レーザーオリジナル

芳香族炭化水素のエキシマレーザー光分解
による炭素膜形成

森川政人*・平塚保幸**・田口俊弘***・豊田浩一***

(1987年1月29日 受理)

Deposition of Carbon Films by Excimer Laser Photodecomposition
of Aromatic HydrocarbonMasato MORIKAWA*, Yasuyuki HIRATSUKA**, Toshihiro TAGUCHI***
and Koichi TOYODA***

(Received January 29, 1987)

Deposition of hydrogenated carbon films by photodissociation of aromatic hydrocarbons using ArF or KrF excimer laser beam directed parallel to a substrate has been demonstrated. Infrared absorption spectrum and transmission electron diffraction pattern show that the films mainly contain diamond like structure and partially contain graphite like structure. Optical bandgap of the films calculated by using ultraviolet spectrum shows that the hydrogen content of the films is different when the laser wavelength, the materials or the substrate temperature is different.

1. はじめに

ダイヤモンド膜に代表される炭素膜は、現在プラズマCVD法などの化学的気相合成法¹⁻⁴⁾やスパッタ蒸着などの物理的気相合成法^{5,6)}により合成されている。ダイヤモンド薄膜は硬度が大きいという性質以外に熱伝導性が良く、紫外、可視、赤外の領域にわたって透過率が良く、不純物をドーピングすることにより半導体化できる⁶⁾などの特徴がある。この薄膜状ダイヤモンド(DLC膜)の形成により、種々の物質への表面コーティングや層間絶縁膜、半導体素子等の電子材料としての応用の可能性がある。この他、

炭素材料や成膜条件により、ダイヤモンド膜、グラファイト膜、高分子膜等の構造の違った炭素膜の作製が可能であり、様々な分野への応用が期待されている。

さて、高輝度レーザーによる材料ガスの光励起反応を利用して反応ラジカルを生成し、それらを基板上に堆積させる光化学的なレーザーCVD法を用いれば、その単一波長性を利用して材料ガス分子を選択的に励起分解し、膜形成を行うことが可能である⁷⁾。そこでこのレーザーCVD法を用いて炭素膜を形成すれば、その材料ガス、レーザー波長の選択により膜の組成を任意に制御できる可能性も考えられる。また、レ

* ㈱オベレックス (〒350 埼玉県川越市神明町7-30)

** 第一化成産業㈱ (〒350 埼玉県川越市南台1-6-4)

*** 理化学研究所 (〒351-01 埼玉県和光市広沢2-1)

* OPELECS CO., LTD(7-30 Shinmei-cho Kawagoe Saitama 350)

** DAIICHI KASEI SANGYO CO., LTD. (1-6-4 Minamidai Kawagoe Saitama 350)

*** RIKEN, Institute of Physical and Chemical Research (2-1 Hirosawa Wako Saitama 351-01)

ーザーCVD 法では低温での反応プロセスが可能であり、基板に対する照射損傷が無く、レーザー光を集光させることにより局所反応が可能である等の特徴を有している⁸⁾。

本論文においては、高輝度紫外線源であるArF および KrF エキシマレーザーを用いたレーザーCVD 法により炭素膜の形成実験を行った結果について述べる。

炭素膜形成において用いられる炭素材料としては、多くは分子構造の単純な気体であるメタン (CH_4) が用いられている⁹⁾。ところがメタンはArF, KrF のエキシマレーザーに対しほとんど吸収が無いため¹⁰⁾、本研究では紫外線領域に大きな吸収のあるベンゼン^{11,12)}、トルエンを用いて膜形成を行った。ベンゼンやトルエンは環構造を持つ芳香族化合物の代表的なもので、常温常圧では液体である。それぞれの構造をFig. 1 に示す。トルエンはベンゼンの水素が結合している部分の1ヶ所に水素の代りにメチル基 ($-\text{CH}_3$) が置換されたもので炭素：水素が1：1のベンゼンに対し7：8と水素が多い割合で含まれている。構造的には、ベンゼン環は sp^2 結合をとっており、トルエンは置換されているメチル基が sp^3 結合となっている。

また、エキシマレーザーは希ガスとハロゲンガスの組合せによりXeF 発振の350nm から、ArF 発振の193 nm まで約50nm ごとの紫外線発振が可能である。そこで、本研究では、作製

Fig.1 Structural formula of benzene and toluene.

