

林超微粒子プロジェクトの研究成果

目次

1. 酸化物セラミックス超微粒子の製造	2
2. 超微粒子“コーティング”(炭素被膜など)	4
3. SiC 超微粒子の合成	6
4. 超微粒子ビームの発生	7
5. 超微粒子の格子状配列	9
6. 超微粒子の触媒作用	11
7. 生体内超微粒子とその応用	14
8. ガス中蒸発法による有機化合物超微粒子の製造	16
9. マイクロカプセル化超微粒子の製造	18
10. 超微粒子けい光体を用いたエレクトロルミネッセンス素子	20
11. ガス中蒸発法による各種超微粒子の製造	22
12. 超微粒子のガスデポジション法	25
13. 2種超微粒子による複合薄膜	28
14. 超微粒子による超格子薄膜の作成	30

1. 酸化物セラミックス超微粒子の製造

バーナー法による超微粒子の製造 $A_{2/3}O_3$ 、 ZrO_2 等酸化物超微粒子の製法とその性状

研究成果の概要

- 1) 製法 図 1 に示す装置により、金属粉末を酸素ガスを含む燃焼バーナーで燃焼させることで他法より安価に酸化物 UFP が製造出来る。
- 2) 性質 金属 A リットル($5\sim 10\mu\phi$)より $\gamma-A_{2/3}O_3$ (数 $10\sim 200\text{\AA}\phi$)の球形 UFP を製った。図 2 に示す様に従来法のものに比べ、球状で結晶性に優れ、 1260°C 1hr の熱処理でも安定。

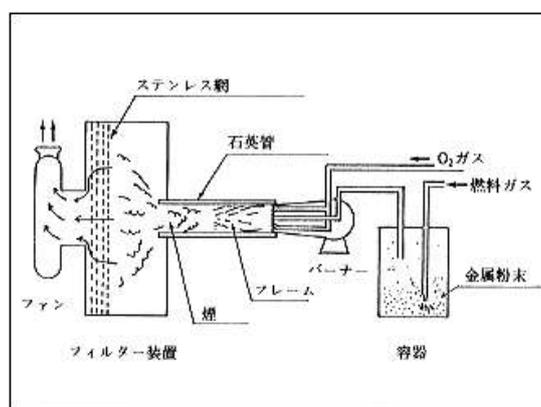


図 1 バーナー法による酸化物超微粒子の生成装置

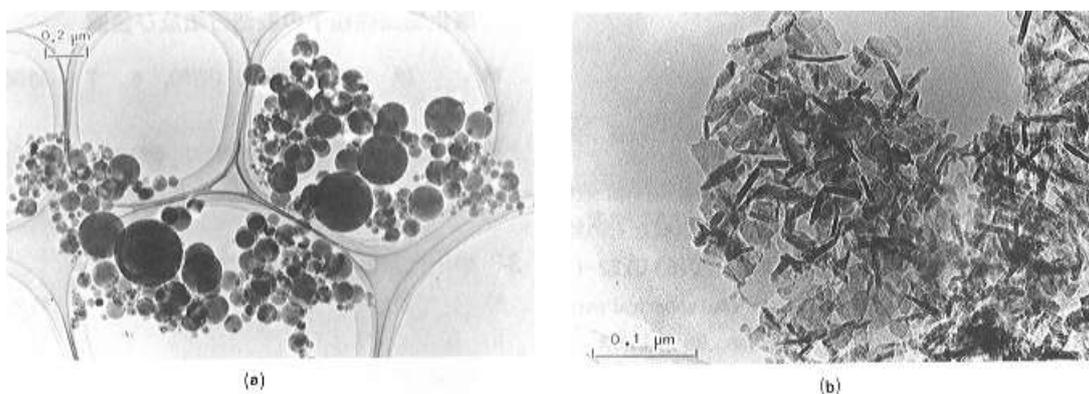


図 2 (a)バーナー法により生成した $\gamma-A_{2/3}O_3$ 超微粒子
(b)市販の $\gamma-A_{2/3}O_3$ 粒子 (例)

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 酸化物超微粒子を製造するための“バーナー法”を開発
- 2) 従来法に比し球状で高結晶性の酸化物超微粒子の製造が可能
- 3) 用途：高品質セラミック材料として機械部品、耐火材 IC 用フィラー、基板等、又、酸化物超微粒子は、センサー材料、触媒などに利用できる。

特許出願

- 1) 酸化物超微粒子の製造方法及び装置

特 願：昭 60-43737 (昭 60.3.7)(特開昭 61-205604)(昭 61.9.11)

出 願 人：新技術開発事業団、日本電装 (株)

