量子化学計算による GeH₄ 分解挙動解析

中村 康一*¹・井蓋 直臣*¹・相良 文彦*¹
立花 明知*¹・石原 良夫*²・鈴木 克昌*²

Analysis of Behavior in GeH₄ Dissociation by Quantum Chemical Calculations

Koichi NAKAMURA*¹, Naoomi IBUTA*¹, Fumihiko SAGARA*¹,
Akitomo TACHIBANA*¹, Yoshio ISHIHARA*² and Katsumasa SUZUKI*²

*¹Department of Engineering Physics and Mechanics, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

*²NIPPON SANSO Corporation, Electronics Sales Division, Marketing Department, Tsukuba 300-2611, Japan

(Received June 3, 2004, Accepted November 6, 2004)

1. はじめに

シリコン-ゲルマニウム (Si-Ge) 系半導体が現在の半導体産業において最も注目を浴びている材料のひとつであることは論を待たないが、その重要性が高まるに連れて Si-Ge 系半導体の原材料物質の性格をつかむことが高品質の製品を生み出す上で、また原材料物質の保管や製造プロセスでの安全管理の上で不可欠となっている。とりわけ、Ge 系供給ガスとなるゲルマン (GeH₄) ガスは CVD 工程、エピタキシャル工程、拡散工程、アモルファス材料製造等さまざまな用途に利用されている¹⁻⁵⁾が、シラン (SiH₄) ガス以上に爆発性の高い物質として知られている。例えば、1984年川崎市にて GeH₄ ガスで満たされたトラック荷台のガスコンテナが突然に爆発したという大きな事故が起こったが、事後の現場検証で GeH₄ ガスの突発分解が原因であることが明らかになった⁶⁾。実験的研究において、GeH₄ ガスの分解が激しい爆発に直接つながることが報告されているが、爆発的な分解の詳細な反応機構はまだ明らかにされていない。

本稿では、GeH₄ 分子の突発分解に関連するいくつかの化学反応についての量子化学計算 (非経験的電子状態計算) の結果を紹介し、1つの GeH₄ 分子から H 原子または H₂ 分子が順次脱離する GeH₄ 自己分解反応、複数の GeH₄ 分子から H₂ 分子脱離して起こる Ge 鎖生長反応、さらに H₂O 分子が触媒として関与する GeH₄ 分解反応機構について紹介する⁷⁾。

2. GeH₄ 自己分解反応

本稿の議論には主に B3LYP 密度汎関数法による非経験的電子状態計算によるエネルギー計算値を用いた。密度汎関数法とは Hohenberg-Kohn の定理 (電子系の全エネルギーが電子密度の汎関数として書け、この汎関数が正しい電子密度に対して最小値を与え、その最小値が基底状態のエネルギーとなる)⁸⁾に基づく電子状態の計算方法であり、複雑な交換相関エネルギー汎関数を導入して、相互作用する電子系を仮想的な粒子に置き換える。具体的には有効ポテンシャル (原

子核の正電場、電子間の静電ポテンシャル、および交換相関ポテンシャルの和) を外部相互作用としてもつ仮想的な独立粒子系の一粒子波動関数を与える方程式 (Kohn-Sham 方程式)⁹⁾を解いて電子密度を計算し、電子エネルギーを求め

Table 1 Geometrical parameters, frequencies, and dissociation energies for GeH₄, GeH₂, GeH, and H₂. Scaling parameter 0.89 for correction to frequency is applied to the Hartree-Fock (HF) calculation

