential voltage for LDPE (washed).

触角が 70° 程度に低下すると水との接触帶電をほとんど起こさないことがわかる。図 11 は、水により表面を洗浄したあとの接触角と最大帶電電圧の関係を示したものである。表面の改質がないときの帶電電圧は最大で -150 V 程度である。洗浄後の帶電電圧は、洗浄前と同様にコロナ処理により改質が進み表面が親水化するにつれて小さくなることがわかる。さらに、洗浄した場合には接触角は 70° 以下にはならないが、70° 程度まで低下するとポリエチレン表面と水の間の電荷交換はほとんど起こらないことがわかる。

つまり、接触角が 70° 以上の領域では、コロナ処理後水による洗浄前と洗浄後で接触帶電特性に大きな違いはないと考えてよい。このことは、コロナ処理に要した放電エネルギーが大きくなると生成される粉状の物質は、接触時の電荷交換量に本質的な影響を与えていないことを示唆している。

図 12 は高密度ポリエチレンの場合の洗浄後の結果である。接触角と最大帶電電圧の関係を四つの試料について示した。試料間でばらつきがあるものの、低密度ポリエチレンの場合と同様に、接触角が減少すると帶電電圧は小さくなることがわかる。また、70° 付近まで低下するとほとんど帶電しなくなる。未改質の試料では帶電電圧は -50 V 程度であり、低密度ポリエチレンと比べて約 3 分の 1 である。

##### 4.2 電荷交換過程の検討

4.1 節で得られた結果をまとめると、

(1) ポリエチレン表面の改質が進み親水化すると、水とポリエチレン表面の間の電荷交換は起りにくくなる。

(2) 放電処理後水で洗浄したかどうかに関わらず、接触角で 70° 程度まで改質が進むと、ほとんど電荷交換は起こらない。これは低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレン両方でみられ、結晶化度には関係しない。

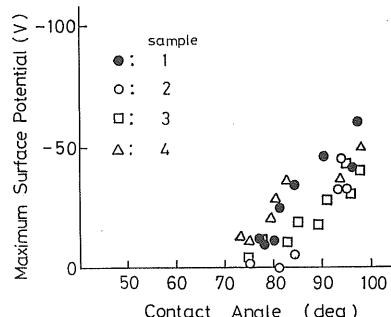


図 12 高密度ポリエチレンの接触角と最大帶電電位の関係  
(洗浄後)

Fig. 12 Relation between contact angle and maximum potential voltage for HDPE (washed).

(3) 高密度ポリエチレンよりも低密度ポリエチレンの方が水との電荷交換量が大きい。

本測定の結果から、高分子表面の親水性が水との電荷交換に重要な影響を与えることは明らかである。また、上記(2)と(3)の結果から、ポリエチレン表面と水間の電荷交換はポリエチレンの非晶質の部分で行われていることが示唆される。ポリエチレンは  $(CH_2-CH_2)_n$  の構造単位からなっているが、その製造方法により主鎖に長い枝分かれがあったり、短い側鎖がついており、単純な  $CH_2$  の繰り返しとはならない。一般に高圧下で製造したものは結晶部分の割合（結晶化度）の小さい低密度ポリエチレンとなり、常圧下で製造したものは結晶性が高く高密度ポリエチレンと呼ばれる<sup>14)</sup>。一次近似的には結晶化度に比例して結晶部分が露出していると考えてよいものと思われる。結晶質部分で電荷交換が起こりにくいことを示唆する結果が得られることの原因は不明である。低気圧気体中の放電など、改質のエネルギーを変えて測定を試みる必要があるものと思われる。

超純水の場合には、水中のイオンは  $H^+$  イオンと  $OH^-$  イオンであると考えて良い。測定には超純水を空気中で 20 分間ほど放置して使用したが、抵抗率は  $20 k\Omega m$  程度に低下している。この場合のイオンは  $H^+$  イオンと  $OH^-$  イオンのほかに、空気中の二酸化炭素の溶解により生成される  $CO_3^{2-}$  イオンや、空気中に偶存する極性物質の溶解により生成される  $Ca^{2+}$  イオン、 $Na^+$  イオンあるいは  $C^-$  イオン等が考えられる。酸素化合物のプラズマによりポリエチレン表面を改質すると、水の接触角は低下し、親水性表面に変化することが知られている<sup>10,11)</sup>。この親水性への変化は、ポリエチレン表面に水酸基やカルボニル基等の酸素官能基が生成することによりもたらされると考えられる。酸素プラズマを照射したときに生成される官能基は大部分カルボニル基であることが報告されている<sup>10)</sup>。空気中のコロナ処理時にポリエチレン表面に導入される官能基の種類は明らかではない。

