UDC 533.59

招 高真空の 科 学

Science of Ultra high Vacuum

汁 泰* Yutaka TUZI

超高真空では気体分子の平均自由行程が1 km 以上に達するようになり,気体分子は真空容器 の内壁表面とのみ衝突を繰り返す.そのため,真空内現象には気体分子の表面への吸着確率, 吸着分子の平均滞留時間などが大きく反映され,表面汚染の観点から圧力と共に真空の質が問 題となる.また,真空の応用範囲の拡大に伴って,イオン,電子,励起中性粒子,輻射などの存在 する場合が多くなり,非熱的現象の重要性が増加する.このような真空は熱い真空といわれる.

1. 真空の領域

真空技術は科学と工業を支える重要な基礎技術の一つ であり、原子物理学の実験と電子管工業に関連して発達 してきた.実際、原子物理学上の大きな実験的発見は、 真空技術の進歩に伴って起こっているといわれている¹⁾. 1950年代に行われた超高真空の測定技術の確立と、それ に伴う超高真空の生成技術の進歩は、表面物理学という 大きな一分野の成長を物理学にもたらした.さらに、分 子線エピタキシー技術による蒸着技術の精密化と共に、 電子工学と電子工業の分野でも超高真空技術は不可欠に なってきている.その他、大型加速器、核融合研究装置 にも超高真空技術の寄与は大きく、低真空~高真空技術 の冶金工業、食品工業などへの寄与と共に、応用範囲を 拡大しつつある.

このような真空技術で取り扱う「真空」は、その空間 に全く物質が存在しないという観念的なものでは無く、 通常の大気圧よりも低い圧力の気体でみたされた空間の 状態を意味している。真空の領域は習慣的に低真空 $(1.01 \times 10^{5} \sim 10^{2}$ Pa)、中真空 $(10^{2} \sim 10^{-1}$ Pa)、高真空 $(10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa)、超高真空 $((10^{-5}$ Pa 以下))に区分され る². 10⁻⁹Pa以下の領域は極高真空とも呼ばれる。

圧力の単位 Pa は国際単位系によるもので N/m²であ り、長年なじんできた水銀柱ミリメートル (mmHg) と は、1 Pa=7.5006×10⁻³mmHg の関係を持っている.ま た、水銀柱ミリメートルは、17 世紀に初めて実験的に真 空の存在を示したトリチェリー (Torricelli) を記念して Torr と言われる.この解説では、圧力単位として直観的 につかみやすい Torr を使うことにする.

2. 真空を使う理由

真空は、(i)圧力差を機械的な力として利用する、(ii) 空間の邪魔な気体分子を除去する、(iii)表面への気体分 子の入射頻度を減少させる、という目的を中心として使 用される.

圧力差を機械的な力として利用する例は,吸盤,真空 チャックなどである。科学史上で名高いゲーリケ(Guericke)の「マグデブルグの半球」の実験も,大気圧と真空 との圧力差を力として示したものである。この目的のた めの真空には主として低真空が使われる。低真空では気 体は連続体として取り扱われる。

気体分子が一度衝突してから次に衝突するまでに飛行 する自由行程は、圧力の低下と共に長くなる。平均自由 行程 λ は、気体の分子密度をn、気体分子の半径をrと すれば、気体分子運動論によって $\lambda = 1/4\sqrt{2\pi nr^2}$ で与え られる³⁾. 圧力pとnの関係は、ボルツマン定数をk、絶 対温度をTとすれば、p = nkTであるから、室温での圧 力と気体分子の平均自由行程との関係は図1に示すよう になる. 窒素を例にとれば、 $p=1\times 10^{-6}$ Torr で $\lambda=5\times$ 10³cm である. そのため, 空間の邪魔な気体分子を除去す る目的には、普通の大きさの真空装置なら高真空で十分 な場合が多い.特別な場合として、ストーレジ・リング のように粒子の走行距離の長い加速器では、超高真空を 必要とする。高真空では気体は連続体としてよりも、ば らばらの分子の集合体としての性格が強くなり、気体内 の現象に、気体分子間の相互作用が大きく反映するよう になる、さらに圧力が低下して、気体分子の平均自由行 程が,真空容器や真空配管の代表的寸法(ベルジャー, 配管の直径など)よりも十分に長くなると、気体分子同 志の衝突頻度は極めて小さくなり、気体分子は真空容器 の内壁とのみ衝突を繰り返すようになる。このような状

^{*}東京大学生産技術研究所 第1部



図1 気体分子の平均自由行程

表1 単分子層吸着量 of と気体分子の平均速度 v 5)

気体	Øm	<i>v</i> (20℃)
Hz	6.95×10^{14} molecules cm ⁻²	1754 m s ⁻¹
N_2	6.14× "	470
H ₂ O	9.5 × "	585
CO2	$5.88 \times$ "	375

態を,自由分子流条件または分子条件が成立しているという.