	HF	B3LYP			Exp.
	6-311G**	STO-3G	6-31G**	6-311G**	
GeH ₄ (<i>T_d</i> , ¹ A ₁)					
<i>R</i> (Ge-H) (Å)	1.532	1.398	1.532	1.534	1.525
Frequencies (cm ⁻¹)	814(<i>t₂</i>)	865(<i>t₂</i>)	821(<i>t₂</i>)	821(<i>t₂</i>)	819(<i>t₂</i>)
	887(<i>e</i>)	1059(<i>e</i>)	936(<i>e</i>)	925(<i>e</i>)	931(<i>e</i>)
	1992(<i>t₂</i>)	2234(<i>t₂</i>)	2248(<i>a₁</i>)	2129(<i>a₁</i>)	2106(<i>a₁</i>)
	2015(<i>a₁</i>)	2438(<i>a₁</i>)	2270(<i>t₂</i>)	2136(<i>t₂</i>)	2114(<i>t₂</i>)
Dissociation energy of H-GeH ₃ (0K) (kcal/mol)	62.9	124.5	86.5	84.1	82.5 ± 2
GeH ₂ (<i>C_{2v}</i> , ¹ A ₁)					
<i>R</i> (Ge-H) (Å)	1.581	1.425	1.588	1.598	1.591
ΔH-Ge-H (deg)	93.1	89.2	90.5	90.8	91.2
Frequencies (cm ⁻¹)	910(<i>a₁</i>)	1252(<i>a₁</i>)	952(<i>a₁</i>)	945(<i>a₁</i>)	920(<i>a₁</i>)
	1801(<i>b₂</i>)	2036(<i>b₂</i>)	2013(<i>a₁</i>)	1880(<i>a₁</i>)	1864(<i>b₂</i>)
	1809(<i>a₁</i>)	2245(<i>a₁</i>)	2036(<i>b₂</i>)	1886(<i>b₂</i>)	1887(<i>a₁</i>)
GeH (<i>C_{∞v}</i> , ² Π)					
<i>R</i> (Ge-H) (Å)	1.587	1.397	1.596	1.604	1.588
Frequencies (cm ⁻¹)	1780	2005	1988	1856	1834
Dissociation energy of H-Ge (0 K) (kcal/mol)	42.4	114.5	69.5	67.8	≤ 76.0
H ₂ (<i>D_{∞h}</i> , ¹ Σ _g ⁺)					
<i>R</i> (H-H) (Å)	0.735	0.728	0.743	0.744	0.741
Frequencies (cm ⁻¹)	4104	5108	4464	4417	4401
Dissociation energy of H-H (0 K) (kcal/mol)	76.8	138.5	107.9	106.6	103.3

*¹ 京都大学大学院工学研究科機械物理工学専攻
(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

*² 日本酸素株式会社電子材料営業本部マーケティング統括部
(〒300-2611 つくば市)

Fig. 1 Potential energy diagram for GeH_4 self-decomposition processes at the B3LYP/6-31G** level. Values in parentheses are at the B3LYP/6-311G** level. Bold values are experimental data¹²⁻¹⁴⁾ and italic values are other results by calculation with CASSCF method¹⁵⁾ or QCISD method.¹⁶⁾ All results in kcal/mol.

る。交換相関エネルギー汎関数（ポテンシャル）は正確に導出できないので、局所密度近似（LDA）や一般化勾配近似（GGA）によって表現する。LYP（Lee-Yang-Parr）汎関数¹⁰⁾はGGAによる代表的な汎関数であり、ハートリー・フォック（Hartree-Fock）法による交換エネルギーとの混成も行うB3LYP法¹¹⁾は相対エネルギーが実験値とよく一致する理由から広く用いられている。

GeH_4 分子に関する最も基本的な分解反応は、1つの GeH_4 分子からH原子または H_2 分子が順次脱離する反応である。

表1に GeH_n 分子（ $n=1, 2, 4$ ）および H_2 分子の最安定構造における結合長・結合角・特性振動数・Ge-HまたはH-H結合解離エネルギーを示す。実験値との比較により、ハートリー・フォック法のように電子相関の考慮が不十分な方法や、STO-3G基底のような最小（minimal）基底関数系を用いた計算は、 GeH_4 分子の分解を議論するのに不適当であるが、B3LYP/6-31G**レベルおよびB3LYP/6-311G**レベルの電子状態計算により得られた値は、それぞれ結合長において実験値¹²⁻¹⁴⁾とただか1%の誤差しかない等、実験値とよい一致を示すことが明らかになった。よって、以後の議論はB3LYP/6-31G**レベルおよびB3LYP/6-311G**レベルの電子状態計算のみを用いて行う。