した炭素膜の状態のレーザー波長依存性を調べるため、ArF 発振の193nm とKrF 発振の249 nm の2種類のエキシマレーザーを用いた。作製した炭素膜について光学的特性と電子線回折により評価を行った。

2. 実験方法

実験装置の概要図をFig. 2 に示す。レーザーはLambda Physik EMG 103-MSC を用いた。ガスチャバーは直径52cm, 高さ18cmである。レーザー光は合成石英製レンズで絞られた後、合成石英の入射窓を通して基板上で焦点を結ぶようにし、かつ、基板とレーザー光の間隔を1 mm程度に保ち基板に対し平行に照射される。このように平行入射することによりレーザー光による直接基板加熱や基板損傷を防ぐことができ、

Fig.2 Schematic diagram of the laser CVD system.

材料ガスは純粋な光化学反応により分解される。但し、光化学反応を利用した場合、反応チャンバー内のレーザー光路上すべてにおいて反応が起るので入射窓に膜が付着しレーザーの透過率が下がるという現象が生じ問題となる。この透過率の減衰を抑制するために入射窓へ、ヘリウムガスを100~120ml/minで吹き付けるようにした。またレーザーパワーが過大であると付着量が多いので場合によりレーザーエネルギーを調節した。但し、レンズで集光しているので基板上では充分な強度のレーザーエネルギーを得ることができた。基板は薄膜の評価に応じて、膜厚、紫外吸収特性などの測定にはガラスを用い、赤外吸収にはKBrペレットを使用した。基板はヒータにより、常温から450℃までの範囲で一定温度に保つことが可能である。

次に実験方法を述べる。先ず、ガスチャンバーを 5×10^{-7} Torr 程度まで減圧した後、材料ガスを導入する。ベンゼンやトルエンは常温では液体であるため、適当に減圧して気化させた後、ガスチャンバー内へ導入した。ガスチャンバー内の材料ガス圧力は100mTorrとした。この後、レーザー光を照射して膜形成を行った。ArFエキシマレーザー照射の場合、繰り返し、20pps、照射時間、30分、基板上でのパルス当りのレーザーエネルギー、 $430\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。KrFエキシマレーザー照射の場合の照射条件は同様に、50pps、12分、 $420\text{mJ}/\text{cm}^2$ とした。繰り返しと照射時間はレーザーショット数が等しくなるようにした。材料ガスはガスチャンバー内に封じ込めたままでレーザー光を照射しガスフローは行わなかった。

作製した炭素膜に対しては、膜厚、紫外吸収特性、電子線回折、紫外分光特性等による評価を行った。

3. 実験結果

3.1 膜形成速度の基板温度依存性

Fig. 3 にベンゼンに KrF エキシマレーザーを照射して形成した炭素膜の膜形成速度の基板温度依存性を示す。ここで、レーザーエネルギー

Fig. 3 Deposition rate of carbon films as a function of substrate temperature.

一、照射時間、材料ガス圧力等、他の実験条件は全て一定としてある。

Fig. 3 において、基板温度を上昇させると膜形成速度は低下する傾向が見られる。たとえば、基板温度が75℃の場合165 Å/minであるが、400℃の場合には、25 Å/min となり75℃の場合に比べて約7分の1になる。このような傾向は他の材料ガスとレーザーの組合せにおいても同様に見られた。

3.2 薄膜の赤外吸収特性

FT-IR により測定した膜の赤外吸収特性について述べる。特にここでは炭素膜に特徴的な $2800 \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるC-H伸縮による吸収について調べた。この吸収帯は sp^3 結合、 sp^2 結合、 sp 結合によるものに分類される⁴⁾。 sp^3 結合は単結合でダイヤモンドに相当し $2855 \sim 2960\text{cm}^{-1}$ に吸収を持つ。 sp^2 結合は二重結合でグラファイトに相当し $3050 \sim 3300\text{cm}^{-1}$ に吸収を持つ。 sp 結合は三重結合でカーバインに相当し 3305cm^{-1} 付近に吸収を持っている。これらのC-H結合に関する吸収特性の詳細はTable I に示す。

Table I C-H stretch absorption bands for a-C:H.