請求の概要：基本的には、酸素を含む高温の炎中で金属粉体を燃焼させて酸化物超微粒子を生成させる方法で、キャリアガスの種類、バーナーや超微粒子捕集など装置構成の規定を含む。

- 2) 酸化物超微粒子の製造方法及び装置

特 願：昭 60-122716(昭 60.6.7)(特開昭 61-291406)(昭 61.12.22)

出 願 人：1) に同じ

請求の概要：金属を加熱溶解し、それを噴射ノズル等より噴霧化したものを、酸素などガスと混合して燃焼させることによってその金属の酸化物超微粒子を製する方法。

- 3) 酸化物超微粒子の製造方法及び装置

特 願：昭 60-185818(昭 60.8.26)(特開昭 62-46905)(昭 62.2.28)

出 願 人：1) に同じ。

請求の概要：No.1 がバーナーの炎中へ金属粉を供給するのに対し、本願は、不活性ガス又は酸素で金属粉末を気送し、酸素ガスの供給される室において、それを燃焼させ金属酸化物超微粒子を得る方法である。

報告書他

- 1) 平山司:林プロジェクト研究要旨集 P.22(1986年9月)新技術開発事業団
「酸化物セラミックス超微粒子の生成とその特性」
- 2) T.Hirayama:J.Am.Ceram.Soc., 70 [6] C122-124 (1987) 「High temperature characteristics of transition γ -Al₂O₃ powder with ultra-fine spherical particles.」
- 3) T.Hirayama:J.Ceram.Soc.Jap.,95 [2] 253~255 (1987) 「preparation of ultra fine spherical particles of γ -Al₂O₃ by burning of alumina powder」
- 4) 平山司他：窯業協会年会(1985年5月)「 γ -Al₂O₃超微粒子の高温特性」
- 5) 平山司:ibid(1986年5月)「金属粉末燃焼法による酸化物超微粉末の生成」

2. 超微粒子“コーティング”

超微粒子の炭素被膜によるコーティング

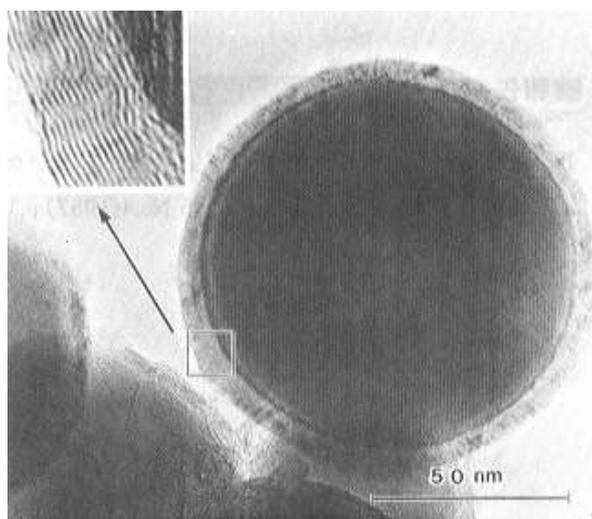
研究成果の概要

1) 製法

ガス中蒸発法によって超微粒子を作成しつつ、同装置内に反応性ガスを導入する。高温の超微粒子表面でガスが分解し、同ガスに基づく超薄膜が超微粒子の表面に形成される。

2) 炭素被膜のコーティング形成例

γ -アルミナ超微粒子を作成し、ベンゼン 10Torr とアルゴン 290Torr のガス中で 1000°C 30 分間処理する。いずれの粒子にも厚さ約 50 Å のグラファイト化した炭素被膜が形成される(写真)。TiO₂、SiO₂、Fe₂O₃、金属 Ni 等の超微粒子にも同様のグラファイトコーティングが可能。



写真：グラファイト被膜でコーティングされた γ -アルミナの超微粒子

3) 超微粒子コーティングの特徴

1. 超微粒子の表面活性を抑え、物性の変化、特性の劣化を防止できる。
2. 異種物質の表面被膜で、表面に新しい物性、機能性を付与したり、表面改質をすることができる。
3. 表面活性化反応により強固に付着した薄膜が形成される。

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 各種物質の超薄膜を有する超微粒子の製法

2) 用途

- ・磁性超微粒子の表面コーティングにより、磁性を持つトナー材、顔料、磁性流体などの製造

- ・炭素薄膜のカプセル化による薬剤担体
- ・絶縁粒子にグラファイトコーティングした導電性超微粒子
- ・機械的潤滑性を有する超微粒子
- ・その他多くの表面改質、機能性付与された超微粒子としての用途がある。

