

シリコン単結晶の重回帰分析を用いた X 線応力測定*

田中啓介^{*1}, 水野賢一^{*2}
町屋修太郎^{*3}, 秋庭義明^{*1}X-Ray Stress Measurement of Silicon Single Crystal
Using Multiple Regression AnalysisKeisuke TANAKA^{*4}, Kenichi MIZUNO,
Shutaro MACHIYA and Yoshiaki AKINIWA^{*4} Department of Mechanical Science and Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

Multiple regression analysis was applied to the X-ray stress measurements of silicon single crystal wafer which has the [001] direction perpendicular to the surface. Using an X-ray diffractometer with parallel beam optics, X-ray profiles were recored by a scintillation counter while the specimen was oscillated around two axes. The X-ray measurement conditions were first determined, and then the method was successfully applied to measure the loading stress in a silicon single specimen subjected to four-point bending. The oscillation of the specimen between ± 1 to 2 deg during recording was necessary to determine in peak position. An setting error of the specimen position of $\pm 100 \mu\text{m}$ gave an error in diffraction angle of ± 0.004 deg at most, corresponding to an error in stress of 3 MPa. The uniaxial stress was applied in [110] direction (longitudinal direction) of the specimen. Three stress components, σ_{11} , σ_{22} and σ_{12} were determined from the measurement of diffraction angles of five diffractions, 133, $\bar{1}33$, $\bar{3}13$, $3\bar{1}3$, 331, which had the same spacing between diffraction planes. The measured stress of σ_{11} is 0.993 of the applied stress and the two other components, σ_{22} and σ_{12} , were nearly zero. Multiple regression analysis was proved to be powerful to determine three stress components of single crystals under the plane stress state. The residual stress in polished silicone wafer was small tension of the order of 10 MPa.

Key Words: Residual Stress, Experimental Stress Analysis, Ceramics, Silicon Single Crystal, X-ray Stress Measurement, Four-Point Bending, Measurement Condition

1. 緒 言

半導体デバイスあるいはMEMS (Microelectromechanical systems) の材料としてシリコンが使用されているが、マイクロ構造体の信頼性の確保のためには、内部応力の実体の把握が重要である。そのため、多結晶ばかりでなく、単結晶の応力測定が必要である。X線応力測定法による単結晶の応力の原理⁽¹⁾はほぼ完成しているが、測定例は少なく、高精度測定のための手法の確立が望まれている。

平面応力状態における3つの応力成分は、単結晶の異なる3つ以上の方向のひずみを測定すれば原理的に

は決定可能である。このとき、ひずみの算出において無ひずみでの回折角が必要となるが、この高精度決定が単結晶の応力測定を困難にしている。近年、吉岡ら⁽²⁾は無ひずみの回折角の高精度の測定を必要としない方法として、ひずみを測定する回折面として同形面 ($h^2+k^2+l^2$ の値が等しい面) を選択し、ひずみ差から応力を求める手法を提案した。また、筆者ら⁽³⁾および栗田ら⁽⁴⁾は特殊な方位の場合に対して簡便な2点法を提案した。一方、鈴木ら⁽⁵⁾は、同形面の回折角の測定値をもとに、重回帰分析する手法を提案しており、この場合も無ひずみの回折角の予めの測定を必要としない。

X線による高精度測定のためには、測定条件も重要である。X線検出器としては、吉岡ら⁽²⁾、鈴木ら⁽⁵⁾は位置敏感型検出器 (PSPC: Position sensitive proportional counter) を、一方、筆者ら⁽³⁾および栗田ら⁽⁴⁾はシンチレーション検出器を使用している。筆者らは前報⁽³⁾で、2点法における揺動範囲などの測

* 原稿受付 2005年7月14日。

^{*1} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋千種区不老町)。^{*2} ブラザー工業(株) [元: 名古屋大学大学院院生]。^{*3} 准員, 名古屋大学大学院工学研究科。