真空中に置かれた固体表面への気体分子の入射頻度 Γ は、気体分子の平均速度を \bar{v} とすれば $\Gamma = n\bar{v}/4$ で与 えられる。 Γ とpの関係は図2に示すようになる。表面 に入射した分子が必ず吸着するものと仮定すれば(吸着 確率=1),清浄な表面が単分子吸着層(吸着分子の単一 層) で覆われるまでの時間 tm は図2に示すような値をと る。単分子層吸着量 om と気体分子の平均速度 v の値の 例を表1に示す。窒素では $p=1 \times 10^{-6}$ Torr で $t_m=1.6s$ であり、 $p=1\times 10^{-10}$ Torr で $t_m=1.6\times 10^4$ s となる。表面 への気体分子の入射頻度を減らすのは、原子的清浄表面 を作成したり維持したりするためであることが多いが、 この目的には超高真空(または極高真空)が必要なこと がわかる.そのため、超高真空の生成と測定の方法の確 立が、表面物理学の急速な進歩をもたらした。また、超 高真空では分子条件が十分に成立しているので、真空内 の諸現象に、気体分子と表面との相互作用が大きく反映 される.



図2 表面への気体分子の入射頻度と単分子層完成時間



図3 ブラウン管の模式図

テレビのブラウン管(図3)では、電子銃から出た電 子が、気体分子と衝突しないで蛍光スクリーンに達する ように、高真空を使うという見方があるが、電子放射源 の酸化物陰極の活性を維持するため、陰極表面への気体 分子の入射頻度を制限することを目的とする真空には、 理想的には超高真空を必要とするので、条件としては後 者のほうが厳しい。分子線エピタキシー装置でも事情は 似ており、図4に示すように、蒸発源から出た原子と気 体分子との衝突を減らすために必要な真空は、理論的に は高真空でよいが、基板とその上に成長した薄膜の清浄 度を維持するためには超高真空を必要とし、後者によっ て使用すべき圧力領域が決められる。

3. 吸着と滞留時間

固体表面に入射した分子は,図5に示すように吸着確 率 s で吸着し,残りは反射する.吸着分子は表面に暫く 滞留したのち脱離する.単位時間に単位表面から脱離す



図4 分子線エピタキシー装置の原理図

る分子の量すなわち脱離速度は、吸着量をσとすれば $-d\sigma/dt$ であり、吸着分子の平均滞留時間を τ とすれば $-d\sigma/dt = \sigma/\tau$ となる. τ は吸着分子の脱離の活性化エネ ルギーを E_d , 気体定数を R とすれば, $\tau = \tau_0 \exp(E_d/RT)$ と表される。 τ₀は、統計力学的には気相と吸着相の分配 関数の比で決まる定数であるが、直観的には吸着分子の 表面に垂直方向の振動周期とも表現され、その値は多く の場合 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s である⁶⁾. $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ s として, τ とTの関係を示したのが図6である。図には種々の気体 や蒸気の20℃での r を示してあるが,水素,窒素,一酸 化炭素の τ は極めて短かく,吸着の影響は小さい。水と エチルアルコールでは r は 10-4~10-2s であり、これら の分子の室温での平均速度が 500~300 m/s であること を考慮すると、代表的寸法 50 cm の真空容器を例にとれ ば,空間を飛行する時間と表面に滞留する時間とが同程 度となり、したがって、吸着を無視しては容器内での諸 現象を理解しえないこととなる. DOS (di-2 ethyl hexyle sebacate), DC 704 (Dow Corning 社, poly methyl phenyl siloxane), DOP(di-2 ethyl hexyle phthalate) のように、分子量が大きく蒸気圧の低い真空ポンプ油で は、 アの値は極めて長く、分子は表面に長時間滞留して空 間には僅かの時間しか留まらない。