GeH_4 自己分解反応のエネルギーダイアグラムを図1に示す。H原子脱離過程は、それぞれ解離極限までエネルギーが単調に増加する吸熱反応であり、その反応熱はもちろん表1に挙げたGe-H結合解離エネルギーに等しい。一方、 H_2 分子脱離過程も吸熱反応であるが、それぞれ遷移状態

Fig. 2 B3LYP/6-31G** geometries of transition states TS1, TS2, and TS3. All bond lengths are in angstroms. Arrows denote the eigenvector of the imaginary mode.

(TS1, TS2, および TS3) が存在する。これらの遷移状態の最適化構造を図2に示す。我々の計算による各反応の反応熱はB3LYP/6-31G**レベルとB3LYP/6-311G**レベルとの間で計算値に大きな違いがみられず、B3LYP/6-311G**レベルの計算値はほとんどが実験値¹²⁻¹⁴⁾の測定誤差内であり、かつ多配置自己無撞着（MCSCF）法や配置間相互作用（CI）法等のより高度な計算^{15,16)}との比較においても低いエネルギー状態ではただか3 kcal/molの差しか生じない等、実験値やpost-SCF計算の結果ときわめてよい一致を示した。図1をみて明らかのように、H原子脱離過程よりも H_2 分子脱離過程のほうがエネルギー的に進行しやすいことがわかるが、いずれにせよ吸熱反応であり、自発的にこれらの自己分解反応が起こることは不可能である。

3. Ge 鎖生長反応

続いて、複数の GeH_4 分子が関与する分解反応について議論する。2つの GeH_4 分子による反応として最も単純なものは、 H_2 分子脱離を伴うジゲルマン（ Ge_2H_6 ）分子の生成で

ある。

この反応の Ge を C または Si に置き換えた反応系

はともに吸熱反応であることが知られており、 CH_4 分子や SiH_4 分子のみから自発的に C-C 結合や Si-Si 結合が形成されることはない。しかし反応 (3) の反応熱を計算したところ、表 2 に示したように B3LYP/6-31G** レベルおよび B3LYP/6-311G** レベルとも発熱反応となり、 GeH_4 を含む反応系が CH_4 または SiH_4 を含む反応系と反応性において全く異なる挙動を示す可能性があることが明らかになった。反応 (3) が発熱反応であるということは、 H_2 分子脱離による

Table 2 Heats of reactions (3)–(5)

	ΔE (kcal/mol)	
	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-311G**
$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	+16.2	+16.9
$2\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	+3.2	+4.5
$2\text{GeH}_4 \rightarrow \text{Ge}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	-9.1	-2.2

Table 3 Relative energies for reaction (6)

	ΔE (kcal/mol)	
	B3LYP/6-31G**	B3LYP/6-311G**
5GeH_4	0.0	0.0
$\text{Ge}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 + 3\text{GeH}_4$	-9.1	-2.2
$\text{Ge}_3\text{H}_8 + 2\text{H}_2 + 2\text{GeH}_4$	-22.4	-6.3
$n\text{-Ge}_4\text{H}_{10} + 3\text{H}_2 + \text{GeH}_4$	-34.4	-9.2
$iso\text{-Ge}_4\text{H}_{10} + 3\text{H}_2 + \text{GeH}_4$	-39.5	-9.6
$n\text{-Ge}_5\text{H}_{12} + 4\text{H}_2$	-48.0	-13.8
$iso\text{-Ge}_5\text{H}_{12} + 4\text{H}_2$	-54.1	-13.5
$neo\text{-Ge}_5\text{H}_{12} + 4\text{H}_2$	-61.4	-15.3

