

## 論 文

## ディップコーティング法による酸化亜鉛薄膜の調製

西野智路,\* 菅原勝康\*  
菅原拓男,\* 竹花末起一\*\*

## Preparation of Zinc Oxide Film by Dip Coating

by

Tomomichi NISHINO†, Katsuyasu SUGAWARA†  
Takuo SUGAWARA† and Makikazu TAKEHANA††

A praseodymium-added zinc oxide film was successfully obtained by dip coating using zinc acetate dehydrate and praseodymium oxide as starting materials with ethanol as a solvent and one of ethanol amines as an aid for film preparation.

Several sets of ethanol amines were examined for their thermal decomposition and crystallization of zinc oxide to find the optimum condition for the film preparation. In order to obtain the uniform and dense structure of zinc oxide film, a coating solution should be prepared to contain diethanol amine/zinc molar ratio = 1. Calcination in an oxygen stream was necessary to remove organic residues after each dipping. Smaller average value and narrower size distribution of grain were observed for the zinc oxide film compared to a disk-type praseodymium-added zinc oxide prepared by a precipitation method.

Appreciable non-linear characteristic was confirmed in voltage-current for the zinc oxide film obtained.

**Key Words** : Zinc Oxide, Dip Coating, Film, Ethanolamine, Praseodymium

## 緒言

酸化亜鉛は広いバンドギャップを有し、電子供与体

平成9年12月15日受付

\* 秋田大学工学資源学部環境物質工学科

〒010-0852 秋田市手形学園町1-1

\*\* TDK 株式会社

〒018-0402 秋田県由利郡仁賀保町平沢字立沢200

† Division of Materials Engineering for Resource and Environment, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University 1-1 Tegata Gakuen-cho, Akita City, Akita 010-0852

†† Electronic Device Division, TDK Corp. 200 Hirasawa aza tachisawa Nikaho-machi Yuri-gun, Akita 018-0402

を添加することにより優れた電氣的ならびに光学的特性を示す物質であることから、きわめて広い用途に使用されている。たとえば少量のアルミニウムを添加した酸化亜鉛薄膜は、高い伝導性と可視光に対する高い透過性を兼ね備えており、透明電極<sup>1,2,3,4)</sup>として広く用いられている。またc軸に配向した酸化亜鉛薄膜は高い圧電性を示すことから表面弾性波(SAW)素子などの新しい機能デバイスとして応用されている。それ以外にビスマスやプラセオジウムを添加した酸化亜鉛微粉末をスラリー状にして作成した酸化亜鉛薄膜を積層化したものは、表面実装を目的とした積層酸化亜鉛バ

リスタ素子<sup>5)</sup>に使用されている。透明電極や表面弾性波素子の酸化亜鉛薄膜は主にディップコーティング法<sup>6)</sup>、化学蒸着法 (CVD)<sup>9)</sup>、スパッタリング法<sup>4)</sup>などにより、また積層型バリスタ素子の酸化亜鉛薄膜はドクターブレード法<sup>5)</sup>により調製されている。これらの方法の中で、機能性薄膜調製を目的とするディップコーティング法は添加物を含むすべての出発原料が溶解した塗布液に基板を浸して薄膜を得る方法であり、比較的容易に均質性に優れた薄膜を調製できることから、特に均質で大面積の酸化亜鉛薄膜を必要とする透明電極の作成に用いられている。一方スパッタリング法は、透明電極や  $c$  軸配向膜の作成に用いられ、基板温度が 200~350°C 程度の低温で酸化亜鉛薄膜<sup>4,6)</sup>を得ることができるが、操作条件が複雑でかつ大がかりな装置が必要である。このことから、ディップコーティング法を用いた配向性酸化亜鉛薄膜の調製に関する研究も報告され始めている<sup>7)</sup>。

ところで、最近 VLSI をはじめとする半導体素子開発の急激な進歩に伴い、低電圧電子回路におけるサージ吸収を目的とした低電圧用バリスタの開発が急がれている。3~10V 程度の低電圧で、電圧と電流との関係に大きな非直線性を発現するためには、従来使用されている酸化亜鉛粒子 (10~20  $\mu\text{m}$ ) を用いた場合、その粒子の大きさとほぼ同程度の厚みを保持し得る焼成体を作成することが必要である。現在、ドクターブレード法により作成したグリーンシートを多重に積層化する方法が試みられているが、電圧-電流 ( $V-I$ ) 特性における非直線係数の値は小さく、まだ多くの技術的課題が残されている<sup>8)</sup>。