E-mail: ktanaka@mech.nagoya-u.ac.jp

定条件が測定値に与える影響について検討を行った。

本研究では、鈴木ら⁽⁵⁾の提案する重回帰分析のよる測定法を、シリコン単結晶に対してシンチレーション検出器を用いた場合に対して適用した。測定時の揺動条件など測定条件が測定値に及ぼす影響を検討するとともに、4点曲げを加え、負荷応力を測定することから測定精度の検討を行い、2点法と比較しその特徴を明らかにした。

2. 単結晶 X 線応力測定理論

2.1 X 線測定ひずみと応力の関係 図 1 に示すように、試料面法線方向を P_3 とする試料座標系 P_i 、結晶座標系 X_i 、ひずみ測定をする回折面法線方向を L_3 とする実験室座標系 L_i を考え、回折面法線の傾斜角 φ 、 ψ を定義する。各座標間の変換行列を図 2 に示す。X 線法では、 L_3 方向の垂直ひずみ ϵ_{33}^L を測定する。ここで、平面応力状態を仮定すると、 ϵ_{33}^L と試料座標系での応力 σ_{ij} との間には次の関係がある⁽⁶⁾。

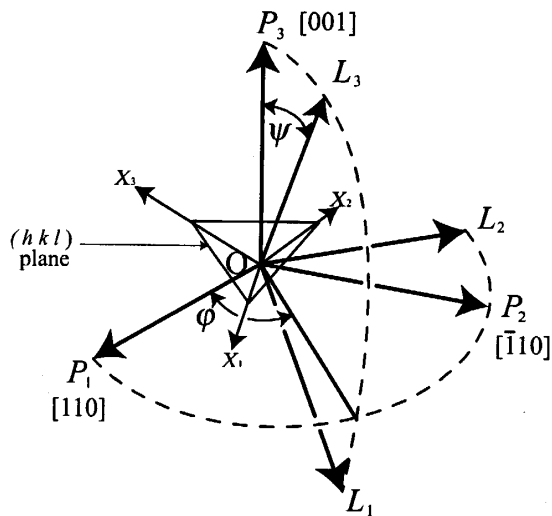


Fig. 1. Relation among three coordinate systems.

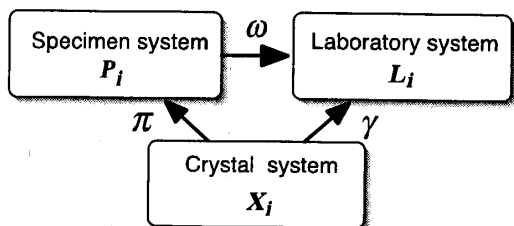


Fig. 2. Transformation matrix.

$$\epsilon_{33}^L = s_0 \left\{ (\gamma_{31}^2 \pi_{11}^2 + \gamma_{32}^2 \pi_{12}^2 + \gamma_{33}^2 \pi_{13}^2) \sigma_{11} + 2(\gamma_{31}^2 \pi_{11} \pi_{21} + \gamma_{32}^2 \pi_{12} \pi_{22} + \gamma_{33}^2 \pi_{13} \pi_{23}) \sigma_{12} + (\gamma_{31}^2 \pi_{21}^2 + \gamma_{32}^2 \pi_{22}^2 + \gamma_{33}^2 \pi_{23}^2) \sigma_{22} \right\} + s_{12} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \frac{1}{2} s_{44} (\sigma_{11} \cos^2 \varphi + \sigma_{22} \sin 2\varphi + \sigma_{22} \sin^2 \varphi) \sin^2 \psi \tag{1}$$

ここで、 s_{ij} は立方晶のコンプライアンスであり、かつ

$$s_0 = s_{11} - s_{12} - s_{44} / 2 \tag{2}$$

上式中の γ_{3i} は L_3 方向の結晶座標系 X_i に対する方向余弦であり、回折面が hkl で表されると次式で表される。

$$\gamma_{31} = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \gamma_{32} = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \gamma_{33} = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3}$$