特許出願

1) 被膜を有する超微粒子の製造法

特 願：昭 61-165421(昭 61.7.14)特開昭 63-20032(昭 63.1.27)

出 願 人：新技術開発事業団、飯島澄男

請求の概要：反応性ガス、炭化水素ガスなどの中でガス中蒸発法により超微粒子を製り、その表面を炭素等でコーティングする方法。

2) 粉体または繊維状物質の表面処理法とその装置

特 願：昭 61-165422(昭 61.7.14)特開昭 63-20480(昭 63.1.28)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：粉体または、繊維状物質を反応性ガス、炭化水素ガスなどの中で加熱し、それらの表面に反応性ガスに基づく超薄膜を形成する方法とそのための装置。

報告書他

1) 新技術開発事業団 林プロジェクトシンポジウム要旨集(1986年9月)

2) 林主税:J.Vac.Soc.Technol A5 No.4(1987)p.1376"Ultrafine particle"

3. SiC 超微粒子の合成

アーク放電法による SiC 超微粒子の形成、バインダーなし SiC 焼結体の作成

研究成果の概要

1) SiC 超微粒子粉の作成

メタン 5torr を含む約 400torr のアルゴン中で、Si 電極間にアーク放電し、SiC 超微粒子を製造。得られた超微粒子は beta-SiC で、粒径は 50~200nm、平均粒径は約 100nm。なおこの超微粒子には微量の Si とアモルファス C が含まれる。

2) SiC 超微粒子の焼結

上記 SiC のみで径 3 mm 厚さ 3 mm の円板を成形、仮焼した後、約 1600Deg C、6GPa で圧縮焼結。焼結体の硬度は 3700 ビッカースを示し、バインダーなしでも超微粒子であれば SiC 焼結体を製れる。SiC 超微粒子より Si と C を除去した純粒子による傍熱高压焼結体を作成。硬度は 2700 であるが、強度を示す K_{ic} 値が 4.9 で、常圧焼結体の約 2 倍。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) SiC 超微粒子の高压焼結により硬度、強度の高い製品が得られる。
- 2) 焼結性の悪い化合物粒子をバインダーなしで焼結可能とする。
- 3) SiC 焼結品は、耐熱構造材、耐摩耗材、高温絶縁部品、セラミックス工具、セラミックスエンジン部材などに利用できる。

特許出願

- 1) SiC 超微粒子焼結体の製造法

特 願：昭 61-150091(S.61.6.26)

出 願 人：新技術開発事業団

報告書他

- 1) 高橋重敏:林プロジェクト研究要旨集 P.20(1986 年 9 月)新技術開発事業団
「SiC 超微粒子の作成と焼結」
- 2) 高橋重敏他:日本セラミックス協会学術論文誌 96(5)P603(1988)
「SiC 超微粒子の合成と高压焼結」

4. 超微粒子ビームによる発生

超微粒子ビームによる膜形成、生成超微粒子の電顕による直接観察

研究成果の概要

1) 製法

図1に示す発生装置で、全室を 10^{-6} torr程度に排気後、蒸発室は、He10torr圧に、ノズル室とビーム室は、夫々 10^{-1} torr及び 10^{-6} torrに排気する。この状態で材料を加熱し、超微粒子を発生させると、これが差圧によってビーム室に吹出し、わずかに拡がった超微粒子ビームが得られる。ノズル径と室間開孔径は、夫々1mm。

2) 銀の超微粒子ビームの発生

1例として以下の様な銀の超微粒子ビームが得られた。

- ・ビームの粒子密度 10^{11} 個/ $\text{Cm}^2\cdot\text{sec}$
- ・ビーム速度 200m/sec
- ・ビームは約10nm径のよく揃った粒子より構成される(写真)