Ge 鎖生長反応

が発熱を伴い進行することが予想され、実際に我々の計算においても表 3 に挙げたように発熱反応として Ge 鎖が生長していくことが示された。Ge 鎖生長反応においては、反応熱の計算値に基底関数依存性がみられ、B3LYP/6-31G** レベルでの発熱量が B3LYP/6-311G** レベルでのその 3~4 倍となる。自己分解反応においてはほとんど基底関数依存性がみられなかったことから考えると、Ge-Ge 結合生成に関して大きな基底関数依存があると思われる。一般的には 6-31G 系のようなダブルゼータ基底関数よりも 6-311G 系のようなトリプルゼータ基底関数のほうが高精度であると言われているが、Ge-Ge 結合生成や解離にどの基底関数を用いるのが最適であるかは、今後さらに深く検討する必要がある。

Ge 鎖生長反応は発熱反応であるが、その進行においては大きなエネルギー障壁が存在する。反応 (3) における遷移状態 (TS4) の構造を図 3 に示す。活性化エネルギーは B3LYP/6-31G** レベルで 75.1 kcal/mol、B3LYP/6-311G** レベルで 79.3 kcal/mol であり、反応熱と比較するとそれほど大きな基底関数依存がみられない。TS4 の構造においては Ge-Ge 間距離が Ge_2H_6 のそれよりも若干長く、また TS4

Fig. 3 B3LYP/6-31G** geometry of transition state TS4. All bond lengths are in angstroms. Arrows denote the eigenvector of the imaginary mode.

Fig. 4 Electronic kinetic energy density (background) and electronic tension density (arrow) along the intrinsic reaction coordinate of reaction (3). Gray areas denote the R_D .

付近で反応座標に沿って大きく変化しているのが Ge-H 間および H-H 間の相互作用であるので、Ge-Ge 結合生成や解離に起因する顕著な基底関数依存が現れないと考えられる。

ここで、化学反応における電子過程の解析法として領域密度汎関数理論¹⁷⁻²¹に基づく量子エネルギー密度¹⁷⁻²⁰を用いた議論を紹介したい。図 4 は反応 (3) の極限的反応座標²²に沿った H₂ 分子脱離における電子相互作用を電子運動エネルギー密度 $n_T(\vec{r})$ および電子張力密度 $\tau^S(\vec{r})$ で描写したものである。 $n_T(\vec{r})$ は

$$n_T(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i v_i \left(\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) + \psi_i^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(\vec{r}) \right\} \right)$$

と定義される¹⁷⁻²⁰。 m は電子の質量、 $\psi_i(\vec{r})$ は自然軌道、 v_i は $\psi_i(\vec{r})$ の占有数をそれぞれ表す。図の背景のグレーの部分は $n_T(\vec{r})$ が正になる領域 R_D (electronic drop region) であり、電子が古典力学的に自由に運動することが可能な領域であることを意味する。 $n_T(\vec{r})$ が負になる領域 R_A (electronic atmosphere region) は量子力学的トンネル効果によってのみ電子の運動が可能な領域である。 R_D の分布が反応経路に沿った結合交代の様子をはっきりと示しており、TS4 付近で Ge-H 間および H-H 間の電子相互作用が大きく変化するのに対し、Ge-Ge 間の電子相互作用はほとんど変化していない様子が観察される。また、 $\tau^S(\vec{r})$ の成分は

$$\tau^{Sk}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i v_i \left(\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial \Delta \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \Delta \psi_i(\vec{r}) + \frac{\partial \Delta \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \psi_i(\vec{r}) - \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right)$$

と定義され、定常状態において電子にはたらく電場と釣り合っている¹⁷⁻²⁰。 $\tau^S(\vec{r})$ は微視的な電子ストレスの全く新しい描像を与え、これらは電子状態により特徴的な分布を示し、電子による量子相互作用の様子を適切に表している。

4. H₂O 触媒による GeH₄ 分解反応

ここまでの議論をまとめると、GeH₄ 分子の自己分解反応は吸熱反応であり、Ge 鎖生長反応は発熱反応であるが大きなエネルギー障壁が存在する。したがって、GeH₄ 分子（および GeH₄ 分子から生成する分子）のみで爆発的な分解反応が起こると考えるのはきわめて難しい。しかし、ガス貯蔵容器や反応装置の細管や接続弁等にわずかに付着する水滴によ