また、後述のように試料座標系での引張方向 P_1 を結晶座標系でのベクトルで表して $[\pi_{11}, \pi_{12}, \pi_{13}]$ で、試験片表面の法線方向 P_3 は $[\pi_{31}, \pi_{32}, \pi_{33}]$ である。さらに、回折面法線の傾斜角 ψ と φ は次式により求められる。

$$\tan \varphi = \frac{\omega_{32}}{\omega_{31}}, \sin^2 \psi = \omega_{31}^2 + \omega_{32}^2 \tag{4}$$

$$\omega_{31} = \gamma_{31} \pi_{11} + \gamma_{32} \pi_{12} + \gamma_{33} \pi_{13} \tag{5}$$

$$\omega_{32} = \gamma_{31} \pi_{21} + \gamma_{32} \pi_{22} + \gamma_{33} \pi_{23}$$

実際の応力測定では、複数の方向のひずみを測定するが、これを $\epsilon_{33}^{L(n)}$ ($n=1,2,3,\dots$) とし、上式を書き直して

$$\epsilon_{33}^{L(n)} = A_n \sigma_{11} + B_n \sigma_{12} + C_n \sigma_{22} \tag{6}$$

ただし、

$$A_n = s_0 (\gamma_{31}^2 \pi_{11}^2 + \gamma_{32}^2 \pi_{12}^2 + \gamma_{33}^2 \pi_{13}^2) + s_{12} + \frac{1}{2} s_{44} \sigma_{11} \cos^2 \varphi \sin^2 \psi$$

$$B_n = 2s_0 (\gamma_{31}^2 \pi_{11} \pi_{21} + \gamma_{32}^2 \pi_{12} \pi_{22} + \gamma_{33}^2 \pi_{13} \pi_{23}) + \frac{1}{2} s_{44} \sigma_{12} \sin 2\varphi \sin^2 \psi \tag{7}$$

$$C_n = s_0 (\gamma_{31}^2 \pi_{21}^2 + \gamma_{32}^2 \pi_{22}^2 + \gamma_{33}^2 \pi_{23}^2) + s_{12} + \frac{1}{2} s_{44} \sigma_{11} \sin^2 \varphi \sin^2 \psi$$

X 線応力測定では、ひずみは回折角の変化から測定される。

試験片には、背面にひずみゲージ (KYOWA KFG-1N-120-C1-11L1M2R) を添付した。

3・2 X線応力測定装置 X線応力測定には図5に示す回転陽極の強力X線装置(Mac Science製M21X)を用いた。この装置は入射X線側に放物面多層膜ミラーを備えており、X線の $K\beta$ 線を除去するとともに、表面を放物面に成形することにより、発散角 0.05° 以下の平行ビームが取り出せる。また、ゴニオメータは4軸回転が可能で、図中の ψ 回転によりX線応力測定の側傾法、 θ 回転により並傾法が可能である。さらに、 φ 、 θ 、 ψ 角の任意の設定での $\theta-2\theta$ 走査と、走査中の φ 、 θ 、 ψ 角の揺動が可能である。なお、この装置では検出器を上方に取り付けることにより、面内ひずみ(in-plane strain)の測定も可能である。特性X線はCr-K α を使用した。光学系は、縦制限スリット3 mm、横制限スリ

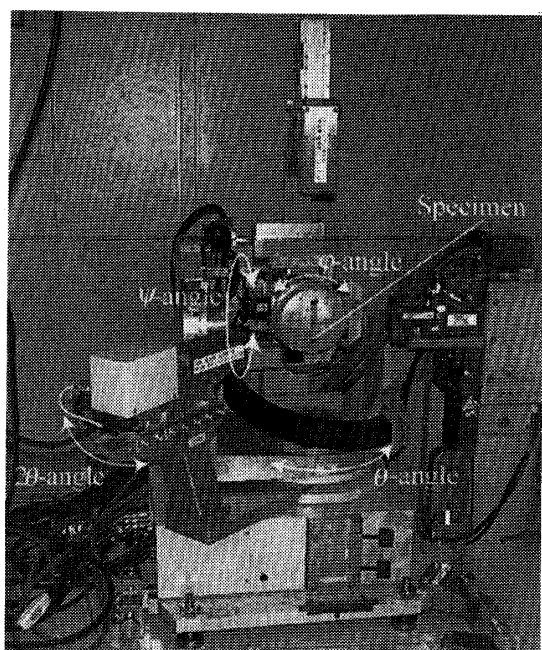


Fig. 5. Overview of X-ray system (M21X).