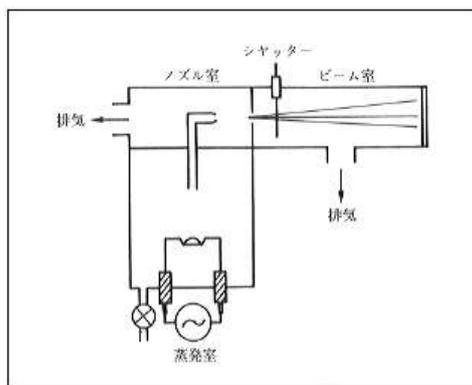


図1 微粒子線発生装置

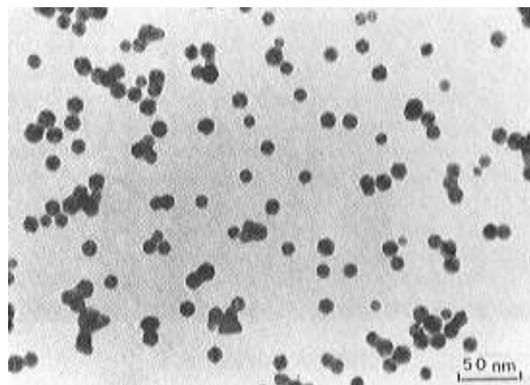


写真 ビーム中の銀超微粒子

3) 応用

1. 超微粒子ビームによる膜形成

他の方法に比べ次の特徴がある。即ち、(1)成膜速度が大、(2)膜質の制御が容易、例えばビームを加熱する事で緻密な膜が形成されるなど。

2. 発生超微粒子の直接観察

超微粒子ビームを電子顕微鏡の試料ステージに導入することで発生したままの粒子を観察出来る。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 簡単な構造で、低出力で超微粒子ビームを発生させる装置
- 2) 成膜速度大、膜質制御の容易な成膜法
- 3) 用途：導体膜、抵抗膜、誘電体膜、超電導膜等の形成、微小パターン膜の形成とそれらの各種エレクトロニクス素子、センサー等への利用。表面、触媒など物性研究への利用

特許出願

超微粒子ビームを用いた膜形成法及び装置

特 願：昭 60-122717(昭 60.6.7)特開昭 61-281866(昭 61.12.12)

出 願 人：新技術開発事業団、市橋鋭也、飯島澄男

請求の概要：ガス中蒸発法で生成した超微粒子を、圧力差によりノズルを通して真空容器内に吹出し、かく形成された超微粒子ビームを加熱し、その後基板に付着させて膜を形成させる方法。膜質の制御法、装置構成に関する規定等を含む。

報告書他

- 1) 市橋鋭也:林超微粒子プロジェクト研究要旨集 P.6(1986.9 月)
新技術開発事業団、「微粒子線の発生」
- 2) 飯島澄男、市橋鋭也:日本物理学会秋季講演会発表(1983 秋及び 1984 秋)
「微粒子線の実験 I、II、III」
- 3) T.Ichihashi:Jpn.J.App.Phys.25 1247~1251(1986)
“Generation of fine particle beam and their application”

5. 超微粒子の格子状配列

Au、KC リットル等超微粒子の格子状配列の作成、超高密度記録媒体

研究成果の概要

1) 製法

基板上に超微粒子を配列する方法として、電子線を用いて基板表面に優先的な吸着サイトを人工的に形成させ、そこに超微粒子を成長させる。

・蒸着基板の作成:シリコンウエハーを走査型電顕内に入れ、電子線を照射して図の様なパターンを形成する。走査電子線条件は、加速電圧 30KV、ビーム電流 10^{-11} A、ビーム径約 50Å である。

・超微粒子の格子状配列の作成:上記基板を真空蒸着装置に移し、基板上に超微粒子の原料となる物質を蒸着する。圧力 10^{-6} torr 膜厚約 30~50Å。材料の蒸着した基板を加熱すると 200~400Å の超微粒子の格子状配列が得られる。金の場合を写真に示す。KC リットルの場合、室温で蒸着するだけで格子状配列が得られる。

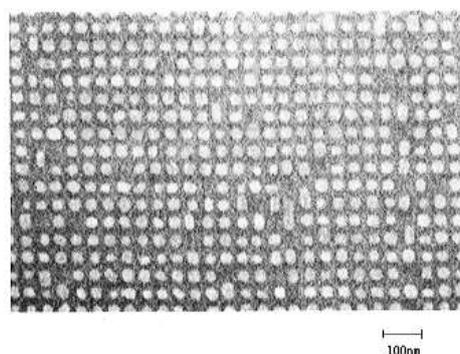
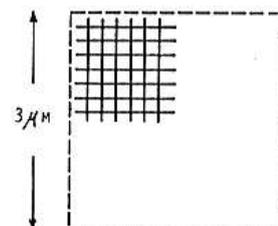


写真 配列した Au 超微粒子

2) 格子状配列の記録材としての利用

- ・粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を配列し、1つ1つに1ビットの記録をすれば、 10^{10} ビット/cm²以上の密度の記録が可能。
- ・記録は、電子線照射により超微粒子を消滅させることで可能。但し、実験したアルカリハライド超微粒子は消滅速度がおそく、実用のためには、電子線への応答の速い材料を探す必要がある。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 超微粒子の格子状配列の作成法及び極微細パターンの形成法
- 2) 粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を規則的に配列した高周波用素子・
- 3) 粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の電子線で蒸発可能な超微粒子を配列した高密度記録媒体

