

トピックス (3)

ガス中蒸発法による超微粒子の作製と応用

小 田 正 明

真空冶金(株) UFP 商品開発部 〒289-12 千葉県山武郡山武町横田 516

(1987年7月15日受理)

Preparation of Ultrafine Particles with Gas Evaporation
Method and Their Applications

Masaaki ODA

Vacuum metallurgical Co., Ltd, UFP development dept.
516 Yokota, Sambu-machi, Sambu-gun, Chiba-ken 289-12

(Received July 15, 1987)

Ultrafine particles less than $1000 \text{ \AA}$ in diameter have unique properties such as magnetic properties, catalytic properties, sintering properties and properties of electron energy states. Among several methods of forming ultrafine particles, gas evaporation methods are chosen, because of the following advantages. Impurities in the particles are less than those in particles prepared with other methods. The diameter and the alloy compositions of the particles can be easily controlled in these methods. Several types of ultrafine particles, such as chain particles, Cu-Zn complex particles and isolated particles, can be formed.

Magnetic properties of chained particles, catalytic properties of Cu-Zn complex particles and configuration of isolated particles are presented. Application fields of those particles are also presented. Finally an ionization method of the isolated particles are introduced.

1. はじめに

粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を、我々は超の字をつけて超微粒子と呼んでいる。超微粒子になるとバルク状では存在しない数多くの特異な性質が現われる。例えば、強磁性体では単磁区粒子になり保磁力が急激に上昇する¹⁾。また、超微粒子になると融点が低下する現象はその表面が活性である事を反映しているが²⁾、さらに、超微粒子になると比表面積も増え触媒としての活性が高まる。粒径がさらに小さくなり $50 \text{ \AA}$ をきると、その内部の電子のバンド構造にも変化が生ずる事が予想され、新たな触媒作用も期待される。

超微粒子を作製する方法には Table 1 に示す様に、化学的な反応を利用する方法と物理的方法の二種類があり、ガス中蒸発法は物理的方法の中の一つである。ガス中蒸発法は文字通り、ガス雰囲気中で金属を蒸発させ、超微粒子を作製する方法である。この蒸発源としては、

アーク加熱、レーザ加熱、抵抗加熱等、数多くの方法を使用することができる。しかしながら、多量にしかも安定した性質を持つ超微粒子をつくる方法としては、誘導加熱方式によるものが最適である事が筆者らの経験から明らかとなっている。ガス中蒸発法による超微粒子は、他の方法に比べ次に挙げる様な特徴を持っていると言える。①高純度の不活性ガス中での凝縮現象により生成されるため高純度である。②準熱平衡状態での粒子生成であるため結晶性が良い。③粒径制御が蒸発源温度と He ガス圧力により容易に行え、しかも粒径分布はシャープである。④蒸発できる元素であれば全て超微粒子にする事ができる。また、その蒸気圧が大きく違わなければ、それらの合金超微粒子の生成も可能である。さらに⑤蒸気圧の比が 10^5 以上ある Cu-Zn 系でも粒子間の組成に大きな差がない粒子の生成 (複合粒子生成)、⑥個々の粒子が互いに融着、凝集を起こしていない孤立粒子の生成 (孤立粒子生成) 等も可能である。まずこの様な特徴

Table 1 Preparation method of ultrafine particles.

Physical method	Gas evaporation method ³⁻⁶⁾	Metals are evaporated in an inert gas. Evaporated atoms are cooled by collisions with gas atoms to condensed into particles. Induction heating, resistance heating can be used for an evaporation source, laser, arc, electron beam can be also used for an evaporation source of high melting point materials.
	Sputtering method ⁷⁾	Sputtering technique is used to supply atoms or molecules into gas phase. This method has more advantages for high melting point materials or compound materials.
	MVS ⁸⁾	Metals are evaporated in a vacuum chamber at the pressure of less than 10^{-3} Torr, and deposited together with organic solvents on a substrate which is cooled down to the temperature of freezing point of the solvent.
	VEROS ⁹⁾	Metal are deposited on a running oil surface in a vacuum chamber. Particles less than 50 Å in diameter can be produced.
Chemical method	Coloidal method ¹⁰⁾	Novel metal salts are deoxidized in an alcohol with surface active agents. Ultrafine particles coated with polymer are formed as colloid. The particles have narrow distribution in diameter.
	Alkoxide method ¹¹⁾	Oxide ultrafine particles are formed with hydrolysis process of alkoxides. Particles of any kind of elements and multicomplex particles such as BaTiO ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ can be formed.
	Thermal desolving method of organic metal compounds ¹²⁾	Metal ultrafine particles are formed with thermal desolving process of metal carbonyl compounds such as Fe ₂ (CO) ₉ , Co ₂ (CO) ₈ .
	Deoxidation method of metal chlorides in hydrogen ¹³⁾	Metal chlorides deoxidized in hydrogen gas.
	Deoxidation method of oxides ¹⁴⁾	Hydrooxides such as α -FeOOH are heated to the temperature of 300~400°C in hydrogen gas.