本研究では、液相法による酸化亜鉛薄膜の作成に関する研究の一環として、亜鉛とプラセオジムを含有する溶液に基板をディップコーティングし、その後焼成することにより、プラセオジム添加酸化亜鉛薄膜を調製した。とくに本報では、薄膜前駆体溶液の調製法について詳しく述べるとともに、得られた薄膜の結晶粒径ならびにバリスタ特性を液相沈殿法や固相法により調製した試料と比較検討したので、その結果を報告する。

## 1. 実験方法

### 1.1 前駆体溶液の調整

前駆体溶液の調整には、Zn 源として酢酸亜鉛二水

和物 (ナカライテスク試薬特級) を、添加物である Pr 源として酸化プラセオジム (信越化学試薬特級) を、また溶媒としては特級エタノールを用いた。さらに前駆体溶液の安定化、ならびに粘度調整のための成膜助剤として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンならびにトリエタノールアミン (各ナカライテスク試薬特級) を用いた。前駆体溶液の調整方法を Fig. 1 に示す。まず冷却器付きのセパラルフラスコにエタノールと酢酸亜鉛二水和物、そして成膜助剤を入れ、酢酸亜鉛二水和物が溶解した透明な溶液を得るために 60°C で攪拌した。次に添加物として酸化プラセオジウムを 1mol% (対 Zn 比) になるように加えた。添加量を 1mol% としたのは、先に報告したディスク型酸化亜鉛バリスタ<sup>9)</sup>と特性の比較・検討を行うためである。ここで酸化プラセオジウムはエタノールに不溶であることから、所定量の酸化プラセオジウムを塩酸に溶かした後、蒸発乾固したものを酢酸亜鉛のエタノール溶液に加えて溶解した。これら添加物や成膜助剤を含む

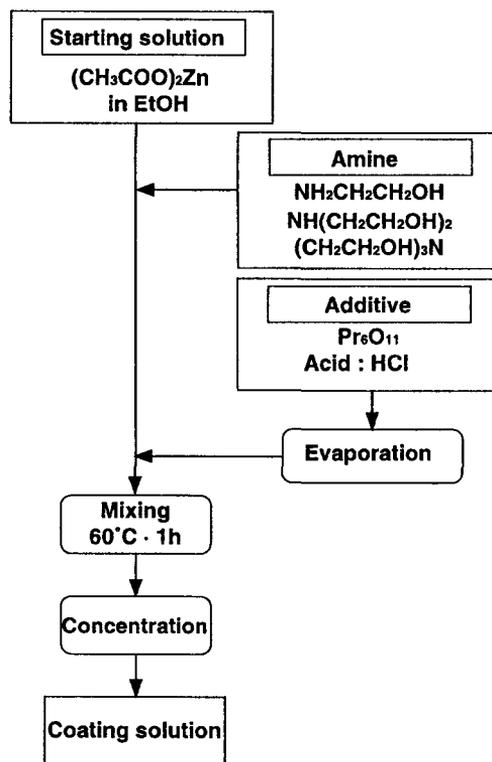


Fig. 1 Preparation of ZnO-Pr coating solution.

酢酸亜鉛のエタノール溶液は、110°C に設定した乾燥器内で濃縮して最終的な亜鉛濃度が1.0mol/l となるようにした。

### 1. 2 薄膜および粉末試料の調製

酸化亜鉛薄膜の調製は、ディップコーティング法により行った。その調製方法を Fig. 2 に示す。1.1 に記述した方法により調整した前駆体溶液に基板を浸漬させた後、5mm/sec の速度で引き上げて前駆体薄膜を作成した。基板にはアルミナ板 (40 × 12mm<sup>2</sup>) を用い、均一な薄膜調製のためには基板表面の不純物の除去が重要であることから、基板の前処理として塩酸による煮沸洗浄、超音波洗浄、さらに水による煮沸洗浄を施して自然乾燥を行った。ディップコーティングした基板は、室温および110°C でそれぞれ5分間乾燥した後、酸素もしくは窒素ガス気流中 (1 ℓ/min), 400°C に保った横型管状炉で10分間仮焼成した。1回のコーティングで得られる薄膜の膜厚がきわめて薄いため、ディップコーティング・乾燥・仮焼成の工程を10回繰り返した。その後、空气中、1000~1200°C で2時間焼成し、均一で緻密な酸化亜鉛薄膜を得た。