特許出願

1) 極微細パターンの形成法

特 願：昭 59-163881(昭 59.8.6)特開昭 61-41762(昭 61.2.28)

出 願 人：新技術開発事業団、富士写真フィルム（株）

請求の概要：基板上に電子線を照射し吸着サイトを形成させ、その上に別の物質を蒸着することにより超微細パターンを形成させることを主な特徴とする。

2) 高周波用素子

特 願：昭 59-226783(昭 59.10.30)特開昭 61-105880(昭 61.5.23)

出 願 人：1) と同じ。

請求の概要：基板上に直径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の金属微粒子を規則的に配列したことを特徴とする高周波用素子。

3) 情報記録作成方法

特 願：昭 60-278889(昭 60.12.13)特開昭 62-139154(昭 62.6.22)

出 願 人：1) に同じ

請求の概要：電子線によって消滅可能な物質の格子状配列に、電子線を照射し記録、再生を行う方法。

《外国出願》

1) Method of forming ultrafine patterns.

USP4713258(Dec.15.'87)EPC(英、西独、仏、オランダ)出願
国内出願昭 59-163881 に同じ。

2) Microwave device

米国出願(Oct.24.'85)EPC(英、西独、仏、オランダ)出願
国内出願昭 59-226783 に同じ

3) Method for recording and reproducing Information

米国出願(Dec.8.'86)EPC(英、西独、仏、オランダ)出願
国内出願昭 60-278889 に同じ

報告書他

- 1) 梅村鎮男他:林超微粒子プロジェクト研究要旨集(昭 61.9 月)新技術開発事業団,“超微粒子の格子状配列と応用”
- 2) 千葉玄弥他:“分子を探る技術”読売科学選書 9(1986)

6. 超微粒子の触媒作用

ガス中蒸発法による超微粒子触媒

研究成果の概要

ガス中蒸発法による超微粒子触媒は、次の様な特長を有す。

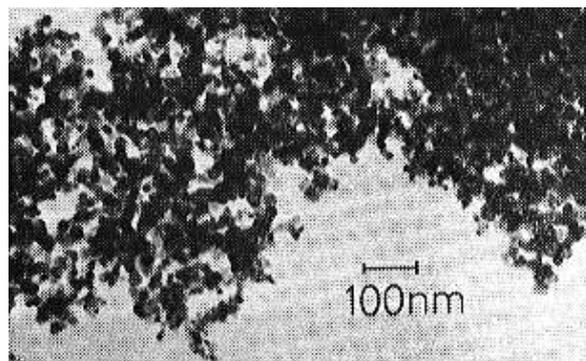
1. 大きい表面積を持ち、反応速度を大きくしうる。
2. 粒子内に細孔がないため反応の制御が正確に出来る。
3. ガス中蒸発法で製造された超微粒子は不純物を殆んど含まない。
4. 複合成分または広汎な組成範囲の触媒を容易に製れる。

以下に超微粒子触媒の 2~3 の試験例を紹介する。

1) Ni 触媒による 1, 3-シクロオクタジエンの水素化

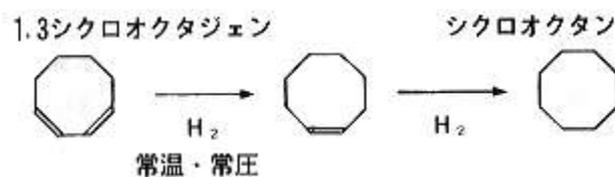
1. Ni 触媒の作成

- ・ガス中蒸発法で Ni 超微粒子を作成
- ・流動層により H₂ 中で加熱し、表面酸化層を除去、活性化(写真)



写真：180°C30 秒間水素中で処理した Ni 超微粒子触媒

2. 触媒反応試験



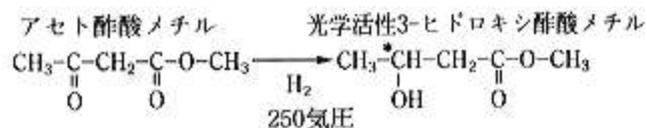
- ・従来の Raney Ni 触媒に比べ、反応速度が 2 ~ 5 倍、シクロオクテン生成選択性が 5 ~ 10 倍向上した。

2) Ni 触媒によるアセト酢酸メチルのエナンチオ面区別水素化

1. Ni 触媒の作成

- ・ガス中蒸発法で製った Ni 超微粒子を水素中で還元処理

- ・水溶液中処理で酒石酸を金属表面に固定化



2. 触媒反応試験

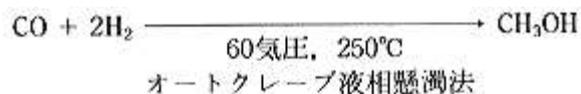
- ・従来の Raney Ni の表面修飾した触媒に比べ反応速度が1桁向上した。