configuration	predicted frequency (cm^{-1})
sp^1 CH	3305
sp^2 CH (aromatic)	3050
sp^2 CH_2 (olefinic)	3020
sp^2 CH (olefinic)	3000
sp^3 CH_3 (antisymmetric)	2960
sp^3 CH_2 (olefinic)	2950
sp^3 CH_2 (antisymmetric)	2925
sp^3 CH	2915
sp^3 CH_3 (symmetric)	2870

各材料ガスと照射に使用したレーザーの種類に対する基板温度依存性を見るために、基板温度が200℃と400℃の場合についての赤外吸収特性を調べた。サンプルは直径13 mmのKBrペレットを基板として成膜したものをを用いた。得られた赤外吸収特性をFig. 4 (a)～(d)に示す。Fig. 4 (a)はベンゼンを材料ガスとして用い基板温度200℃と400℃においてArFエキシマレーザーを照射した場合である。同様にFig. 4 (b)はベンゼンにKrFエキシマレーザーを照射した場合、Fig. 4 (c)はトルエンにArFレーザーを照射した場合、Fig. 4 (d)はトルエンにKrFレーザーを照射した場合である。

Fig. 4 (a)～(d)に示されるように、それぞれ2855～2960 cm^{-1} 付近に吸収を持つ sp^3 結合に属する吸収ピークとそれより弱い強度で2950～3300 cm^{-1} 付近に吸収を持つ sp^2 結合に属する吸収ピークが観測された。 sp^3 結合のうち2870 cm^{-1} 付近の sp^3 CH_3 (symmetric), 2915 cm^{-1} 付近の sp^3 CH, 2925 cm^{-1} 付近の sp^3 CH_2 (antisymmetric)の吸収ピークが全ての場合に対して観測された。 sp^2 結合はFig. 4(a)～(d)の中で基板温度が400℃の場合に対し3020～3050 cm^{-1} 付近の sp^2 CH(aromatic)と思われる吸収ピークが観測された。基板温度が200℃の場合には sp^2 結合の吸収ピークは顕著に見られない。そこで

Table IIのように sp^2 結合と sp^3 結合の強度比を求めるため、3050 cm^{-1} 付近のピークと2925 cm^{-1} 付近のピークの比、 sp^2/sp^3 を求めた。Table IIより基板温度変化による sp^2/sp^3 を比較した場合について検討してみると、基板温度200℃の場合の方が400℃の場合に比べ全体的に sp^2/sp^3 値が小さいことがわかる。また、ベンゼン、トルエン共にArFレーザーを用いた場合の方がKrFレーザーを用いた場合に比べ基板温度変化による sp^2/sp^3 の差が大きい。

次に材料ガスとレーザー波長による違いを検討してみると、基板温度200℃においてベンゼンとトルエンを用いてArFレーザーを照射した場合は、トルエンより作製した薄膜の方が sp^2/sp^3 が小さい。しかし、KrFレーザー照射の場合には、ベンゼンとトルエンの sp^2/sp^3 の差はほとんど無くなる。また、ベンゼンにArFレーザーを用いた場合の方がKrFレーザーを用いた場合よりも sp^2/sp^3 は若干大きくなるが、トルエンの場合はベンゼンと逆の傾向を示しKrFレーザーを用いた場合の方が sp^2/sp^3 が大きくなる。

3.3 電子線回線

前節で述べた如く赤外吸収特性より sp^3 結合が多いことから、さらに得られた薄膜の透過型電子線回折(TED)により膜構造の計測を行った。ここでTED用サンプルとしての炭素膜はKBrペレット上に作製したものをを用いた。

Fig. 5に得られた炭素膜の電子線回折像を示す。この薄膜はArFエキシマレーザーを用い、基板温度200℃でベンゼンより作製したものである。回折像のリング線幅が広く輪郭が鮮明でないことから、この膜の結晶構造は不定形もしくは非晶質構造であると考えられる。電子線回折像の比較的濃いリングパターン半径より求めた格子間隔 d 値と立方晶ダイヤモンド及びグラファイトから計算される格子間隔 d 値をTable IIIに示す。作製した炭素膜の格子間隔 d 値は、2.03Å, 1.20Å, 0.788Åとなっている。それに対する立方晶ダイヤモンドから計算され

Fig. 4 (a) C—H stretch transmittance spectra of the carbon films deposited made from benzene vapor by using ArF excimer laser.