酸化亜鉛薄膜の比較試料として、液相沈殿法ならび

にボールミル混合法により酸化亜鉛粉末を調製した。液相沈殿法による酸化亜鉛粉末は、1.1 に記述した方法で調整した前駆体溶液に、1.5mol 倍 (対 Zn 比) のシュウ酸水溶液を加えて沈殿させ、濾過後110°C で乾燥して得た<sup>9)</sup>。ボールミル混合法による酸化亜鉛粉末の調製は、出発原料として酸化亜鉛 (信越化学試薬特級)、添加物として酸化プラセオジウムを用いた。まず酸化亜鉛と1mol% (対 Zn 比) の酸化プラセオジウムを調合した後、鉄心入り樹脂ボールを用いて回転数50 rpm で5時間湿式混合した。そして混合後105°C で乾燥することにより酸化亜鉛粉末試料を得た。各方法で得られた酸化亜鉛粉末は、空气中、500°C で仮焼成した後、直径11.1mm の金型を用いて成形した。そして空气中、1200°C で2時間焼成して、ディスク型酸化亜鉛バリスタを調製した。

前駆体溶液の熱重量ならびに示差熱分析は、熱重量分析装置 (理学電気製 TG-DTA, TAS200) を用いて空气中、昇温速度5°C/min, 最高温度1000°C の条件で行った。また前駆体溶液の粘度は、コーン・プレート型のデジタル粘度計 (東京電気製, DVM-E) を用いて測定した。酸化亜鉛薄膜の表面および破断面の状態は、走査型電子顕微鏡 (JEOL 製, JSM-5300) を用いて観察するとともに、薄膜の生成相は、X 線回折装置 (理学電気製, RAD-C) を用いて同定した。

### 1. 3 電気特性の測定

電気特性の測定には、あらかじめ下部電極を塗布したアルミナ板を用いた。まず均一な薄膜調製のため、1.2 に記述した基板の前処理を施したアルミナ板にパラジウム電極をスクリーン印刷して乾燥した後、電極を基板に焼き付けるため空气中、1000°C で焼成した。得られた下部電極付基板を用いてディップコーティング・乾燥・仮焼成の工程を10回繰り返した後、空气中、1200°C で2時間焼成して酸化亜鉛薄膜を調製した。さらに上部電極としてイオンスパッタリング装置 (エイコーエンジニアリング製, IB-3) により金を真空蒸着して平行電極配置の測定用試料を作成した。測定用試料の概略図を Fig. 3 に示す。電気特性の測定にはバリスタテスター (TDK (株) 製) および定電流電源 (Metronix 製, Model-6912) を用いた。試料中に流れる電流を0.1mA から10A あるいは100A まで変化させたときのバリスタ電圧を測定することにより、電圧-電流曲線を求めた。

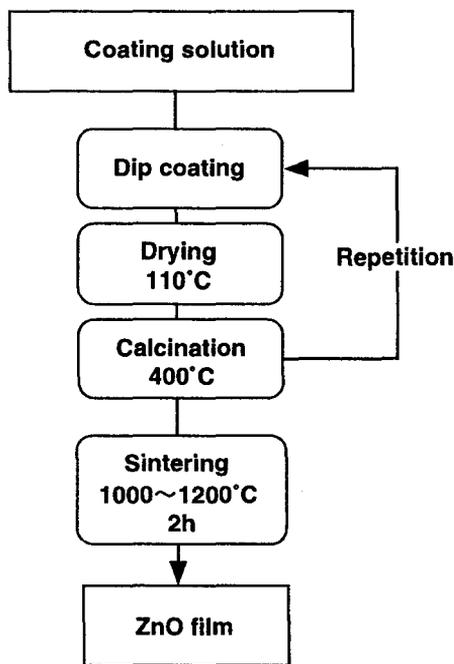


Fig. 2 Preparation of ZnO-Pr film.

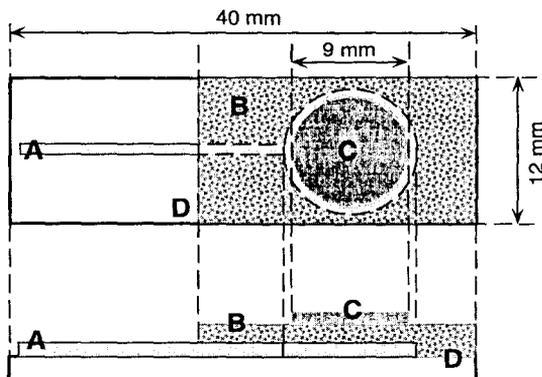


Fig. 3 Zn-Pr film for electrical analysis.