って、H₂O 分子が触媒として働き反応が容易に進行する可能性があり、H₂O 分子を含む反応系について反応機構を検討しなければならない。実際、吸着水によるトリクロロシラン (SiHCl₃; TCS) の HCl 脱離過程では H₂O 分子が活性化エネルギーの低下に大きく寄与することが我々の研究によって報告されている^{23,24}。

はじめに GeH₄ 分子の自己分解反応に対して、H₂O 分子が触媒としてどのように関与するかを検討する。GeH₄ 分子が H₂O 分子と反応し、その後 H₂O 分子が回収される一連の反応は

のように書けるが、吸着水による TCS の HCl 脱離過程では吸着水が (H₂O)₂ ダイマーとして TCS と反応を起こすことによって活性化エネルギーが大幅に低下することがわかっており^{23,24}、GeH₄ 分子と (H₂O)₂ ダイマーとの反応

についても詳細に反応過程を調べる必要がある。

反応 (7)–(10) におけるエネルギーダイアグラムを図 5 に、各遷移状態 (TS5, TS6, TS7, および TS8) を図 6 に示す。H₂ 分子脱離過程である反応 (7) および (9) は発熱反応となるが、H₂O 分子または (H₂O)₂ ダイマーの回収を伴う分解反応 (8) および (10) は比較的大きな吸熱反応となる。しかし、TS1 を経由する触媒のない H₂ 分子脱離分解反応過程と比較すると、反応 (9) および (10) のような (H₂O)₂ ダイマーが触媒として作用する一連の反応過程において活性化エネルギーが大きく減少する様子がみられる。これは (H₂O)₂ ダイマーが反応系に関与することで遷移状態の構造 (TS7 および TS8) がより大きな環状構造となり、遷移状態における幾何的歪みが大きく緩和されるからである。反応 (10) によって (H₂O)₂ ダイマーが回収されるので、1 つの GeH₄ 分子からの H₂ 分子脱離はごく少量の付着水の存在によって、反応 (9) および (10) にしたがって繰り返し進行すると考えられる。

さらに、Ge₂H₆ 分子に H₂O 分子または (H₂O)₂ ダイマーが反応して Ge-Ge 結合を切断する反応

についても検討した。反応系のエネルギーダイアグラムを図

Fig. 5 Potential energy diagram for reactions (7)–(10) at the B3LYP/6-31G** level. All results in kcal/mol.

Fig. 6 B3LYP/6-31G** geometries of transition states TS5, TS6, TS7, and TS8. All bond lengths are in angstroms. Arrows denote the eigenvector of the imaginary mode.

Fig. 7 Potential energy diagram for reactions (11) and (12) at the B3LYP/6-31G** level. All results in kcal/mol.

7に示す。反応(11)および(12)における活性化エネルギーはそれほど大きくはないものの反応熱とともに吸熱となり、さらにそれから比較的大きな吸熱反応(8)または(10)によってH₂O分子または(H₂O)₂ダイマーを回収することを考慮すると、いったん安定なGe-Ge結合が形成されれば、その結合解離による分解反応の進行は困難であると思われる。

5. まとめと今後の展望

GeH₄分子の反応性として、CH₄分子やSiH₄分子のそれと決定的に異なるのは、Ge鎖の生長反応(6)が発熱的に起こることである。よって、GeH₄ガスの爆発的な反応においては、Ge-Ge結合を数多く含む生成物を産むことが予想できる。しかし活性化エネルギーが比較的大きく、GeH₄ガスのみでは爆発的な反応は起こらない。そこで、GeH₄分子によるGe鎖の生長反応においても触媒としてH₂O分子や(H₂O)₂ダイマーがどのように反応系に関与するかを検討する必要がある。4節で示したようにGeH₄分子の自己分解反応では(H₂O)₂ダイマーが反応の活性化エネルギーを低下させるのにきわめて大きな役割を担う。GeH₄分子やGe₂H₆分子においてGe原子は正に、H原子は負に帯電しており、H₂O分子や(H₂O)₂ダイマーの負に帯電したO原子