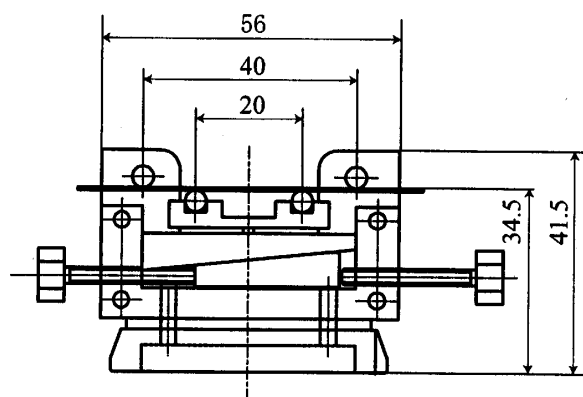


Fig. 6. 4-point bending jig for X-ray stress measurement.

Table 2. X-ray conditions.

Characteristic X-ray	Cr-K α
Measuring method	Side-Inclination method
Diffraction plane of Si	5 diffraction of {331}
Diffraction angle, 2θ (deg)	133.53
Irradiated area (mm)	5 x 5
Preset time (sec)	90
Preset step (deg/step)	0.05
θ -oscillation angle (deg)	± 1.5
φ -oscillation angle (deg)	± 1.5
θ -oscillation speed (deg/min)	2
φ -oscillation speed (deg/min)	300
Tube voltage (kV)	40
Tube current (mA)	80

ット 0.05 mm、受光スリット 0.5 degの平行ビーム法である。

3・3 X線応力測定条件 X線測定条件を表2に示す。検出器の走査は定時計測(fixed time)で行った。ステップ幅は 0.05° で計測時間は90sである。また、測定時により正確な回折線を得るために θ と φ の二軸揺動を行った。この揺動条件の決定は本研究の一部であり、表中の値は本研究で決定した最適条件である。なお、測定はそれぞれの測定面で3回ずつ行い、回折角は3回の測定の平均を用いた。回折角は測定プロファイルよりバックグランド、LPA因子の補正、 $K\alpha_2$ 線回折を除去した後のプロフィールに対して半価幅中点法でピークを決定した。

機械的荷重は、図6に示す4点曲げ治具で負荷した。4点曲げの外スパン40mm、内スパン20mmで、試験片長手方向に応力を負荷した。負荷治具は、ゴニオメータの試料台の高さが限られているため、低いものにした。測定面背面に貼付したひずみゲージ出力が0、200、400、 600×10^6 となる計4点でX線による応力測定を行った。また、無負荷状態での残留応力も測定した。

4. 実験結果および考察

4・1 最適測定条件の検討 まず数値解析的に回折角の誤差が測定応力値に与える誤差を検討した。例えば、応力を $\sigma_{11}=100$ MPa、 $\sigma_{12}=0$ MPa、 $\sigma_{22}=0$ MPaとして、式(9)より回折角を求め、このデータを基にして重回帰分析を行うと、1 kPa以下の誤差で算出応力が入力応力に一致した。つまり、回折角が正しく得られれば、{133}面の同型面の回折角の測定から重回帰分析で応力測定が可能であることが確認される。