を持つ超微粒子の生成法について、1) 連鎖状超微粒子、2) Cu-Zn 複合超微粒子、3) 孤立超微粒子の各項目に関して述べ、次にその特性、応用、及び今後の展望についても述べることにする。

2. ガス中蒸発法による超微粒子生成

2.1 連鎖状超微粒子生成

誘導加熱方式によるガス中蒸発法超微粒子生成装置の概要を Fig. 1 に示す。生成装置は蒸発室、超微粒子付

着室、超微粒子回収室、蒸発源、配向用ソレノイドコイル、及び真空排気系等から構成されている。蒸発室中央に設置された誘導加熱コイル内にはるつばが置かれており、るつば内に Fe, Co, Ni 等の強磁性金属を投入し、加熱、溶融を行う。蒸発室はあらかじめ 10^{-2} ~ 10^{-4} Torr に真空排気されており、溶融された金属がさらに加熱されて蒸発を始めると共に、蒸発室下部より He ガスが導入される。この He ガスは上部に設置された回収系を通して排気され、ガスの供給と排気のバランス

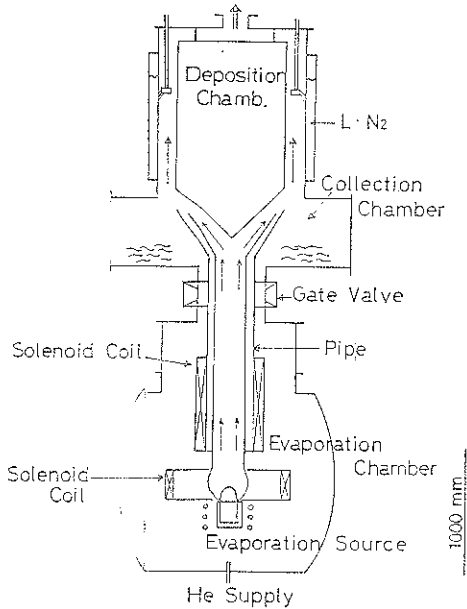


Fig. 1 Formation chamber of chained particles.

を保って、その圧力は数 Torr に安定保持される。

蒸発した金属蒸気は蒸発源近傍で He ガスと衝突し冷却されて凝縮し超微粒子に成るが、生成した超微粒子はさらに、蒸気の超微粒子表面への凝縮による成長及び粒子同士による融合成長により、大きな粒子へと成長する。直径で最大 200~300 Å までに成長した粒子は相互に衝突して連鎖状につながり、磁気記録材料にとって重要な形状異方性を持った粒子となる。この連鎖状粒子の直線性をさらに向上させる目的で、蒸発源近傍にソレノイドコイルにより直流磁場を加え配向処理を行う。強磁性体超微粒子の磁気的性質はこの形状異方性以外に、①粒径、②合金組成にも依存するが、その中で粒径は蒸発源温度及び He ガス圧力により、合金組成は蒸気圧の違いを考慮して蒸発源に加える原料金属の組成によりそれぞれ制御される。この様にして生成された超微粒子は付着室において冷却面に付着回収され、大気中に取り出される前に徐酸化処理により安定化される。

2.2 Cu-Zn 複合超微粒子生成

磁気記録材料としての超微粒子は、Fe, Co, Ni 等の金属により構成されており、この様な金属ではその蒸気圧の違いは高々一けた程度であり、同一のつぼ内で熔融し、蒸発を行っても、粒子間の組成の違いが少ない超微粒子が生成される。しかしながら、触媒用として作製される 2 元系超微粒子では、Cu-Zn 系にみられるように、その蒸気圧の違いは極めて大きいことが少なくない。例えば、1500°C においては、Cu の蒸気圧は約 1 Torr であるが、Zn では 10^5 Torr にも達し、この様な系では同

一するつぼ内で熔融し、蒸発を行うと、Zn 粒子と Cu 粒子とに分離して粒子が生成される事が分かっている。Cu-Zn 系で均質な組成を持つ超微粒子生成を行うため、次に述べるように改良を施した。まずるつぼ内で Cu 金属だけを熔融させ、その蒸発が始まると同時に、外部より真空シールを通して Zn 棒を連続的に供給する。Zn 棒は Cu 溶湯からの熱放射による溶け落ちを防ぐため、その周りが Cu パイプにより覆われている。この方式によると、Zn は供給されると同時に蒸発し、Cu 部とよく混ざり、Zn 供給量に応じて組成制御が行える事が明らかとなった。

2.3 孤立超微粒子生成

1) 生成装置と生成法

ガス中蒸発法においては生成した超微粒子がガス中で衝突して連結し、Fe, Co, Ni 等の様な強磁性金属では、連鎖状粒子を形成することについては既に述べた。Cu, Al 等の非強磁性金属においても、この様な現象により粒子同士がつながり、2 次粒子を形成することが分かっている。また、たとえ超微粒子が孤立状態で生成されても、回収系に付着堆積させる従来からの方法によって捕集されると、その段階において超微粒子は凝集を起こしてしまい、完全に孤立状態にもどすことは不可能であると考えられ、その捕集系に新たな改良を加えた。生成装置の概要を Fig. 2 に示す。生成装置は蒸発室、孤立粒子の捕集系、孤立粒子以外の粒子捕集系、蒸発源、及び真空排気系等から構成されている。また孤立粒子捕集系は、反応室、捕集室、蒸発室と反応室を結ぶ導入パイプ