はGe原子に配位することでそのGe原子が元来形成していたGe-Ge結合やGe-H結合を弱め、また正に帯電した一部のH原子はGe原子に結合していたH原子と相互作用してGe-H結合を弱めて新たにH-H結合を形成していく。大きな環状構造をとることによる幾何的歪みの緩和と併せて、このような触媒作用はGe鎖の生長反応においても同様の効果が期待され、我々の研究グループではより活性化エネルギーが小さいGe鎖生長反応機構を探索中である。

また、これらの触媒作用に関わる反応過程解析においては結合間の電子ストレスの定性的・定量的な評価が有用である。我々は領域密度汎関数理論¹⁷⁻²¹⁾に基づく電子ストレス密度 $\bar{\sigma}^S(r)$ を用いて化学相互作用を議論する手法を確立しており¹⁷⁻²⁰⁾、とりわけ先に述べたような触媒による結合強度への影響や最適な基底関数系の選択も含め、GeH₄分解挙動について詳細な議論を行っている。

〔文 献〕

- 1) R. Chelly, T. Angot, D. Bolmont and J. J. Koulmann: Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 1733.
- 2) S. Kobayashi, M. Sakuraba, T. Matsuura, J. Murota and N. Mikoshiba: J. Cryst. Growth, **174** (1997) 686.
- 3) M. J. Thwaites and H. S. Reehal: Thin Solid Film, **294** (1997) 76.
- 4) T. Nakahata, K. Sugihara, T. Furukawa, S. Yamakawa, S. Maruno, Y. Tokuda, K. Yamamoto, T. Inagaki and H. Kiyama: Mater. Sci. Eng. B, **68** (2000) 171.
- 5) S. R. Jadkar, J. V. Sali, S. T. Kshirsagar and M. G. Takwale: Mater. Lett., **52** (2002) 399.
- 6) 特殊ガスコンテナ事故調査報告書, (高圧ガス保安協会, 1985).
- 7) N. Ibuta, F. Sagara, K. Doi, K. Nakamura and A. Tachibana: Jpn. J. Appl. Phys., submitted.
- 8) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev., **136** (1964) B864.
- 9) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev., **140** (1965) A1133.
- 10) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr: Phys. Rev. B, **37** (1988) 785.
- 11) A. D. Becke: J. Chem. Phys., **98** (1993) 5648.
- 12) CRC HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, (D. R. Lide, Ed.), (CRC Press, Boca Raton, 2000-2001), 81st ed.
- 13) V. N. Votintsev, I. S. Zaslonko, V. S. Mikheev and V. N. Smirnov: Kinetika i Kataliz., **26** (1985) 1297.
- 14) Moore, C. E: Atomic Energy Levels, (US GPO, Washington, 1971.), NSRDS-NBS Vol. 35.
- 15) J. Karolczak, W. W. Harper, R. S. Grev and D. Clouthier: J. Chem. Phys., **103** (1995) 2839.
- 16) S. D. Chambreau and J. Zhang: Chem. Phys. Lett., **351** (2002) 171.
- 17) A. Tachibana: J. Chem. Phys., **115** (2001) 3497.
- 18) A. Tachibana: Stress Induced Phenomena in Metallization, (S. P. Baker, Ed.), (American Institute of Physics, New York, 2002) pp 105-116.
- 19) A. Tachibana: Reviews in Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert Parr, (K. D. Sen, Ed.), (World Scientific, Singapore, 2002), Chap. 45, pp 1327-1366.
- 20) A. Tachibana: Fundamental World of Quantum Chemistry: A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin, (E. J. Brändas and E. S. Kryachko, Eds.), (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003), Vol. 2, pp 211-239.
- 21) A. Tachibana: Theor. Chem. Acc., **102** (1999) 188.
- 22) K. Fukui: J. Phys. Chem., **74** (1970) 4161.
- 23) T. Makita, K. Nakamura, A. Tachibana, H. Masusaki, K. Matsumoto, Y. Ishihara: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) 4540.
- 24) 中村, 立花, 鈴木, 石原: 日本酸素技報, **22** (2003) 2.