- A: Pd electrode
- B: ZnO-Pr film
- C: Au electrode
- D: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate

## 2. 結果および考察

### 2.1 成膜助剤の検討

成膜助剤を添加していない前駆体溶液は、長期にわたり保存すると酢酸亜鉛が析出することから再現性のある薄膜調製には不適當であった。とくに成膜助剤を添加していない前駆体溶液から作成した前駆体薄膜は、ディップコーティング時に基板の中央部への溶液の偏在が見られ、熱処理過程において酸化亜鉛が局部的に基板表面に析出して均一な薄膜を調製することができなかった。

ところでエタノールアミン類は、アルコキシドの加水分解を利用した薄膜調製において、アルコキシドの加水分解速度の制御や溶液の粘度調整に利用されている<sup>10)</sup>。成膜助剤として他にヒドロキシプロピルセルロースやポリビニールアルコール等が考えられるが、ここでは酢酸亜鉛の溶解性の促進<sup>7)</sup>や均一な酸化亜鉛薄膜調製の点からエタノールアミン類について検討した。それぞれモノエタノールアミン、ジエタノールアミンならびにトリエタノールアミンを添加した前駆体溶液を用いて調製した酸化亜鉛薄膜のX線回折図をFig. 4に示す。これら薄膜試料は酸素ガス気流中1000°Cで2時間焼成して得たものである。ジエタノールアミンを添加した試料は、回折強度が強く結晶化が進んでいるのに対して、モノエタノールアミンとトリエタノールアミンを添加した試料は酸化亜鉛の回折ピークがア

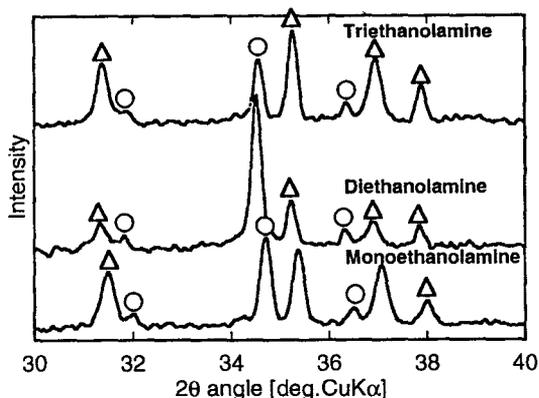


Fig. 4 Effect of amine addition on XRD patterns of ZnO films sintered at 1000°C.

- : ZnO
- △: Substrate

ルミナ板の回折ピークに隠れてしまい回折強度は弱いことがわかる。この原因のひとつとして亜鉛成分が基板に定着しないで飛散<sup>11)</sup>したことが考えられる。ここで調製に用いた成膜助剤の沸点を比較してみると、モノエタノールアミンは171°C、ジエタノールアミンでは271°C、そしてトリエタノールアミンが207°Cであった。とくにジエタノールアミンの沸点は酸化亜鉛の結晶化温度である200°Cより高いことから、酸化亜鉛の結晶化がある程度進行したところでジエタノールアミンの熱分解が開始し、かつその熱分解速度も小さいことから、亜鉛成分の飛散が少なかったものと推測される。このことから成膜助剤として、ジエタノールアミンを用いることにした。

次に前駆体溶液の粘度に及ぼすジエタノールアミン添加量の影響をFig. 5に、またX線回折におけるジエタノールアミン添加量依存性をFig. 6にそれぞれ示す。ここで酸化亜鉛のモル数に対するジエタノールアミンのモル数をRで表すことにする。ジエタノールアミン添加量が増加すると前駆体溶液の粘度は増加し、それにともない酸化亜鉛の回折強度が強くなること分かる。しかしジエタノールアミンの添加量が2mol倍(R=2)で調製した薄膜の表面は粗く、均一な膜が得られなかった。ディップコーティング法において膜厚は、引き上げ速度や前駆体溶液の粘度により変化し、特に粘度の1/2乗で厚くなることが報告さ

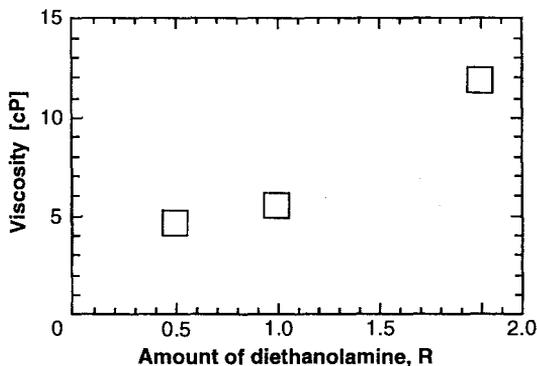


Fig. 5 Viscosity change of solution with diethanolamine addition.