平均滞留時間が長いことは、真空内の過渡現象に時間 がかかることを意味している.たとえば、図7のように 二つの容器 A, Bを直径 2r, 長さ Lの導管でつなぎ, A の中に平均滞留時間 τ の分子から成る気体をつめてお く、時間 t = 0のときにAと導管の間の弁を開くと, A から導管に入った分子の大部分は導管の内壁に入射し吸 着する.分子は, τ の滞留時間ののち脱離するが, そのと きは余弦法則に従って脱離するので, A 側に向う確率と





図6 吸着分子の平均滞留時間

B側に向う確率とは同じである。分子は、このような過程を繰り返して徐々にBに到達し、その中に溜って行くが、系全体で分子条件が成立しており、A内の圧力に対



図7 分子流の過渡現象

して B内の圧力が無視できるという条件が成立している 場合には、 Bの中への気体の総流入量は、図7の曲線 II に模式的に示すようになって、時間 t の経過と共に漸近 線に近づく、漸近線の延長が時間軸を切る点までの時間 T^* を、流れの遅延時間という、図7の曲線 I は、平均滞 留時間が 0s の分子の場合を示したもので、僅かの時間遅 れは、分子が空間を飛ぶ場合でも少しは時間がかかるこ とを示している、 T^* は、管の内壁の粗さ係数(真表面積/ 幾何学的表面積) を β とすれば、

 $T^* = \frac{1}{8} \left(\frac{L}{r}\right)^2 \left(\frac{2r}{\bar{v}} + \beta s\tau\right) = \frac{1}{8} \left(\frac{L}{r}\right)^2 \beta s\tau$

となるⁿ. ここで、2r/vは管の直径を分子が通過するの に要する平均の時間で、 βsr より遙かに小さいから無視 することができる.

この現象は、1953年にアルパート(Alpert)が超高真 空の生成を示した実験に、重要な役割を果たしていた³⁰. アルパートは超高真空測定用電離真空計(ベアード・ア ルパート真空計)と全金属製超高真空バルブを作り,ガ ラス製装置を400~500℃の高温で十分に加熱排気する ことにより、超高真空を生成し、測定しうることを示し たが、真空ポンプには分溜型油拡散ポンプ(ヒックマン・ ポンプ)を使用し、冷却トラップは使用しなかった.装 置の模式図を図8に示す.アルパートはオーブン内の部 分を十分に加熱排気し、真空計の脱ガスも十分に行った 後、金属製バルブを閉じてベアード・アルパート真空計 IとIIの示す圧力変化を比較した.当時は、油拡散ポン プの作動液も DOS, DOP, あるいは石油から蒸溜した低 蒸気圧の油などを使っていたので、ポンプの吸気口付近 は 10⁻⁷~10⁻⁶ Torr の油蒸気で満ちていたものと思われ



図8 アルパートの超高真空生成の実験装置.原理図

る. それにもかかわらず, 真空計 I のところでも 10⁻⁹ Torr の超高真空を得ることができ, その圧力を 10 時間 にわたって維持できたことは, 油蒸気とその分解生成物 のポンプから真空計への流れに, 遅延時間が有効に作用 していたことを示している.

4. 真空の質

図6から明らかなように、平均滞留時間は温度を低く するか、脱離の活性化エネルギーを大にすれば長くなる。 平均滞留時間が10¹⁰s近くにもなれば、吸着分子は、事実 上脱離することは無いと考えてもよいので、このような 表面を作れば、それは非常に良いポンプとなる。温度を 低くして平均滞留時間を長くするポンプは、クライオポ ンプ、クライオソープション・ポンプとして実用化され ており⁹、脱離の活性化エネルギーを大にするものは ゲッター・ポンプである¹⁰.