次に測定される回折角に誤差が生じた場合について検討するため、5つの測定面の1つ133回折に誤

差が生じたときの各応力の変化を図 7 に示す。誤差を $\pm 0.002 \text{ deg}$ 与えたとき各応力の変化量は $\Delta\sigma_{11} = \mp 1.85 \text{ MPa}$, $\Delta\sigma_{12} = \mp 0.45 \text{ MPa}$, $\Delta\sigma_{22} = \pm 0.04 \text{ MPa}$ 程度で小さな値である。しかし、誤差が $\Delta 2\theta = \pm 0.025$, $\pm 0.05 \text{ deg}$ と大きくなると応力誤差も大きくなる。これらの関係はほぼ線形で近似される。

$$\begin{aligned}\sigma_{11} &= 100 - 925.75\Delta 2\theta \\ \sigma_{12} &= -4.5778 \times 10^{-4} - 226.57\Delta 2\theta \\ \sigma_{22} &= -4.5778 \times 10^{-5} + 19.139\Delta 2\theta\end{aligned}\quad (11)$$

前報³⁾の 2 点法で $\pm 0.004 \text{ deg}$ の誤差が生じた場合の σ_{11} の応力誤差が 3 MPa となったが、重回帰分析の場合も同程度である。

ついで揺動条件の検討を行う。強度曲線の計測は定時計測で行った。ステップ幅は 0.05 deg とし、 1 deg の間に少なくとも 20 点データを得るようにした。また、プリセット時間は出来るだけ短いほうが測定時間の短縮となるが、少なくとも一周期の揺動が必要である。次に θ 角と φ 角の揺動角度範囲を $\pm 1.5 \text{ deg}$ に設定し、揺動速度を種々に変えてプロフィールを記録した。 θ 角の揺動速度を遅くして φ 角の揺動速度早くしたほうが、なだらかなプロフィールが得られた。最終的には θ 角の揺動速度 2 deg/min , φ 角の揺動速度 300 deg/min , プリセット時間 90 sec の条件とした。図 8 にこの条件で測定した $\bar{3}13$ 回折プロフィールを示す。測定プロフィールよりバックグラウンド、 $K\alpha_2$ を除去することでピークをとることが可能である。

図 9 には $\bar{3}13$ 回折で θ 角と φ 角の揺動範囲を変えたときの測定回折角を示す。 θ 角の揺動範囲が $\pm 1.5 \text{ deg}$ のときには φ 角の揺動範囲を変えても測定された回折角にはあまり差はでない。しかし、 $\pm 1.0 \text{ deg}$, $\pm 2.0 \text{ deg}$ のときには φ 角の揺動範囲が変わると θ 角の揺動範

囲が $\pm 1.5 \text{ deg}$ のときに比べて回折角に差が生じる。そのため、 θ 角の揺動範囲は $\pm 1.5 \text{ deg}$ とした。 φ 角の揺動範囲は θ 角の揺動範囲が $\pm 1.5 \text{ deg}$ のときには $\pm 1.0 \text{ deg}$, $\pm 1.5 \text{ deg}$, $\pm 2.0 \text{ deg}$ のどの場合でもあまり差はでないので、本研究の応力測定には $\pm 1.5 \text{ deg}$ を採用した。

さらに、ゴニオメータの光学系中心からの位置の設定誤差の影響について検討する。 $\bar{3}13$ 回折に対して前項で決定した条件、 θ 角と φ 角の揺動範囲を $\pm 1.5 \text{ deg}$, θ 角の揺動速度 2 deg/min , φ 角の揺動速度 300 deg/min , プリセット時間 90 s , ステップ幅 0.05 deg の条件で位置あわせの誤差の影響について検討した。試験片を光学中心より試験片表面垂直方向に $\pm 100 \mu\text{m}$ ずらしたときの測定される回折角の変動幅は最大で $\pm 0.004 \text{ deg}$ 程度である。この角度のずれは 4.1 で述べたように σ_{11} の誤差として 3 MPa 程度であ