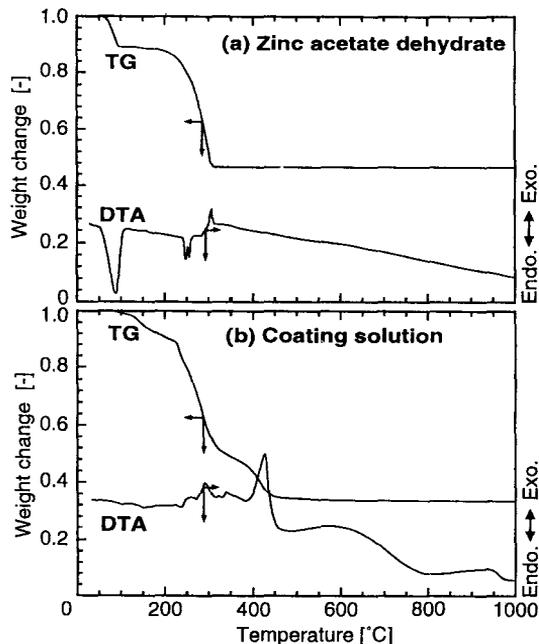


Fig. 7 TG-DTA curves of (a) zinc acetate dehydrate and (b) coating solution.

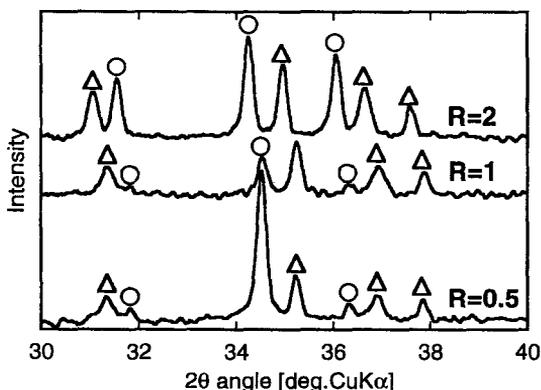


Fig. 6 Effect of diethanolamine addition on XRD patterns of ZnO films sintered at 1000°C.

○: ZnO  
△: Substrate

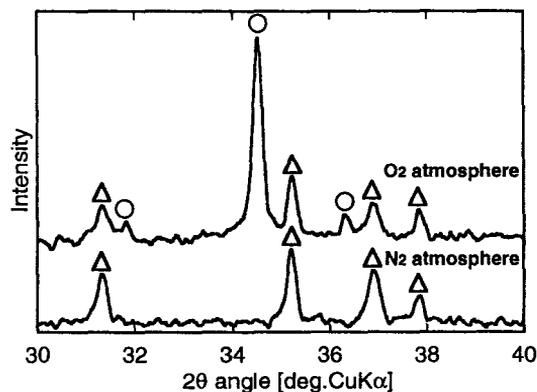


Fig. 8 Effect of calcination atmosphere on XRD patterns of ZnO films calcined at 400°C.

○: ZnO  
△: Substrate

れているが<sup>11)</sup>、ジエタノールアミンの添加量  $R = 2$  では前駆体溶液の粘度が高いことから1回のディップコーティングで得られた膜が厚く、熱処理過程での酸化亜鉛の結晶化と膜構造の形成に対する溶媒やジエタノールアミンなどの有機物の熱分解反応の影響が大きくなり現れたものと考えられる。

## 2.2 熱処理条件の検討

出発原料である酢酸亜鉛二水和物ならびにジエタノールアミンを成膜助剤として得た前駆体溶液の熱重量ならびに示差熱分析結果を Fig. 7 (a), (b) に示した。Fig. 7 (a) の酢酸亜鉛の場合には100°C までの脱水に

よる重量減少が見られた。その後、200~300°C 間で急激な重量減少が観測された。また前駆体溶液の測定は空気中では測定試料の発熱が著しく解析困難であったため、110°C で乾燥した試料を用いて窒素雰囲気下にて

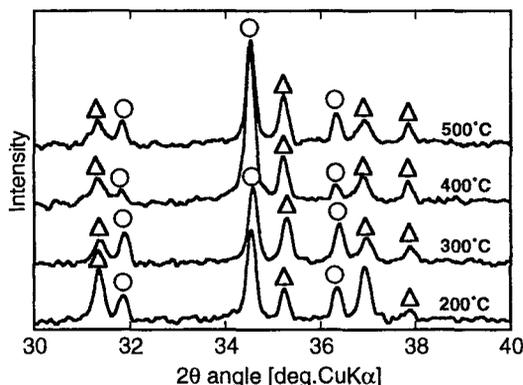


Fig. 9 Effect of calcination temperature on XRD patterns.