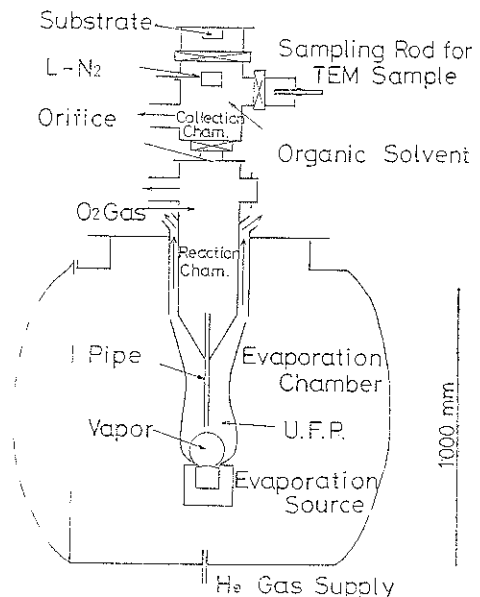


Fig. 2 Formation chamber of isolated particles.

(内径 $7\text{ mm}\phi \times 600\text{ mm}$), 及び反応室と捕集室の間のオリフィスから構成されており, 反応室, 捕集室は, He の圧力でそれぞれ 10^{-2} Torr , 10^{-4} Torr に差動排気されている。

生成空間において孤立状態で生成した超微粒子は, 衝突により 2 次粒子を形成する前に, 蒸発室と反応室の圧力差によりパイプ内に導入される。この孤立粒子はパイプ内の He ガスの流れにより加速されてパイプ出口付近では約 500 m/sec の速度に達していると推定される。この超微粒子はビーム状となって反応室を飛行し, オリフィスを通して捕集室内で捕集される。

2) 粒径制御の方法

粒径の制御は導入パイプによる粒子の捕集位置を変化させる方法及び蒸発源温度を変える方法により行った。また, この捕集位置の制御は導入パイプの入口に対し蒸発源を上下に移動させる方法をとった。ここでその捕集位置の測定は次の様に行った。蒸発源から上方 100 mm にわたって, ドーム状の形状をした金属蒸気を多く含む領域が形成されるが, その頂点に導入パイプの先端がくる位置を $L=0$ とし, パイプの先端がその境界の上にくると正, 下にくると負の符号をつけ, mm 単位で表わし, 導入パイプによる捕集位置とした。

3) 超微粒子の捕集法

捕集には次の様な方法をとった。①電子顕微鏡による形態観察のためには, このビーム状となった超微粒子を蒸着カーボン膜を貼ったメッシュ上に衝突させ捕集し, これを用いる。②メスバウアースペクトル測定用試料としては, 同様に超微粒子をカプトンフィルム上に衝突させ堆積膜を形成し, これを用いる。③孤立状態が保持された試料を採取するため, 液体窒素温度に冷却された基板上に超微粒子を衝突, 付着させ, 同時に, 基板の斜め下方から蒸気化したアルコールを吹き付ける。アルコールは直ちに固化して, このアルコール固体中に孤立状態を保持した超微粒子が捕集される。この超微粒子, アルコール混合体を溶かして, 大気にさらすことなく別の容器に移送することが可能である。

4) 孤立超微粒子とガスとの反応

孤立超微粒子が反応室を飛行中に O_2 ガスと反応を行わせ, その表面に酸化被膜を形成することも可能である。特に, Fe 粒子と O_2 ガスとの反応においては, O_2 ガスの圧力がある値以上に設定すると, 内部まで完全に酸化された Fe 酸化物孤立超微粒子が得られる。また反応中の粒子からの発光スペクトルをのぞき窓を通して光学スペクトル測定器を使って測定し, そのスペクトルの形から粒子の温度はおよそ 1000°C となっている事が分かった。

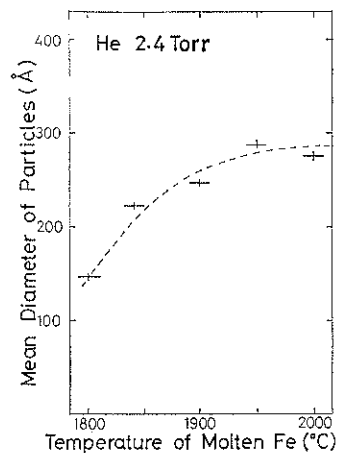


Fig. 3 The mean diameter of Fe ultrafine particles vs. temperature of evaporation source.

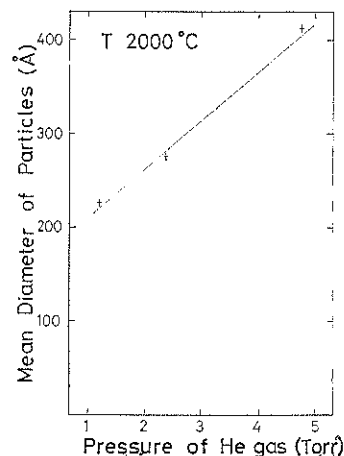


Fig. 4 The mean diameter of Fe ultrafine particles vs. He gas pressure.