Fig. 4 (b) C—H stretch transmittance spectra of the carbon films deposited made from brom benzene vapor by using KrF excimer laser.

Fig. 4 (c) C—H stretch transmittance spectra of the carbon films deposited made from toluene vapor by using ArF excimer laser.

Fig. 4 (d) C—H stretch transmittance spectra of the carbon films deposited made from toluene vapor by using KrF excimer laser.

Table II Intensity ratio sp^2/sp^3 of IR spectra for various deposition conditions.

	Benzene		Toluene	
	ArF	KrF	ArF	KrF
Substrate Temp. 200 °C	13±3 %	10±6 %	4±2 %	11±5 %
Substrate Temp 400 °C	35±10%	20±5 %	20±12%	36±20%

Fig.5 Transmission electron diffraction pattern of the carbon film deposited from benzene using ArF excimer laser at 200 °C.

た d 値は、それぞれ、 2.06Å , 1.261Å , 0.8182Å となっており、また、グラファイトの d 値と比較した場合は、それぞれ、 2.03Å , 1.158Å , 0.829Å に対応すると考えられる。作製した炭素膜はダイヤモンド構造ともグラファイト構造ともとれる。そこで、実験で得られた薄膜とダイヤモンド、グラファイトから計算された d 値との誤差を求め Table III 中の () に示してある。この結果からは作製した薄膜はグラファイトの d 値との誤差の方がダイヤモンドの d 値よりも少ないが、グラファイトに見られる比較的強度の強い 1.678Å に対応する炭素膜の d 値は顕著に見られない。また赤外吸収特性では、 sp^2 結合に比べ sp^3 結合が多く存在していることから作製した炭素膜はダイヤモンド構造を多く含みグラファイト構造が混在しているものと考えられる。

Table III Identification of interplanar spacings of the deposited carbon films with two crystalline phases.

Deposited Carbon Film		Diamond(ASTM 6-0675)		Graphite(ASTM 23-64)	
$d(\text{Å})$		$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0
2.03	s	2.060 (1.5%)	100	2.03	50
—	—	—	—	1.678	80
1.20	s	1.261 (4.8 %)	27	1.158 (3.6 %)	50
—	—	1.0754	16	—	—
0.778	m	0.8182 (4.9 %)	15	0.829 (6.2 %)	50

3.4 紫外分光特性

ガラス基板上に成膜した炭素膜の紫外分光特性の一例を Fig. 6 に示す。試料薄膜は材料ガスとしてベンゼンを用い基板温度 300℃ で成膜したものである。Fig. 6 よりこの炭素膜の吸収端は 1.9 eV, 吸収係数は $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であり a-Si:H に近い傾きを示した。

また, $h\nu = 2 \sim 4 \text{ eV}$ の高エネルギー部分の吸収係数より $\sqrt{(h\nu\alpha)} = B(h\nu - E_{\text{opt}})$ の関係¹³ に従って光学的バンドギャップ値 E_{opt} を算出し, 材料ガスと使用したレーザーの種類に対する基板温度依存性を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a) はベンゼンに ArF エキシマレーザー (図の▲) と KrF エキシマレーザー (図の○) を照射して作製した炭素膜の光学的バンドギャップ値と基板温度との関係を示したものである。Fig. 7(a) において ArF レーザーを照射した場合の光学的バンドギャップ値は基板温度により 1.75 ~ 1.80 eV となる。一方, KrF レーザーを照射した場合は同様に 1.75 ~ 2.25 eV となっている。基板温度 100℃ での光学的バンドギャップ値は KrF レーザー照射によるものが約 0.35 eV 高くなっている。また Fig. 7(b) は材料ガスにトル

Fig. 6 UV absorption spectrum of the carbon film deposited from benzene using ArF excimer laser at 300 °C.

Fig. 7 Optical bandgaps of the carbon films as a function of the substrate temperature deposited from (a) benzene or (b) toluene.