図9には、液体ヘリウムで冷却した4.2k,またはそれ 以下の温度の低温面を持つクライオポンプの一例を示す。 低温面の理論的排気速度は,吸着確率を1とすれば,気 体分子の入射頻度で決まるので極めて大きく,室温の窒 素で11.8 l/s cm²になる、実際のポンプでは、図に示すよ うに、低温面を室温の輻射から保護するためのバッフル が設けてあるので、排気速度はバッフルのコンダクタン スで制限される.液体ヘリウムを使用する代りに、冷凍 機を使用して表面を 10~20 k に冷却し, 低温化の不足な 分は、活性炭などを用いて表面積を増やすことによって 補うのが, 図 10 に示すクライオソープション・ポンプで ある。クライオソープション・ポンプでも、排気速度は 輻射遮蔽用のバッフルで制限を受けることが多い。冷凍 機を使用するクライオソープション・ポンプは、液体へ リウムを使用するポンプより操作性が良いので、蒸着装 置をはじめ多くの真空装置に使用されている。

4



図9 クライオポンプの例.模式図

ゲッター・ポンプは、主としてチタンの蒸着膜を真空 容器の内壁に作り、気体分子のチタン表面での化学吸着 を利用するポンプである。チタンは、チタンーモリブデン 合金から直接通電によって蒸発させる図11のような方 式のものが多い。チタンのほかにタンタルも使用される。 ブラウン管では、排気終了後にバリウムの蒸着膜を管球 内壁の小部分に作り、ゲッターとして作用させる(図3 参照)。この点からは、ブラウン管は小さなポンプを内蔵 して働かせていることになり、蛍光スクリーンの電子衝 撃による放出気体や、電子銃電極からの放出気体を排気 して、長寿命化をはかっているといえよう。ゲッターと なるような材料の表面での化学吸着の脱離の活性化エネ ルギーは、100~400 KJ/mol に達することが多いので⁴、 平均滞留時間も極めて長くなる。

平均滞留時間は, 脱離の活性化エネルギーが小さいか 温度が高いと短かくなる. 拡散ポンプ油の分子でも, ス テンレス鋼製真空装置の普通の加熱排気温度である 250℃になれば, 平均滞留時間は, 室温での水分子と同程 度の 10⁻⁴s位になることが図 6 よりわかる. この程度に なれば, 前節で述べた, 流れが定常化するまでの遅延時 間も短かくなり, 排気しやすくなる. 真空装置の加熱排 気には, 内壁の表面層や内部に含まれている気体分子の 除去という目的と共に, 表面に吸着している脱離の活性 化エネルギーの大きい分子の平均滞留時間を短かくし, 排気しやすくするという意義を持っている.

大気中に放置しておいた真空装置を組立てた直後には、 内壁表面には相当な量の有機分子が吸着しているものと 思われる.それらは加熱排気によって取り除くことがで きるが、250℃加熱では、かなり長い排気時間を必要とす る.図12は、超高真空中でのレーザー光照射による気体





図 10 機械式クライオソープション・ポンプの例. 模式図



図 11 チタン・ゲッター・ポンプの例. 模式図

放出現象を研究する装置で、ステンレス鋼製の真空容器 (直径 450 mm, 高さ 500 mm)をオリフィス (直径 130 mm)を通じてスパッター・イオン・ポンプ (S_{N_2} =450 l/s)とチタン・ゲッター・ポンプ (S_{N_2} =3500 l/s)で排気 している¹¹⁾. 容器に対する排気速度は室温の窒素で 1110 l/s,加熱排気 (250℃, 8 h)後の到達圧力は 5×10⁻¹¹ Torr である. 鏡面のシリコン (111)面を、アセトンを 用いた超音波洗浄のみを行った後、この真空容器内のマ ニピュレーターに装着して排気し、Q スイッチ・ルビー・ レーザーの光(波長 694.3 nm,パルス幅 25 ns,ビーム径 2.8 mm,強度 3.75 J/cm²)で照射し、脱離した分子を 4 極子型質量分析計で測定する。ターゲットからの反射光 は容器の外に逃がすようになっている。図 13 はレーザー 側から見た装置の全容である。質量分析計の走査を高速 (1.14 ms/mass)で繰り返しながら、ターゲットをレー



図12 レーザー光照射による気体放出現象研究装置



図13 レーザー光照射による気体放出現象研究装置

ザー光で照射すると、圧力が5×10⁻¹¹Torr に達してい るにもかかわらず、図14(a)に示すように多種類の分子 が脱離する. 同図の横軸は時間であり、上部にイオンの