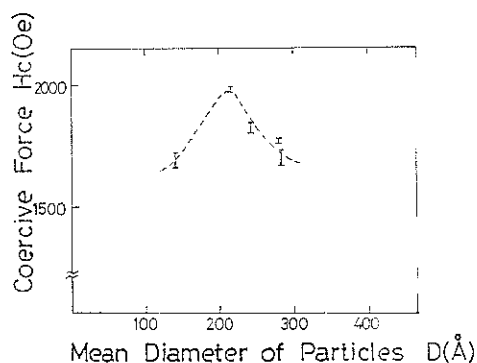


Fig. 5 The coercive force of Fe ultrafine particles vs. the mean diameter of Fe ultrafine particles.

3. 生成された超微粒子の特性と応用

3.1 連鎖状超微粒子¹⁵⁾

1) 粒径制御

蒸発源温度及び He ガス圧力に対する Fe 粒子の平均粒径の関係を Fig. 3, 4 に示す。粒径は蒸発源温度の上昇と共に増加するが、1900°C 以上では次第にその増加の割合は減少している。一方、He ガス圧力に対しては直線的に増加している。

2) 粒径と保磁力の関係

Fe 連鎖状超微粒子粉末の保磁力値と平均粒径の関係

を Fig. 5 に示す。保磁力の値は平均粒径の減少と共に増大しているが、平均粒径 220 Å において最高値 $H_c = 1980$ Oe に達し、その後はまた減少している。この保磁力の値は Fe に Co を加えると増大し、Ni を加えると減少する。この様に粒径と合金組成を制御することにより保磁力値を、 $H_c = 400$ から 2500 Oe まで連続的に変える事が可能である。

3) 配向磁場の効果

配向磁場中で生成された後、He ガスによって運ばれ、そのまま付着面に堆積された Fe-Co 合金超微粒子試料の走査型電子顕微鏡写真を Fig. 6 に示す。これか

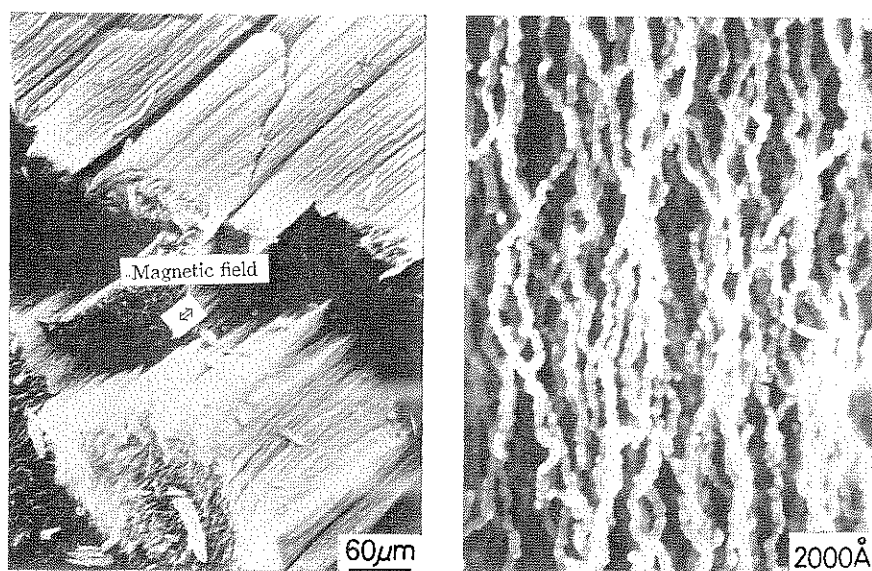


Fig. 6 SEM photograph of Fe-Co ultrafine particles formed in magnetic field.

Table 2 Measurements of methanol synthesis reaction of Cu-Zn complex ultrafine particles.

catalyst			CO	CO ₂	CH ₃ OH	CH ₄ (mmol)	C ₂	C ₃	C ₄	conv. (%)	selec. (%)
1	UFP (64: 18) ^{a)}	R ^{b)}	17.68	1.06	8.22	0.04	0.08	0.01	0.02	35	98
2		NR	12.31	2.11	10.83	0.16	0.05	0.01	0.00	52	98
3	UFP (57: 24)	R	14.02	0.53	15.38	0.09	0.15	0.02	0.00	54	98
4		NR	13.74	0.82	15.58	0.04	0.16	0.02	0.00	55	99
5	UFP (64: 18) ^{c)}	NR	8.08	0.16	11.47	0.03	0.09	0.01	0.00	60	99
6	reprd. of No. 4		11.89	2.00	14.95	0.18	0.22	0.00	0.00	60	97
7	UFP (57: 24) ^{d)}	R	12.60	2.31	17.53	0.03	0.31	0.08	0.05	62	97
8		NR	12.82	2.74	15.64	0.15	0.22	0.03	0.04	60	97
9	UFP ^{e)}		14.88	0.67	17.56	0.00	0.27	0.08	0.05	56	98
10	reprd. of No. 9		15.43	0.77	16.63	0.00	0.33	0.11	0.07	55	97

a) Cu/Zn weight percent. b) R indicates that the catalyst was reduced by hydrogen gas before the reaction, and NR indicates that the catalyst was directly used without reduction. c) $H_2/CO=3$. d) UFP passed about a month. e) Co-precipitated.