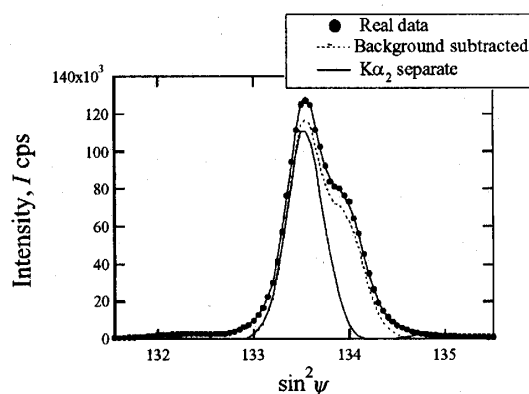


Fig. 8. X-ray diffraction profile obtained in oscillation.

(θ : $\pm 1.5 \text{ deg}$, 2 deg/min ;
 φ : $\pm 1.5 \text{ deg}$, 300 deg/min .)

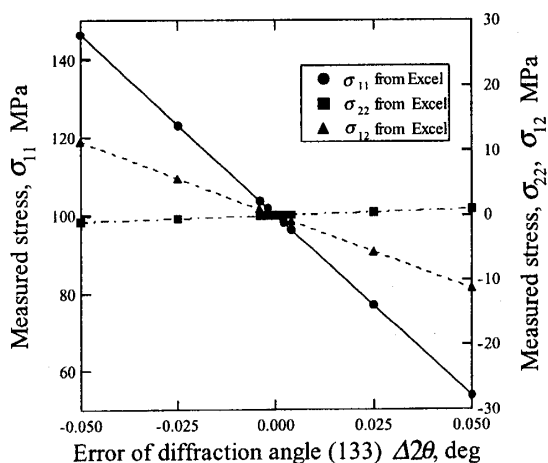


Fig. 7. Stress due to error of diffraction angle.

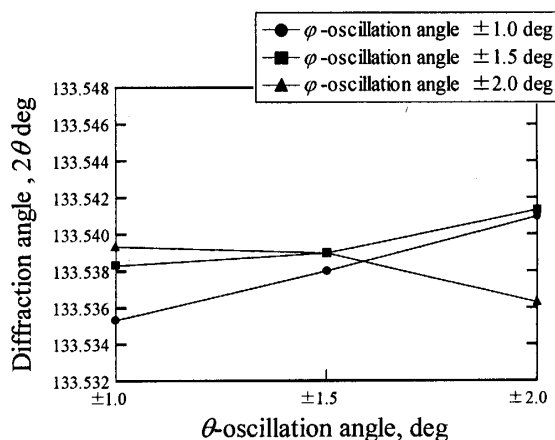


Fig. 9. Variation of diffraction angle of $\bar{3}13$ with oscillation angle.

る。これは鈴木ら⁽⁶⁾の PSPC で測定した場合の位置誤差による角度誤差 (0.15deg/mm) に比較して非常に小さい。ただし、重回帰分析により応力を決定する場合、PSPC の位置あわせ誤差は、無ひずみの回折角もずれた状態で測定するため、一つの回折角のみの誤差が応力測定値に及ぼす影響より低減される⁽⁵⁾。

4.2 負荷応力測定 測定精度の検討のためにシリコン単結晶の4点曲げ時の応力測定を行った。理論的には σ_{11} は負荷応力に等しく σ_{22} , σ_{12} はゼロとなる。前報⁽³⁾と同様にひずみゲージベース厚さ、接着剤の厚さ、侵入深さを考慮して、負荷応力を求めた。なお、侵入深さは、{133}面の同型面として選んだ5回折(図4参照)の平均値である $5.8027\mu\text{m}$ とした。