エンを用いて ArF レーザー照射の場合の光学的バンドギャップ値は 1.90 ~ 2.10 eV, KrF レーザー照射の場合には 1.75 ~ 1.25 eV となっ

ている。基板温度100℃での光学的バンドギャップ値はKrFレーザー照射によるものが約0.25 eV高くなっており、KrFレーザーとArFレーザーの差はベンゼンを材料ガスとして用いた場合よりも小さい。また、ベンゼン、トルエン共に基板温度300℃以上では、光学的バンドギャップ値は低下する傾向が見られる。

4. 考察

Fig. 3 において膜形成速度は基板温度の上昇と共に低下する傾向が見られた。これらの原因としては材料ガスをガスチャンバー内に封じ込めた状態で実験を行っているため、基板加熱設定温度が高い程、ヒータによる熱のため対流を生じレーザー光により分解されてできた反応ラジカルがその流れに沿って上昇し基板への付着が妨げられているためであると考えられる。また特に本研究ではレーザーを基板に対し平行に照射しているためレーザー光は光化学反応のみに寄与し熱分解反応への寄与は少ないことなどから、真空蒸着等に見られる生成膜の再蒸発などが考えられる。

Fig. 4 (a)~(d) に示される赤外吸収特性より、膜の構造は主に sp^3 結合より構成されており、部分的に sp^2 結合が含まれていることがわかった。さらにこの sp^2 結合の含まれている割合は成膜条件である基板温度、レーザー波長、材料ガスによって変わることがわかった。気体ベンゼンの184.9 nmでの光分解では、ベンゼンの異性体やポリマーその他の形成が報告されている¹⁴。また、液体ベンゼンの場合、フルベン等、3種のベンゼン異性体の形成が報告されている¹⁴。しかし、無衝突状態でのエキシマレーザーによるベンゼン(KrFレーザー照射)、トルエン(ArFレーザー照射)の光分解の実験報告では、光分解に重要な役割を果す高い振動励起状態(hot分子)の存在が観測され、これらのhot分子状態がレーザーパルス幅よりも長い間持続することが確認されている^{15,16}。本実験においてもガス圧力が100m Torrと低いことから、このようなhot分子の存在が関与してい

ると考えられる。従って、炭素薄膜に含まれる sp^2/sp^3 の割合は、レーザー光で励起されたhot分子が基板上に到達してから基板温度変化に応じて変化したと考えられる。すなわち、基板温度が400℃の場合の方が200℃に比べ sp^2/sp^3 の比が大となっている。

レーザー波長の差は、気中反応に対する差を与えるので、得られた薄膜中の sp^2/sp^3 の比には、あまり大きな変化を与え得なかった。

材料ガスの違いについては、ベンゼンとトルエンの差を生ずる理由は明らかではないが、トルエンの方がベンゼンに比べ sp^2/sp^3 の比が小さい。これは、トルエンにはメチル基が含まれるので sp^3 結合が存在しているためと考えられる。

この材料依存性をさらに詳しく調べるため、三重結合(sp 結合)を含んだアセチレン($H-C\equiv C-H$)を材料ガスとして炭素膜を作製し、ベンゼン、トルエンの場合と比較した膜の赤外吸収特性をFig. 8に示す。基板温度は350℃でArFレーザーを照射して作製した。Fig. 8において分かるように、ベンゼン、トルエンより作製された炭素膜に比べてアセチレンより作製した膜は sp^3 結合の吸収が少ない。このことより、材料ガスの選択は膜の構造の決定に対し重要であることがわかる。

また紫外吸収特性より求めた光学的バンドギャップ値は基板温度が高い領域では低下し、材料ガスやレーザー波長により違った結果が得られた。光学的バンドギャップ値は水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)の例で見られるように水素含有量が少ないと低い値を示す¹⁷⁾と考えられるので、この結果は次のように説明できる。

基板温度が高い場合、反応ラジカルが基板に到達した際、結合していた水素を放出する確率が高くなる。そのため、水素含有量の少ない炭素膜が得られることになり光学的バンドギャップ値は低下することになる。また、レーザーの光子エネルギーはArFエキシマレーザーが6.4 eV、KrFエキシマレーザーが4.9 eVである。

Fig.8 C-H stretch transmittance spectra of the carbon films deposited by using KrF excimer laser at 350 °C.