図14 レーザー光照射による脱離気体の質量スペクトル

質量(原子質量単位)と電荷(単位は素電荷)の比m/qが示してある。縦軸は各成分のイオン電流で,照射による全圧の上昇は窒素換算値で 4.7×10^{-8} Torr である。 レーザー光は時間 0 のところで照射されており、時間の 経過と共に同じm/qのピークの高さが低下するのは,各 成分が排気されて行く過程を示している。図 14 (b) は時 間軸を拡大してスペクトルの分離を良くしたもので,m/q= 2, 15, 16, 26, 28 などの量が多いことがわかる¹³. レーザー光の波長から考えて、この脱離現象は熱的なも のであり、シリコン(111)面の反射係数、シリコンの熱 伝導率、比熱などから推定した表面温度は数千 K に達す るから、脱離分子は、表面に存在した有機分子の分解生 成物であると考えることができる.すなわち、加熱排気 をして超高真空になった真空容器の中の表面にも、なお、 脱離の活性化エネルギーが大きく、平均滞留時間の長い 有機分子が残存していることを示している.これらは、 加熱排気を繰り返すうちに徐々に排気されて行くものと 考られ、いわゆる、真空装置が枯れるという現象の一部 をなしているものと思われる.

以上に示したような諸現象をもとにして考えると、「真 空の質」という表現が圧力と共に必要であることがわか る.質の良い真空とは、平均滞留時間の短かい分子、不 活性な分子から成る真空であり、このような状態は、き れいな真空(clean vacuum)、ドライな真空(dry vacuum)などと呼ばれる.質の良い真空では、表面の吸着 層は成長しにくく、したがって清浄表面は汚れにくく、 排気も楽である.これに対して質の悪い真空とは、平均 滞留時間の長い分子、活性な分子を多量に含む真空で、 ウェットな真空(wet vacuum)と呼ばれることもある. 質の悪い真空では、表面は汚れやすく、排気には加熱を 必要とするなど多大の労力を要する.

真空装置の排気系では、油拡散ポンプのように、それ 自身が、脱離の活性化エネルギーが大きく平均滞留時間 の長い物質を保持しているものが多い。油回転ポンプの 作動油の分子も,真空容器に流入すると,真空の質と到 達圧力に大きな影響を及ぼす。シリコン表面のレーザー 光照射の実験結果からもわかるように、真空容器の内壁 表面を汚染する有機物は、高温で長時間排気しないかぎ り、大低の真空ポンプ内壁表面にも真空容器内壁表面に も存在するから、質の良い真空を生成するためには、液 体窒素冷却のトラップを使用するなどして、排気系から の汚染物の真空容器への流入を阻止することが必要であ る. これらに比べ, クライオポンプ, クライオソープショ ン・ポンプ、チタン・ゲッターポンプなどは、ポンプ自 身の中には有機物を含んでいないので、質の良い真空を 生成するためには具合が良い。この事情も、最近、クラ イオポンプ系統のポンプが広く使われだした理由の一つ である.

5. 熱 い 真 空

以上述べてきた真空は、室温付近の熱エネルギーを持 つ分子のみを含んでいる場合であった。真空の応用範囲 が拡がると共に、イオンや電子などの荷電粒子や、励起 中性粒子,輻射などの存在する真空が多くなってきた. スパッタリング装置,加速器,核融合研究装置などでは、 すべてこのような真空であり、熱い真空(hot vacuum)



図15 電子ストーレジ・リングのアルミニウム製 ダクトの断面,模式図

と呼ばれる.

高エネルギー物理学研究所放射光施設の電子ストーレ ジ・リングを例にとると、この加速器は、図15のような 断面を持つアルミニウム製ダクトが、直線部分と曲線部 分の組み合わせで、長径68m、短径50mの楕円状につ ながれ、真空容器を作っている。図16で、Eの部分を電 子が通り、Pの部分には偏向電磁石の周辺磁場を利用す るスパッター・イオン・ポンプが組み込まれている。こ の加速器は、放射光の光源として使用することを目的と して作られたもので、電子ビームが偏向電磁石により曲 げられる部分で、ビームの切線方向に放射光を放出する。 この光がダクトの内壁表面に入射すると光電子が放出さ れ、光電子は磁場の影響を受けて内壁表面に戻って衝撃 し、電子衝撃脱離により気体を放出する¹³⁾.