図10に負荷応力に対する測定応力と推定された無応力状態の回折角の関係を示す。ここで、負荷応力は試験片背面ひずみゲージの出力に機械的弾性乗数を掛けた値であり σ_A で示す。一方、測定応力はX線によって測定された応力であり σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} で示す。測定応力は負荷した応力による測定応力の変化をみるためにそれぞれの測定応力から無負荷 (0×10^{-6}) 時の測定残留応力を引いてある。実線は最小2乗法による回帰直線であり、破線は $\sigma_{11} = \sigma_A$, $\sigma_{22} = \sigma_{12} = 0$ の線である。X線応力測定法で測定された負荷方向の応力 σ_{11} は負荷応力の0.9928倍となり、0.7%程度低いだけでほとんど一致している。これは前報⁽³⁾の2点法とほぼ同様の精度である。また、横方向の応力 σ_{22} , せん断応力 σ_{12} は-1.0から3.0 MPaの狭い範囲に含まれており、横方向の応力 σ_{22} では負荷応力の1.7%程度であり、せん断応力 σ_{12} では負荷応力の0.4%程度であった。これらは負荷方向の応力 σ_{11} に比較して非常に小さくほぼ零といえる。また、推定された推定された無応力状態の回折角 $2\theta_0$ も1/1000deg程度の違いしかなくほぼ一定値であった。

以上より鈴木ら⁽⁶⁾の提案した重回帰分析を用いたX線応力測定法は、シンチレーション検出器を用いて揺動条件を最適にすれば、シリコン単結晶の応力測定法として有効であり、平行ビームを使用することで、位置設定誤差の影響はPSPC法に比較して小さくなる。また、前報⁽³⁾では正確には求めることが困難であったせん断応力 σ_{12} の測定が可能である。さらに、この手法は、同型面の回折を4つ以上測定すれば応力が求められるため、単結晶が特定の方位を有していない一般の場合にも適用可能であるという汎用性を有している。一方、測定面を同型面の4つ以上の面としたことで ϕ 角の位置あわせが難しくなり、かつ θ 角と ϕ 角の2軸揺動を行なう必要が生ずる。この点では、前報での2

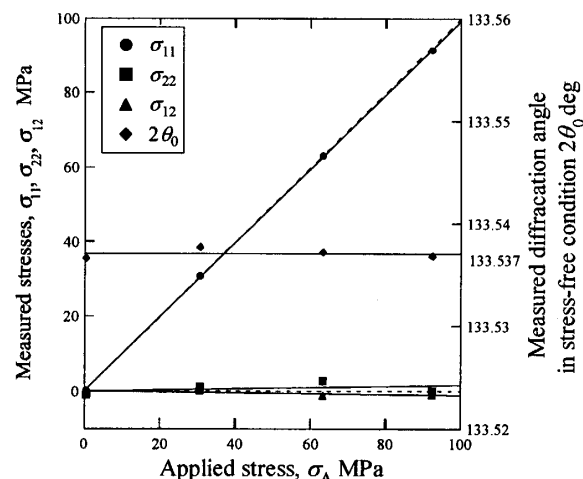


Fig. 10. Relation between applied stress and measured stress. The measured diffraction angle in stress-free condition does not vary with stress.

Table 3. Residual stresses measured on polished silicon wafer.

Specimen No.	σ_{11} (MPa)	σ_{22} (MPa)	σ_{12} (MPa)
No.1	13.6	17.6	0.3
No.2	15.4	24.8	3.8
No.3	10.6	7.5	4.4

点法による X 線応力測定に比べて複雑なゴニオ系を必要としている。

4.3 残留応力測定 切り出した試験片3本の鏡面研磨された001面の残留応力測定結果を表3に示す。試験片によって残留応力値にややばらつきがある。応力としては σ_{12} は σ_{11} , σ_{22} に比べて小さな値となっている。また、いずれも引張りの残留応力となっているが、その値は小さい。

5. 結 言

重回帰分析による測定法を、シリコン単結晶に対してシンチレーション検出器を用いた場合に対して適用し、測定時の揺動条件など測定条件が測定値に及ぼす影響を検討するとともに、負荷応力を測定することから測定精度の検討を行い、2点法と比較しその特徴を明らかにした。以下に得られた主な結果をまとめる。