そこで、水と高分子間の電荷交換量と表面の改質度の関係は、次のように説明することができる。

水-空気界面では、水分子は酸素原子が空気の側を向いて配列していると考えられており、その内側に負イオンが束縛され、さらに内側に正イオンが存在する界面電気二重層を形成している<sup>15)</sup>。水-ポリエチレン界面においても、水-空気界面と同じ界面状態にあるかどうかは不明であるが、何らかの電気二重層が形成されているものと考えられる。本研究の結果から、未改質のポリエチレンと水が接触した場合、ポリエチレン側に  $OH^-$  等の負電荷が移動することは明らかである。したがって図

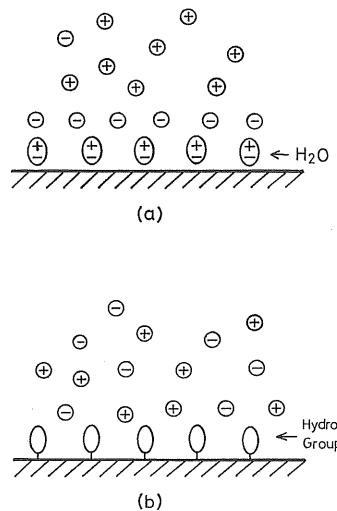


図 13 水-ポリエチレン界面のモデル図

(a) 未改質表面 (b) 改質表面

Fig. 13 Model of water-polyethylene interface for explanation of effects of surface modification.

(a) unmodified surface.  
(b) modified surface.

13(a) に示すように、ポリエチレン表面に極性基を持つ水分子が配列すると考えると、その近傍に界面側に負イオンが近づき、バルク中には正イオンが拡散層を形成することになる。そして、水を除去する際に負イオンがポリエチレン表面に移行するものと思われる。

コロナ処理後ポリエチレン上に酸素官能基が生成された表面が親水化された場合、表面に水分子の配列が起こるかどうかが問題となる。水分子の配列が困難になると仮定すると、図 13(b) に示すように電気二重層が形成されないので、水中の負イオンが選択的にポリエチレン表面の近傍に近づかないと考えられる。したがって、水滴除去後ポリエチレン表面に移行する負イオンの量は減少する。このように考えると表面の改質が進み、酸素官能基が形成され親水性になるにつれて、水滴除去後のポリエチレンの表面電位は減少することを説明することができる。ポリエチレン-水間の電荷交換はその界面の電気二重層の形成に大きく依存するものと思われる。

## 5. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめて示す。

(1) 水の接触および除去の方法は、高分子絶縁物上の接触帶電電位分布に大きな影響を与える。

(2) ポリエチレンはコロナ放電処理により表面の親水化を行うと、水との接触時の電荷交換量が減少する。特に、接触角で  $70^\circ$  程度まで改質が進むとほとんど電荷交

換が行われない。

(3) (2)の現象はコロナ処理時にポリエチレン表面に形成される酸素官能基が、界面において負電荷の交換を妨げることに起因している。

(4) ポリエチレンと水間の電荷交換は非晶質部分で行われている可能性が高い。

空気中のコロナ処理時にポリエチレン表面に形成される酸素官能基の種類は、本研究の結果からは判定できない。また、ポリエチレン表面に移行する負イオンの種類は不明であり、その解明は今後の課題である。

終わりにあたり、本研究の測定にご協力いただいた、本学卒業生、古澤泰行氏（現、横河電機（株））に深謝いたします。

### 参考文献

- 1) 浅野和俊：電気学会論文誌D, 114 (1988) 362
- 2) 布村邦弘、藤林宏一、松井 満、飯塚正明、村崎憲雄：静電気学会講演論文集'88, p.1 (1988)
- 3) 岸本雄次、藤林宏一、松井 満、村崎憲雄：静電気学会講演論文集'90, p.357 (1990)
- 4) 下川博文：静電気学会講演論文集'90, p.349 (1990)
- 5) 下川博文、古澤泰行：電気学会全国大会講演論文集, No. 689 (1992)
- 6) 八塚京子、水野幸夫、浅野和俊：静電気学会誌, 16 (1992) 401
- 7) 下川博文：放電研究, No. 136 (1992) 79
- 8) 高橋 昇, J. Rault, A. Goldman and M. Goldman: 電気学会全国大会講演論文集, p.366 (1990)
- 9) N. Takahashi, J. Rault, A. Goldman and M. Goldman: *2nd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, Erlangen, Germany, July (1986)
- 10) 稲垣訓弘、山本浩三：日本化学会誌, No. 11 (1987) 2031
- 11) 稲垣訓弘：表面, 30 (1992) 249
- 12) 高橋 昇, J. Rault, A. Goldman and M. Goldman: *Polymer Preprints, Japan*, 39 (1990) 1318
- 13) 下川博文：静電気学会講演論文集'91, p.351 (1991)
- 14) たとえば、井上祥平、宮田清蔵：高分子材料の化学, p.24, 丸善 (1982)
- 15) 静電気学会編：静電気ハンドブック, p. 104, オーム社 (1981)