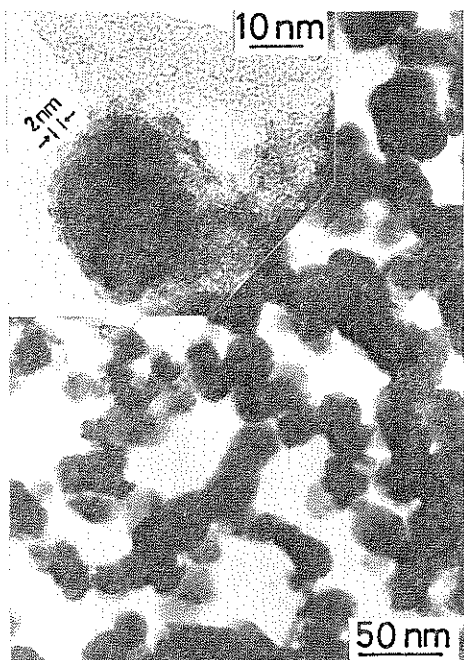


Fig. 7 TEM photograph of Cu-Zn complex ultrafine particles.

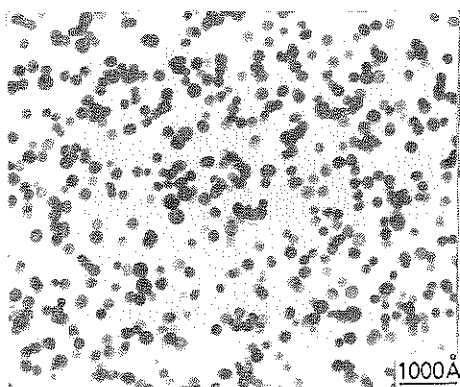


Fig. 8 TEM photograph of Ni isolated ultrafine particles.

ら、約 200 Å の平均粒径をもつ粒子が互いに融着して連鎖状につながり、その連鎖状粒子の長手方向が配向磁場方向にそって良く配列している事が分かる。またこの試料の B-H 特性における角形比は 0.83 であり、配向磁場のない条件で生成されたものに比べ 0.16 大きい値を示しており、配向磁場の効果が現われている。

3.2 Cu-Zn 複合超微粒子¹⁰⁾

1) 粒子形態

生成された Cu-Zn 超微粒子の透過型電子顕微鏡写真を Fig. 7 に示す。粒子は球状で、その粒径は 150 ない

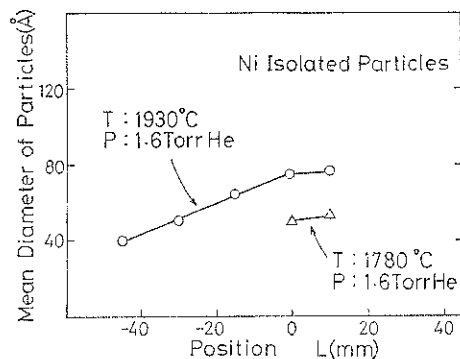


Fig. 9 The mean diameter of Ni isolated ultrafine particles vs. collection position of the particles.

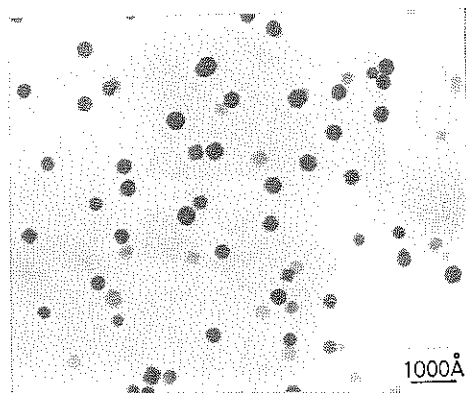


Fig. 10 TEM photograph of ironoxide ultrafine particles (Fe_3O_4) formed with the reaction process of Fe particles and oxygen gas (1.9×10^{-2} Torr).

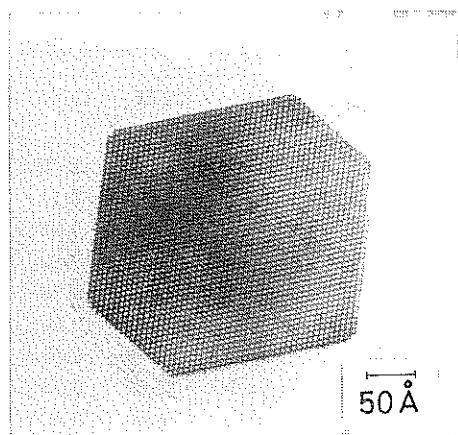


Fig. 11 TEM photograph (lattice image) of one ironoxide ultrafine particles (Fe_3O_4) formed with the reaction process of Fe particles and oxygen gas (1.9×10^{-2} Torr).