従って光子エネルギーの高い ArF レーザーを用いた場合の方が、krF レーザーよりも多くのエネルギーを材料ガス分子に与えることができる。このため、ArF レーザーを用いて作製した場合の方が気中で C-H 結合を解離させたり励起分子が基板に付着した際に水素を放出する確率が高くなる。その結果、水素含有量の少ない膜が形成され低い光学的バンドギャップ値を示すことになる。

次にベンゼンとトルエンの材料ガスによる違いを比較すると、トルエンはメチル基を持つ分だけベンゼンよりも水素含有量が多い。そのため、C-H 結合より水素の解離する確率が、ベンゼン、トルエン共にほぼ等しいとすれば、ベンゼンを用いて膜形成を行うよりもトルエンを用いて膜形成を行った方が水素含有率が高く、光学的バンドギャップ値は高い値を示すものと

考えられる。

5. まとめ

本実験での結果を略述する。

- (1) ArF 及び KrF エキシマレーザーをベンゼン、トルエンに照射することにより水素含有炭素膜が得られた。
- (2) 膜形成速度は基板温度が高くなると減少する傾向を示した。これは薄膜の再蒸発やガスチャンバー内の対流による成膜阻害が原因であると考えられる。
- (3) 赤外吸収特性より膜中の炭素結合は大部分が sp^3 結合であるが基板温度が高い場合には、 sp^3 結合を含む割合が増加した。またレーザー波長、材料ガスによる違いは sp^2 結合の含有率の差として見られた。また、アセチレンより作製した炭素膜に比べて sp^2 結合が多く含まれていることがわかった。
- (4) 電子線回折像より膜は不定形あるいは非晶質構造で、グラファイトの混在したダイヤモンド構造を多く含んでいることがわかった。
- (5) 膜の紫外分光特性は KrF レーザーを用いた場合の方が ArF レーザーを用いた場合よりも高い光学的バンドギャップ値を示した。また基板温度が高くなると光学的バンドギャップ値は低くなる傾向を示した。材料ガスにトルエンを用いた場合の方がベンゼンよりも高い光学的バンドギャップ値が得られた。これらの結果は膜の水素含有量の差として説明し得る。

以上、芳香族炭化水素であるベンゼン、トルエンの光分解による炭素膜形成では、用いた材料ガスの種類やレーザー波長、基板温度の違いが、薄膜の構造、光学特性の違いとして見られた。このことから、レーザー CVD 法により炭素膜形成を行った場合成膜条件を詳細に検討すれば、構造や特性の違った薄膜の作製が可能であり、様々な分野への応用が期待される。

参考文献

- 1) Charles B. Zarowin, Natarajan Venkataraman and Richard R. Poole: Appl. Phys. Lett. **48** (1986)

- 759.
- 2) A. Bubenzner, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl: J. Appl. Phys. **58** (1983) 4590.
 - 3) Kazutaka Fujii, Nobuaki Shohata, Masao Mikami and Masatomo Yonezawa: Appl. Phys. Lett. **47** (1985) 370.
 - 4) B. Kichner, A. Bubenzner and P. Koidl: Solid State Communications **48** (1983) 105.
 - 5) Tatsuro Miyasato, Youichi Kawakami, Toshifumi-Kawano and Akio Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L234.
 - 6) 北畠 真, 山崎 攻, 和佐 清孝: 固体物理, **21** (1986) 167.
 - 7) 英 貢: 真空 **27** (1984) 291.
 - 8) 豊田 浩一: 光学 **14** (1985) 256.
 - 9) 犬塚 直夫, 澤邊 厚仁: 応用物理 **55** (1986) 640.
 - 10) Hiddeo Okabe: *Photochemistry of Small Molecules* (Wiley, Interscience Publication, New York 1978) p.298.
 - 11) J. K. Fouts, M. H. Maion and J. N. Pitts: J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 3698.
 - 12) Harold. R. Ward, John. S. Wishnok and P. Dwight. Sherman. Jr: J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 162.
 - 13) 菊池, 他編: アモルファス半導体の基礎 (オーム社. 1982) p. 87.
 - 14) Harold R. Ward and John S. Wishnok: J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 5353.
 - 15) Nobuaki Nakashima, Haruo Inoue, Minoru Sumitani and Keitaro Yoshihara: J. Chem. Phys. **73** (1980) 5976.
 - 16) Nobuaki Nakashima, Haruo Inoue, Minoru Sumitani and Keitaro Yoshihara: J. Chem. Phys. **73** (1980) 4693.
 - 17) 米沢 富美子: 固体物理 **20** (1985) 521.