(1) X線測定には2軸の揺動を行い、最終的には θ 角の揺動速度2 deg/min, ϕ 角の揺動速度300 deg/min, プリセット時間90 sの条件で、揺動範囲は θ 角および ϕ 角とも ± 1.5 degとした。また、平行ビームを使用することにより試験片位置と光学中心からの位置設定

の誤差は PSPC の場合より小さく, $\pm 100 \mu\text{m}$ で $\pm 0.004 \text{ deg}$ 程度で応力に換算すると 3MPa 程度で小さい。

(2) 負荷方向の応力 σ_{11} は負荷応力の 0.9928 倍となり, 0.7% 程度低いだけでほとんど一致している。これは前報の 2 点法とほぼ同様の精度である。また, 横方向の応力 σ_{22} , せん断応力 σ_{12} は -1.0 から 3.0 MPa の狭い範囲に含まれており, 横方向の応力 σ_{22} では負荷応力の 1.7% 程度であり, せん断応力 σ_{12} では負荷応力の 0.4% 程度であった。

(3) 重回帰分析を用いた X 線応力測定法は, 2 点法では正確には求めることの出来なかったせん断応力の残留応力測定が可能であり, その上, 単結晶が特定の方位を有していない一般の場合にも適用可能であるという汎用性を有している。一方, 2 点法に比較して複雑なゴニオ系を必要としており, また測定時間がやや長くなる。

(4) 鏡面研磨されたシリコンウエーハの残留応力は同一ウエーハでも場所によってややばらつき, いずれも引張りの残留応力となっているがその値は小さい。

参考文献

- (1) Konaga, T., Honda, K., Local Stress Measurements by Crystal Oscillation Microbeam and Several Applications (in Japanese), *Journal of the Japanese Society of Mechanical Engineers*, Vol. 73, No. 618 (1970) pp. 972-979.
- (2) Suyama, Y., Ohya, S., Yoshioka, Y., X-Ray Measurement of Stresses in a Crystal Grain by Position Sensitive Detector (in Japanese), *Journal of the Society of Materials Science Japan*, Vol. 48, No. 12 (2003) pp. 1437-1442.
- (3) Tanaka, K., Akiniwa, Y., Mizuno, K., Shirakihara, K., A Method of X-Ray Stress Measurement of Silicon Single Crystal (in Japanese), *Journal of the Society of Materials Science Japan*, Vol. 52, No. 10 (2003) pp. 1237-1244.
- (4) Saito, Y., Kurita, M., Sawaguchi, Y., X-Ray Residual Stress Measurement of Silicon Single Crystal (in Japanese), *Transactions of the Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 69, No. 686 (2003) pp. 1482-1489.
- (5) Suzuki, H., Akita, K., Misawa, H., X-ray Stress Measurement Method for Single Crystal with Unknown Stress-Free Lattice Parameter, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (2003) 2876-2880.
- (6) Suzuki, H., Akita, K., Yoshioka, Y., Misawa, K., X-Ray Stress Measurements of Single Crystal in Local Area Using Synchrotron Radiation (in Japanese), *Journal of the Society of Materials Science Japan*, Vol. 50, No. 7 (2001) pp. 783-789.
- (7) Suzuki, H., Akita, K., Yoshioka, Y., Waku, Y., Misawa, H., Evaluation of Phase Stresses of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ Binary MGC by Synchrotron Radiation-Residual Stress State and Stress Behavior of YAG Phase- (in Japanese), *Journal of the Society of Materials Science Japan*, Vol. 52, No. 7 (2003) pp. 770-775.
- (8) Hanabusa, T., Fujiwara, H., Influence of Texture in Orthogonally-Planed Surface Layer on X-Ray Lattice Strains, *Journal of the Society of Materials Science Japan*, Vol. 33, No. 367 (1984) pp. 372-377.
- (9) H.J. McSkimin and J. P. Andreatch, Jr., Elastic Moduli of Silicon vs Hydrostatic Pressure at 25°C and -195.8°C , *Journal of Applied Physics*, Vol. 35 (1964) pp. 2161-2165.