し $450 \text{ \AA}$ であり、その中には Zn 粒子に特有な板状結晶は認められない。また粒子表面には 20 ないし $30 \text{ \AA}$ の凹凸がみられる。この試料による電子線回折図形は fcc の Cu による回折リングと ZnO による回折リングから構成されており、ZnO による回折リングは Cu によるものに比べよりブロードであることから、ZnO 結晶粒は Cu 結晶に比べかなり小さいと推定される。また、別におこなった EELS 分析の結果では粒子間に組成の大きな差が観測されていない事を考えあわせると、Cu-Zn 粒子は Cu 粒子表面に Zn が ZnO となって付着した二層構造をとっていると結論される。

2) メタノール合成触媒特性¹⁷⁾

水素と酸化炭素からメタノールを合成する反応に、この Cu-Zn 複合粒子を触媒として用いその特性を調べた。測定の結果を Table 2 に示すが、これから次の様な事が分かった。①ガス中蒸発法による Cu-Zn 複合超微粒子は従来からある共沈法による粒子に比べて、同等ないしはやや優れた触媒活性及び選択性を持つ。②大気中に放置して酸化がかなり進行した試料においても、そ

の触媒特性に大きな変化は認められない。

3.3 孤立超微粒子¹⁸⁾

1) 粒径制御

生成された Ni 孤立超微粒子の透過型電子顕微鏡写真を Fig. 8 に示す。この粒子は平均粒径 $165 \text{ \AA}$ のものであるが、孤立性の良い粒子が捕集されている事が分かる。この他にも Fig. 9 に示す様に、捕集位置と蒸発源温度を変えることにより、Ni 粒子で平均粒径 $40 \text{ \AA}$ までの孤立粒子が得られている。また Fe 粒子でもほぼ同様の結果が得られている。

2) Fe 酸化物孤立粒子

生成された Fe 酸化物孤立粒子の透過型電子顕微鏡写真を Fig. 10 に示す。Ni 粒子と同様に孤立性に優れ、また際立った晶癖を持った粒子であることが分かる。さらに Fig. 11 にはその粒子1個の格子像を示すが、内部に至らない単結晶であることが分かる。これらの粒子

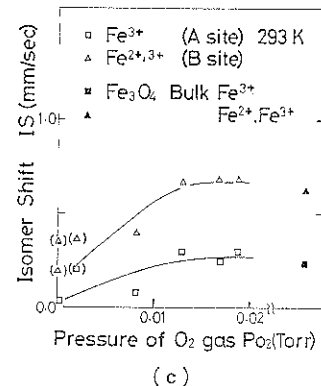
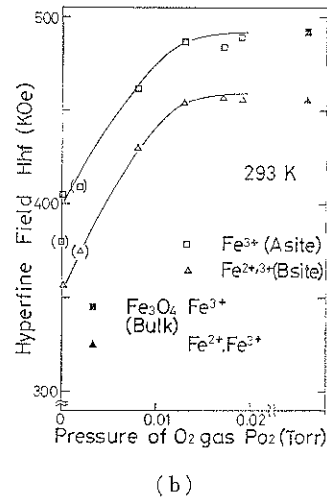
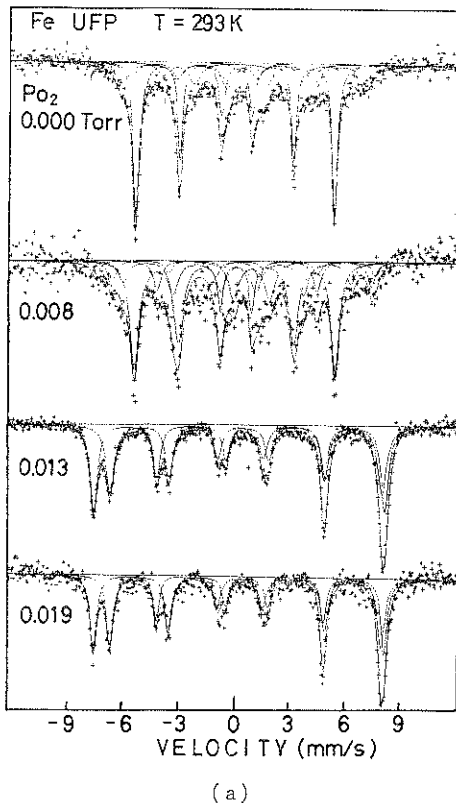


Fig. 12 (a) Mössbauer spectra of iron oxide ultrafine particle film.
(b) Hyperfine field vs. oxygen gas pressure.
(c) Isomer shift vs. oxygen gas pressure.

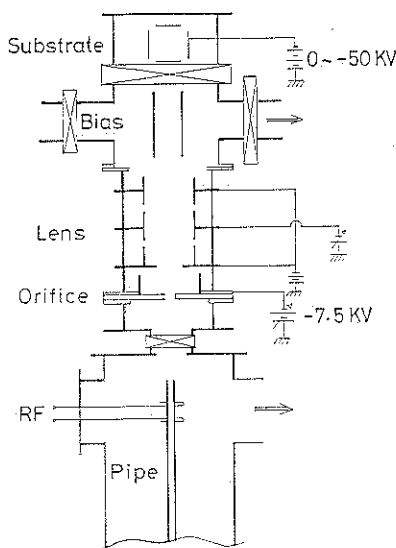


Fig. 13 Ionization chamber of isolated ultrafine particles.