このように、熱い真空では、脱離の活性化エネルギー が大きくて、加熱排気の温度では平均滞留時間が短かく ならないような分子でも、電子やイオンの衝撃によって 脱離することがある。そのため、内壁表面の加熱を十分 に行うのはもとより、電子やイオンの衝撃などの非熱的 手法によって、表面を清浄化することが必要である。加 速器の内壁表面の清浄化には、アルゴンまたはアルゴン と酸素(10%)の混合気体を用いたグロー放電によりイ オンで衝撃する方法が、欧州原子核研究機構(CERN) によって提案され好結果を得ている¹⁴.

最も大形な熱い真空の装置は核融合研究で使われてい る.そのため、核融合研究ではプラズマ・壁相作用の解 明が大きな課題であり、トカマク型装置では、真空容器 内壁に、スパッターされてプラズマに入っても、プラズ マの温度低下に及ぼす影響の小さい低原子量の材料(炭 素、チタン・カーバイド等)が使用される。内壁表面の 清浄化にも、水素を使ったグロー放電、電子サイクロト ロン共鳴放電、低エネルギーの放電などが使われてい る¹⁵⁾.トカマク型装置では、プラズマを生成するために導 入する水素の圧力は 10⁻⁴Torr であって、この点からは 超高真空装置では無いのかも知れないが、真空容器の構 成と排気には、超高真空装置の手法が全面的に使われて いる.これは、もっぱら装置の内壁表面の清浄化のため であって、それに加えて非熱的清浄化法も使われる.

今後は、このように、使用時には超高真空でなく気体 を導入するが、内壁表面の清浄化のために超高真空の手 法を装置の構成と排気に使用し、非熱的清浄化法も使用 する装置が増加するものと思われる。非熱的清浄化法の 改良と開発と共に、非熱的過程の科学的解明が、超高真 空の科学に課せられた大きな課題の一つになるであろう。

以上,昭和61年度の本所の公開の際に行った講演を中 心に,超高真空において気体分子と表面との相互作用の 果たす役割について概説した.講演の準備に関してご協 力いただいた,高エネルギー物理学研究所小林正典助教 授,本所岡野達雄助教授,寺田啓子技官に厚く感謝の意 を表する. (1986年9月2日受理)

参考文献

- E.G.Segre: From X-rays to Quarks (W.H.Freeman, 1980) (久保亮五,矢崎裕二 訳:X 線からクオークま で(みすず書房, 1982)).
- 2) 日本工業規格, 真空用語(基礎) JIS Z 8126.
- 3) 熊谷寛夫,富永五郎編著:真空の物理と応用(裳華房, 1970) 第2章.

- 4) P.A.Redhead, J.P.Hobson, and E.V.Kornelsen: The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum (Chapman & Hall,1968) Chap.2 (富永五郎, 辻 泰 訳:超高真空 の物理(岩波書店, 1978)).
- 5) M.Wutz, H.Adam, und W.Walcher : Theorie und Praxis der Vakuumtechnik (Friedr.Vieweg & Sohn, 1982) Tab. 16.5.
- 6) 辻 泰:真空技術 林主税 編(共立出版, 1985)第2 章
- 7) G.Tominaga Ipn. J., Appl. Phys. 4 (1965) 129.
- 8) D.Alpert : J. Appl. Phys.24 (1953) 860.
- 9) G.F.Weston : Ultrahigh Vacuum Practice (Butterworths, 1985) Chap. 3. M.Wutz, H.Adam, und W. Walcher : op.cit.Kap. 8 ~10.
- D.J.Harra. Vacuum Physics and Technology, eds.
 G.L.Weissler and R.W.Carlson (Academic Press, 1979) Chap. 5. F.G.Weston : loc.cit.
- 11) 寺田啓子, 辻 泰, 岡野達雄, 二真空 29 (1986) 271.
- 12) K.Terada, Y.Tuzi, T.Okano: Proc. 10th Intrn. Vac. Congress, 6th Intern. Conf. on Solid Surfaces, and 33rd Natl. Symp. of Amer. Vac. Soc. (没稿 中).
- 13) 小林正典: フィジクス7 (1986) 517.
- 14) A.G.Mathewson : Vacuum 24 (1974) 505,
- 15) 坂本雄一:核融合研究 55 (1986) 257,