○: ZnO  
△: Substrate

において行った。120°C から 450°C まで続く急激な重量減少は、出発原料である酢酸亜鉛の熱分解反応とジエタノールアミンの熱分解によるものである。酢酸亜鉛二水和物の重量減少が 300°C で終わっていることから前駆体溶液の 300~450°C までの重量減少はジエタノールアミンの熱分解によるものと考えられる。後述するように酸化亜鉛の結晶化は 200°C で観察されるが、残留有機物をすべて除去するには 450°C の熱処理が必要であると推測される。

酸素あるいは窒素ガス気流中、400°C で熱処理して

調製した酸化亜鉛薄膜の X 線回折図を Fig. 8 に示す。酸素ガス気流中で熱処理した薄膜は酸化亜鉛の回折ピークと基板であるアルミナの回折ピークが見られアルミナ板の上に酸化亜鉛薄膜が形成していることが分かる。しかし窒素気流中で熱処理した薄膜は基板の回折ピークのみが観察され、酸化亜鉛の回折ピークが見られないことから、仮焼は酸素ガス気流中にて行うことにした。さらに酸素ガス気流中、200~500°C で熱処理した薄膜の結晶化挙動を Fig. 9 に示す。酸化亜鉛の回折ピークは 200°C の熱処理ですでに観察され、結晶化していることがわかった。また酸化亜鉛の回折ピークをみると、ディップコーティング法によりシリカガラス基板上に高配向酸化亜鉛薄膜を調製し、得られた薄膜の形態について報告している Ohyama ら<sup>9)</sup>の結果と同じく (002) 面に優先的に成長する傾向がみられた。

### 2.3 薄膜の微細構造

成膜助剤としてジエタノールアミンを 1 mol 倍 (R = 1) 添加した前駆体溶液を用いて調製した薄膜を 1200°C で焼成することにより得た酸化亜鉛薄膜の表面 SEM 像と、同じく液相合成により調製した酸化亜鉛粉末を用いて作成したディスク型酸化亜鉛の表面 SEM 像を Fig. 10 (a), (b) に示す。酸化亜鉛薄膜の表面の SEM 像ではマイクロクラックもみられず、酸化亜鉛結晶粒子と粒界が形成していることがわかる。またディスク型酸化亜鉛と比較するとその結晶粒子径が小さいことがわかる。次に酸化亜鉛薄膜の破断面の SE

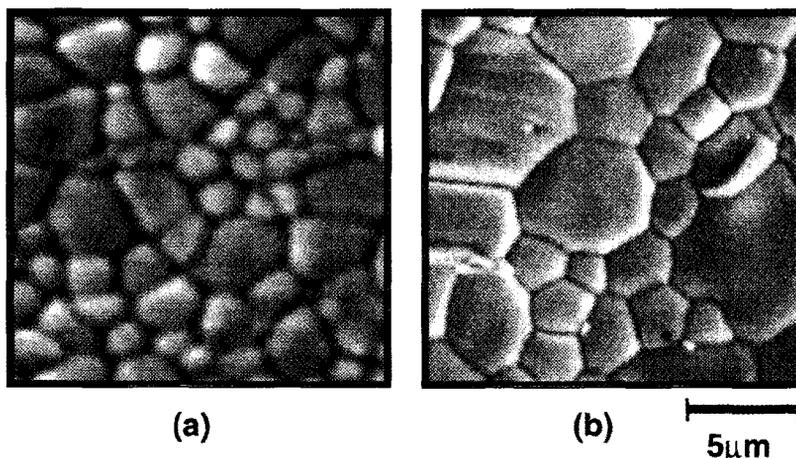


Fig. 10 SEM micrograph of (a) film and (b) disk type zinc oxides prepared by wet chemical methods, sintered at 1200°C for 2h.