による電子線回折の結果から粒子は Fe_3O_4 (マグネタイト) であると判明した。

3) Fe 酸化物孤立粒子堆積膜のメスバウアースペクトル

反応室に導入する O_2 ガス分圧を変えて生成された Fe 酸化物粒子からなる堆積膜のメスバウアースペクトルの測定結果を **Fig. 12** に示す。 O_2 ガス分圧 (P_{O_2}) が $P_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-2}$ Torr を境としてそのスペクトルに大きな変化が起こり、それ以上で金属鉄部が消失してい

るのがみられる。またこのスペクトルから得られた内部磁場及びアイソマーシフトはこの O_2 ガス分圧に対して変化し、 $P_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-2}$ Torr 以上ではほぼバルクと同じ値を示している。

4) 孤立超微粒子のイオン化と膜形成¹⁹⁾

既に述べた孤立粒子生成系の上部に **Fig. 13** に示す粒子のイオン化、加速系が設置されている。これらは反応室にあるグロー放電によるイオン化部、直径 4 mmφ のオリフィスを備えた引出電極、三段からなる静電レンズ系、偏向電極、及び膜形成室等から構成されている。イオン化部には導入パイプの先端近傍にアンテナが設置されており、外部から導入ポートを通して 100 MHz (100 W) の高周波が供給されることが出来る様になっている。イオン化部には導入パイプを通して蒸発室から入ってくる He ガス以外に、グロー放電ガスとして新たに H_2 ガスが供給され、メカニカルブースターポンプにより差動排気され、その圧力がグロー放電を安定に保持するのに最適な 10^{-2} Torr 台に保たれている。イオン化部において 100 MHz の高周波がアンテナに印加されると、その周りの導入パイプ先端近傍にグロー放電領域が形成される。このグロー放電領域は引出電極に -7.5 kV の電圧を印加するとさらに引出電極にまで広がり、導入パイプ先端と、引出電極中央に位置するオリフィスの間に約 10 φ の円柱状のグロー放電領域が形づくられる。反応室に導入された粒子は導入パイプを出たところで既に約 200 m/sec 以上の速度をもっているため、そのままグロー放電領域を通過する。粒子はこの過程で正又は負にイオン化されると考えられるが、引出電極には

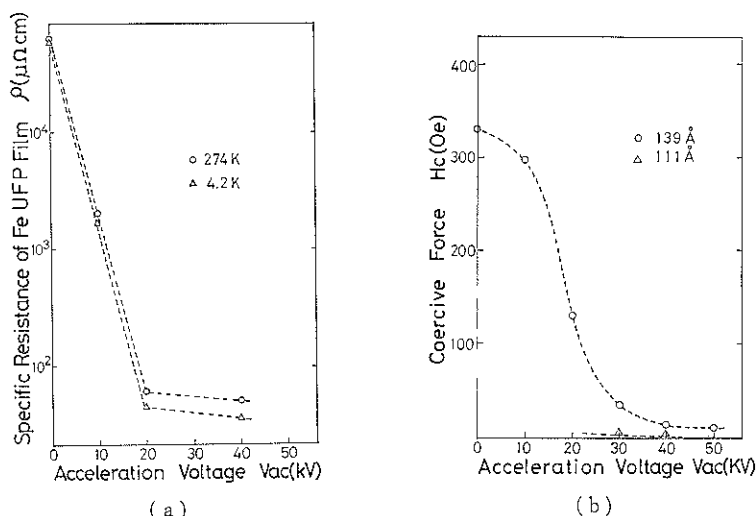


Fig. 14 (a) Specific resistance of Fe ultrafine particle film vs. acceleration voltage. (b) Coercive force of Fe ultrafine particle film vs. acceleration voltage.

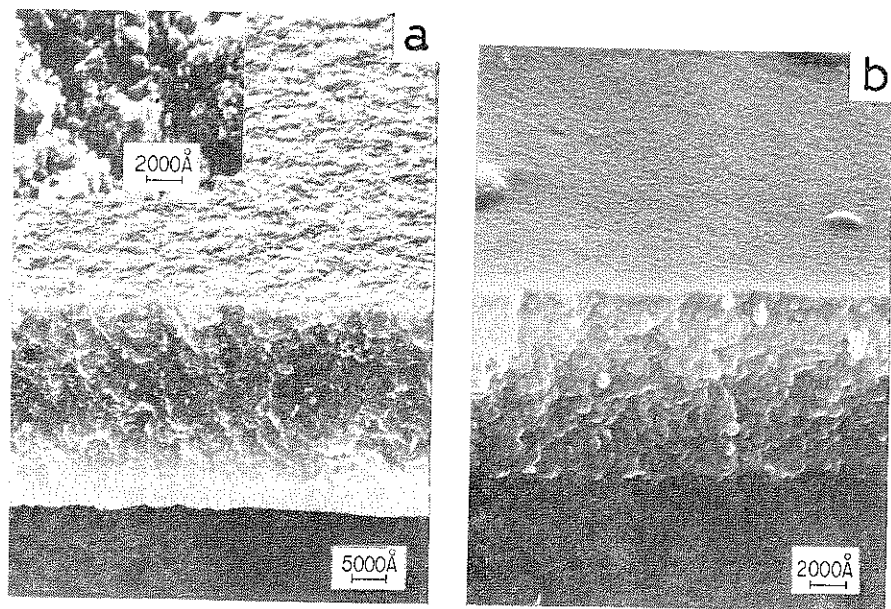


Fig. 15 SEM photograph of Fe film formed with ultrafine particle beam (a) acceleration voltage -10 kV, (b) -40 kV.