3) Cu-ZnO 複合触媒によるメタノール合成

1. 触媒の作成

- ・Cu と Zn よりガス中蒸発により複合金属超微粒子を製る。
- ・これを徐酸化し Cu-ZnO 超微粒子とする。

2. 触媒反応試験



- ・共沈法で製った Cu-ZnO 触媒と比較して同等以上のメタノール合成選択性を示した。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 各種超微粒子触媒の製法
- 2) 水素添加反応、光学活性体の高収率化、メタノール合成など多くの分野で利用できる。

特許出願

1) 金属超微粒子の還元方法

特 願：昭 57-208500(昭 57.11.30) 特開昭 59-116302(昭 59.7.5)

出 願 人：新技術開発事業団、三井東圧化学（株）

請求の概要：1次粒径 0.1μm 以下の表面酸化された金属超微粒子を水素含有ガスで流動化昇温還元する方法。

2) 共役ジエンのモノエンへの選択的水素化反応方法

特 願：昭 57-208499(昭 57.11.30) 特開昭 59-101429(昭 59.6.12)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：表記反応において、1次粒子平均粒径が 0.1μm 以下の還元 Ni 金属超微粒子を液相懸濁状態にして触媒として用いる方法。

3) beta-ケト酸エステルの不斉水素化方法

特 願：昭 58-144451(昭 58.8.9) 特開昭 60-36442(昭 60.2.25)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：標記反応において、光学活性酒石酸で修飾した 0.1 μ m 以下の還元 Ni 金属超微粒子を液相懸濁状態で触媒として使用する方法。

報告書他

- 1) 林豊治:林プロジェクト研究要旨集 P33(1986 年 9 月)新技術開発事業団
「ガス中蒸発法超微粒子の触媒作用」
- 2) 林豊治他:日本化学会誌(昭 59.6 月)「ニッケル金属超微粒子の触媒的作用-1」
- 3) 林豊治:日本化学会年会(昭 59.4.2)「ニッケル金属超微粒子を用いる水素化反応」
- 4) 林豊治:触媒学会誌 27 473 (1985)「ガス中蒸発法超微粒子一生成法、特徴、触媒作用」
- 5) 林豊治:表面科学会誌 8 358 (1987)r ガス中蒸発法超微粒子の触媒的応用」

7. 生体内微粒子とその応用

生物と超微粒子との相互作用、超微粒子を用いた細胞活性の測定

研究成果の概要

細胞の超微粒子食作用を利用し、細胞の活性度の測定、生体の長期間の生化学的変化の追跡等を可能とする手法を確立した。この手法は今後多方面の応用が可能と考えられるが、その例を紹介する。

1) 細胞による超微粒子の食作用(図 1)

1. 肺泡マクロファージ細胞に磁性超微粒子を与えると、食作用でそれらを細胞内に取り込み、微粒子は安定に細胞内に滞留する。
2. 1000 ガウスの直流磁界を数秒間印加することで超微粒子を磁化出来る。

2) 細胞活性の測定(図 2、図 3)

1. フラックスゲート型磁束計を用い細胞中超微粒子の磁気の変化を測定(図 2)
2. 細胞の活性度によって、磁界の緩和速度が異なる(図 3)。即ち温度が高いほど細胞活性が大で磁界の緩和速度も大である。又細胞内のエネルギー物質である ATP を少なくすると、磁界の緩和速度がおそくなり、細胞の活性が低下することがわかる。