M像を Fig. 11に示す。破断面のSEM像から、平滑で緻密な薄膜が得られており、基板との密着性がよいことがわかる。膜厚は、SEM像から $10\mu\text{m}$ 程度であることが推測される。

SEM写真中の酸化亜鉛粒子300個以上について2次元画像処理（ライズ製、2次元画像処理プログラムEM）により円相当径を算出し、平均結晶粒子径ならびに粒度分布を決定した。この結果  $R = 1$  の条件下で調製した酸化亜鉛薄膜の平均結晶粒子径は $1.7\mu\text{m}$ であり、同一組成で調製したディスク型酸化亜鉛バリスタの平均結晶粒子径 $2.5\mu\text{m}$ と比較して小さい値を示した。またそれぞれの粒度分布を Fig. 12に示す。酸化亜鉛薄膜の粒度分布は狭く、比較的均一で細かい粒子が得られたことがわかる。バリスタ素材を考えた場合、粒度分布にばらつきがあると電荷を印加したとき、粒界が少なく電流が流れやすい場所と電流が流れ

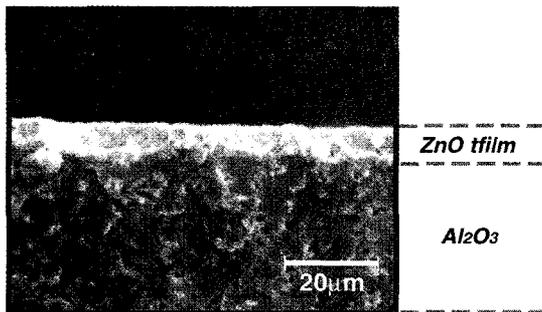


Fig. 11 SEM micrograph of ZnO film cross-section, sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2h.

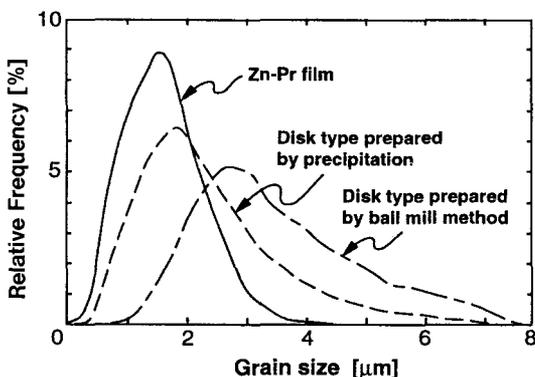


Fig. 12 Grain size distribution of ZnO-Pr sintered at  $1200^\circ\text{C}$ .

にくい場所が生じ、結果的に試料内に温度分布が生じ材料の破壊につながるということが報告されている。本報で調製した酸化亜鉛薄膜中の粒子は、ボールミル法や沈殿法により作成した酸化亜鉛粒子に比べて粒度分布が狭く均一性の点で優れているといえる。

#### 2.4 電気特性

酸化亜鉛薄膜と比較のため液相沈殿法により調製した酸化亜鉛粉末を用いたディスク型酸化亜鉛バリスタの電圧-電流特性を Fig. 13に示す。プラセオジム添加酸化亜鉛薄膜において非線形な電圧-電流特性が得られており、バリスタ特性が発現していることがわかる。また同一組成で調製したディスク型酸化亜鉛バリスタと比較すると、バリスタ電圧（1mAの電流が流れるときの電圧）は酸化亜鉛薄膜の方が小さく、また非線形特性はほぼ同等であることがわかった。式(1)で定義される非直線係数 $\alpha$ の値は、酸化亜鉛薄膜とディスク型酸化亜鉛バリスタとも $\alpha = 1.3$ であった。

$$\alpha = \frac{\log(10/1)}{\log(V_{10\text{mA}}/V_{1\text{mA}})} \quad (1)$$

本研究で添加物として用いたプラセオジムは、酸化亜鉛粒成長に寄与することの他に結晶粒界に析出層を形成し、粒界に酸素を供給する効果があるとされている<sup>13)</sup>。さらに著者らは添加物としてコバルトを用いた場合、コバルトのみではバリスタ特性は発現しないが、プラセオジムとコバルトを一緒に添加して液相法により酸化亜鉛バリスタを調製すると、非直線係数 $\alpha$ が急増する結果を得ている<sup>14)</sup>。本研究においても今後プラセオジムにコバルトなど他の添加物を加えたときの電気特性について検討していきたいと考えている。

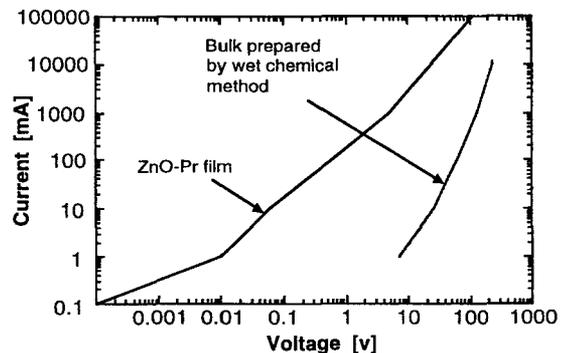


Fig. 13 V-I characteristics for ZnO varistor.