-7.5 kV の電圧が印加されているので、正にイオン化された粒子及びガスイオンだけが引出電極の方向に加速される。これらの粒子及びガスイオンは引出電極に付着する一部のものを除いて、オリフィスを通りぬけて静電レンズ系に達し、静電レンズ系により収束された後、基板に印加された高電圧が作り出す電界により更に加速され、基板上に衝突する。三段から構成されている静電レンズの一段目と三段目には -10 kV の直流高電圧が印加され、二段目に印加する電圧を 0 から -10 kV の間で変えることにより粒子ビームの収束性が制御される。

5) 粒子のイオン化効率及び膜形成速度

形成された粒子ビームを偏向電極により偏向した結果、およそ 99% 以上の粒子はイオン化していることが確認された。また膜形成速度は約 1000 Å/min であった。

6) イオン化粒子による膜形成

イオン化粒子による膜形成を試みた。その膜の電気抵抗と保磁力の値を Fig. 14 に示す。横軸にとった加速電圧の増加と共に膜の電気抵抗及び保磁力が急激に低下していることがわかる。

形成された膜の走査型電子顕微鏡による観察結果を Fig. 15(a), (b) に示す。(a)は加速電圧 -10 kV, (b)は -40 kV のものであるが、 -10 kV においては、堆積された粒子は膜の中にその粒子の形状をとどめており、膜表面における粗さも目立ち、目視に依る観察でその表面が超微粒子膜に特有な黒色を呈していることと一致している。しかしながら、 -40 kV においては

粒子は互いに融合し、その粒径が 500 ないし 600 Å まで成長している様子がみられる。また粒子表面における凹凸も少なく、これはその表面が金属光沢を呈していることとも一致している。これらの事から粒子に与えた静電エネルギーにより膜のバルク化が進行していることがわかった。

4. 今後の展望

ガス中蒸発法において蒸発源及び捕集法に改良を加える事により、連鎖状超微粒子、複合超微粒子、及び孤立超微粒子等の異なった形態を持つ粒子の作製が可能である事が明らかとなった。これらの中で、連鎖状超微粒子は既に磁気記録用テープに使用され、そのノイズが小さい事、また優れた耐候性を持つ事等から磁気記録材料として優れたものである事が確認されている¹⁵⁾。触媒用として作製された複合超微粒子は Cu-Zn 系以外にも、Pt, Ag, Fe, Co, Ni, Mn, Cr 等を蒸気圧の低いグループ、Pb, Mg, 希土類金属等を蒸気圧の高いグループとして、その数多くの組合せにおいて生成が可能である。

孤立粒子の生成においては、粒子が反応室を飛行中にその表面に他の金属あるいは高分子等によるコーティングを施すことにより、言わば複合孤立超微粒子を得る事もでき、これらの粒子は生物、医学的应用が検討されている。また孤立超微粒子粒子ビームは多くの利用分野が考えられる。例えば、①粒子の持つエネルギーを制御することにより、膜の気孔率を制御出来る可能性がある。粒

子の持つエネルギーをさらに大きくすることにより、②粒子による表面研磨、③粒子と固体表面との衝突過程の研究等がある。

文 献

- 1) J. Frenkel and J. Dorfman: *Nature* **126**, 274 (1930).
- 2) C. R. M. Wronski: *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 173 (1967).
- 3) 八谷繁樹: *応用物理* **41**, 604 (1972).
- 4) S. Iwama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **12**, 1531 (1973). (1981).
- 5) 宇田雅広: *金属学会講演概要集* **88**, 185 (1981).
- 6) 吉田豊信: *J. Appl. Phys.* **54**, 640 (1983).
- 7) 八谷繁樹: *粉体粉末冶金協会要旨集*, 168 (1985 Spr.).
- 8) K. Matsuo and K. J. Klabunde: *J. Catal.* **73**, 216 (1982).
- 9) S. Yatsuya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 749 (1974).
- 10) 平井英史: “高分子錯体触媒” 高分子錯体研究会編, 高分子錯体機能と応用, 第2巻 (学会出版センター).
- 11) 尾崎義治: *工業材料* **29**, 85 (1981).
- 12) J. R. Thomas: *J. Appl. Phys.* **37**, 2914 (1966).
- 13) 吉沢: *金属学会講演概要集*, 62 (1981 Spr.).
- 14) 橋本: *化学工学* **48**, 38 (1984).
- 15) 小田正明: “超微粒子” 固体物理別冊特集号 (1984) p. 103.
- 16) 小田正明: *粉体粉末冶金協会要旨集*, 164 (1985 Spr.).
- 17) 林 豊治: 新技術開発事業団創造科学技術推進事業研究報告会 (1983).
- 18) M. Oda and N. Saegusa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, No. 9, L702 (1985).
- 19) 山上利昭: “ガス中蒸発法孤立超微粒子による薄膜形成” 東北大学大学院工学研究科金属材料工学修士論文.