3) その他の応用例

有機ポリマーをコートした磁性超微粒子による細胞内分子の分離

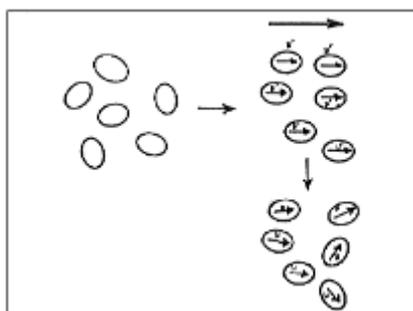


図 1 磁化及び緩和

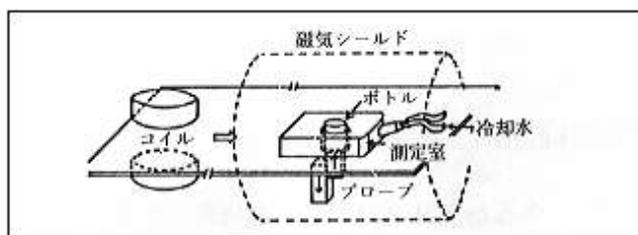


図 2 測定装置

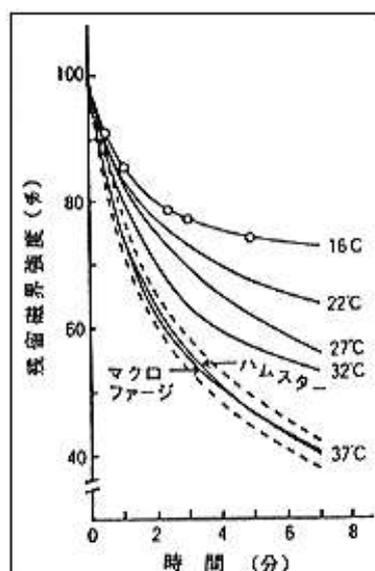


図 3 温度と緩和速度の関係

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 生体細胞の無侵襲的活性測定法
- 2) 微生物、細胞などに磁性超微粒子を含有させ、外部磁界をかけることで、特定微生物や細胞の分離、選別及び特定場所への制御などが出来る。
- 3) 医薬品キャリアー、蛋白質などのセンサー、生体内深部機能診断などへの利用。

特許出願

- 1) 微生物等の流れ制御装置

特 許：1404929,特願昭 57-61756(昭 57.4.15)

出 願 人：新技術開発事業団,真空冶金（株）

請求の概要：微生物等が流れる流路の 1 部に電場又は磁場の作用を受ける鎖状超微粒子群を配置し、それらを流れを妨害する方向に配列させて微生物等の流れを制御する装置。磁性超微粒子を有する細胞の分離などに利用する。

- 2) 微小物の選別方法

特 許：1404928, 特願昭 57-61755(昭 57.4.15)

出 願 人：1) と同じ。

- 3) 微小物の攪拌分離方法

特 許：1413205,特願昭 57-77921(昭 57.5.10)

出 願 人：新技術開発事業団、林主税

請求の概要：2)、3)とも磁性超微粒子を有する微生物等と磁化された鎖状磁性超微粒子とを混合し、又は攪拌反応させ、前記微生物等をその他微生物等より分離する方法。

報告書他

- 1) 宮本宏他:林プロジェクト研究要旨集 P.61~82(1986年9月)新技術開発事業団
 - 2) 豊玉英樹他:10th Yamada Conf.on cell movility II,Sept.(1984)
"Magnetometric measurement of cell movility"
 - 3) 根本 幾他:第 24 回日本 ME 学会 7.4.(1985)"肺胞マクロファージの食作用のシミュレーション"
 - 4) 豊玉英樹:コロイド界面化学討論会 10.18(1986)"磁性超微粒子による細胞活性の検出"
 - 5) 宮本宏:日本応用磁気学会第 47 回研究会 9.18(1986)"磁性超微粒子の生物的应用"
 - 6) 宮本宏,日本生物物理学会 10.21.(1986)"Fura-21 による細胞内 Ca²⁺の画像化"
- その他多数の報告あり

8. ガス中蒸発法による有機化合物超微粒子の製造

研究成果の概要

1) 製法

金属などで一般に使用されているガス中蒸発法を有機物に適用し、有機化合物の超微粒子化を試みた。装置を図1に示す。真空排気後 10^{-2} ~ 10^2 torr 程度の不活性ガスを導入し、試料を加熱して蒸発させる。蒸発した有機化合物は煙状の超微粒子となり、冷却板に凝集し回収される。

2) 性状及び特長

- ・ 次の様な有機化合物の超微粒子を製造した。
アントラセン、ピレン、フタロシアニン、カルバズール、フェロセン、酢酸コルチゾン、クロラムフェニコール、Beta- γ -カロチン、ポリ塩化ビニール、PVA、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンテレフタレート他
- ・ 粒子径は不活性ガス圧力によってコントロールしうる(図2)。
- ・ バルク状では疎水性のものでも超微粒子にすると容易に水に分散するようになった。
- ・ シャープな分子量分布の超微粒子が得られた。