## 結 論

酢酸亜鉛二水合物と酸化プラセオジウムを出発原料に、そして溶媒としてエタノール、成膜助剤としてエタノールアミン類を用いて前駆体溶液を調整し、ディップコーティング法により酸化亜鉛薄膜の作成を試みた。

均質で緻密な酸化亜鉛薄膜を得るためには、成膜助剤としてジエタノールアミンを用い、亜鉛に対して1 mol 倍添加した前駆体溶液を用いること、また酸素雰囲気中で仮焼し有機物を熱分解後ディッピングを繰り返すことが必要であった。酸化亜鉛薄膜の結晶粒子径は、沈殿法により作成したディスク型試料に比べて小さく、かつ粒度分布も狭いことがわかった。また電圧-電流特性における非直線係数  $\alpha$  の値は小さいものの、バリスタ特性を示すことが確認された。

## [謝辞]

実験にご協力頂いた学部学生、高橋一也、奥山友子の両氏に感謝申し上げます。

## References

- 1) W. Tang and D. C. Cameron; "Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process" *Thin Solid Films*, **238**, 83-87 (1994)
- 2) Y. Ohya, H. Saiki, Y. Takahashi; "Preparation of transparent electrically conducting ZnO film from zinc acetate and alkoxide" *J. Mater. Sci.*, **29**, 4099-4103 (1994)
- 3) H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata and M. Ishii; "Transparent conducting ZnO thin films prepared on low temperature substrate by chemical vapour deposition using Zn (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>" *Thin Solid Films*, **246**, 65-70 (1994)
- 4) H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mouri and N. Ogawa; "Aluminium content dependence of milky transparent conducting ZnO:Al films with textured surface prepared by d. c. magnetron sputtering" *Thin Solid Films*, **246**, 86-91 (1994)
- 5) Yih-Shing Lee, Tseung-Yuen Tseng; "Influence of processing parameters on the microstructure and electrical properties of multilayer-chip ZnO varistors" *J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics*, **6**, 90-96 (1995)
- 6) D. H. Zhang, D. E. Brodie; "Crystallite orientation and the related photoresponse of hexagonal ZnO films deposited by r. f. sputtering" *Thin Solid Films*, **251**, 151-156 (1994)
- 7) M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko and S. Sakka; "Preparation of ZnO films with preferential orientation by sol-gel method" *J. Ceram. Soc. of Japan*, **104** [4], 296-300 (1996)
- 8) Y. Yano, Y. Shirakawa and H. Morooka; "Electrical properties of ZnO/PrCoOxide multilayered composites" *J. Ceram. Soc. of Japan*, **100** [4], 547-550 (1992)
- 9) 竹花末起一, 西野智路, 菅原勝康, 菅原拓男; "液相法による酸化亜鉛バリスタ材料の調製とその電気特性" *素材物性学雑誌*, **9** [1], 44-53 (1996)
- 10) 高橋康隆, 永縄晴美; "スピネル膜のディップ・コーティング" *窯業協会誌*, **95** [11], 1107-1114 (1987)
- 11) 熊谷俊弥; "塗布熱分解でつく" *化学工学* **59** [10], 717-18 (1995)
- 12) T. Furusaki, J. Takahashi, H. Takaha and K. Kodaira; "Formation process of SnO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method" *J. Ceram. Soc. of Japan*, **100** [4], 451-455 (1992)
- 13) S. Fujitsu, H. Toyoda and H. Yanagida; "The enhanced diffusion of oxygen in ZnO varistor" *Nippon-Seramikkusu-Kyokai-Gakujitsu-Ronbunshi*, **96** [2], 119-123 (1988)
- 14) M. Takehana, T. Nishino, K. Sugawara, T. Sugawara; "Preparation of zinc oxide varistor by a wet chemical method" *Mater. Sci. & Eng. B* **41**, 186-189 (1996)