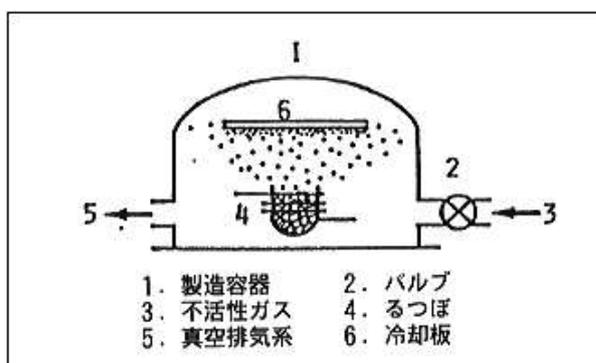


図1 生成装置の概略

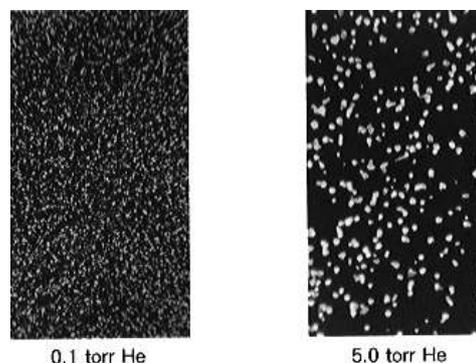


図2 ビレン超微粒子の粒径とガス圧

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 多くの有機化合物に適用できる。
 - 2) 極めて高純度な数 100Å オーダの粒径の超微粒子を製ることができる。
 - 3) 表面親水性の大幅な向上など特殊な性質が類在化するため、多くの利用面が考えられる。
 - 4) 分子量分布の制御が出来る。
 - 5) 用途;医薬品、化粧品、顔料、食品添加物、エレクトロニクス材料などに利用出来る。
- 注) 新技術開発事業団のハイテクコンソーシアム制度において応用展開の可能性を検討。

特許出願

1) 有機化合物超微粒子の製造方法

特 願：昭 60-155375(昭 60.7.15)

出 願 人：新技術開発事業団、豊玉英樹

請求の概要：真空容器内で固体有機化合物を加熱蒸発させ、これを冷却された回収手段上に凝結させて超微粒子を製する方法。真空容器内に Ar 又は He を導入し、その圧力を調節して超微粒子の粒径を調節すること。

2) 有機化合物超微粒子の製造方法

特 願：昭 61-166533(昭 61.7.15)特開昭 62-106833(昭 62.5.18)

出 願 人：新技術開発事業団、スタンレー電気（株）

請求の概要：1) に加うるに有機化合物、医薬品の化合物名の規定。

3) 有機物微粒子の製造法

特 願：昭 61-183964(昭 61.8.5)特開昭 63-39631(昭 63.2.20)

出 願 人：新技術開発事業団、三井東圧化学（株）

請求の概要：冷却基板に有機物を蒸着させ、同時に気体又は液体の媒体も固化付着させ、次で媒体を加熱し有機超微粒子を回収する方法。

《外国出願》

Process for preparing ultrafine particles of organic compounds.

米国出願(5.22.'86)

EPC(英、仏、西独、オランダ、スイス)出願中

国内出願 昭 60-155375 と同じ

報告書他

1) 豊玉英樹:林プロジェクト研究要旨集 P.83(1986年9月)新技術開発事業団,「有機化合物超微粒子の生成」

2) 豊玉英樹:ファルマシア 23 No.9(1987)「超微粒子の生物・化学的応用」

3) 〃:第35回高分子学会(1986年5月)「ガス中蒸発法による高分子、超微粒子の生成」

4) 〃:日本生物物理学会年会(1986年10月)「有機物超微粒子の生成と物性」

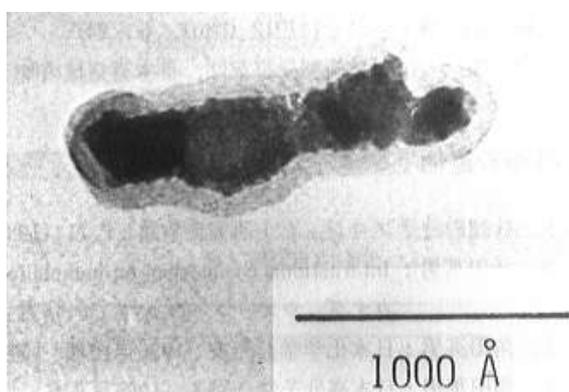
その他多くの発表あり

9. マイクロカプセル化超微粒子(UFP)の製造

UFP の表面改質による機能付与、UFP のバイオテクノロジーでの利用

研究成果の概要

- 1) 製法: ガス中蒸発法による磁性 UFP を作成 (ほぼ 30nmphi 500nm 長さの鎖状 UFP を使用)
1. Fe-UFP の表面に存在する水酸基とビニルトリメトキシシラン(VTS)の縮合反応で表面にビニール基を導入。
2. N₂ 中 60~70Deg C で SDS など界面活性剤とビニールモノマーを加え,表面を被覆しマイクロカプセル化する。
3. カプセル膜厚は 5~20nm の間で変えることが出来る。マイクロカプセル化鉄超微粒子の例を写真に示す。



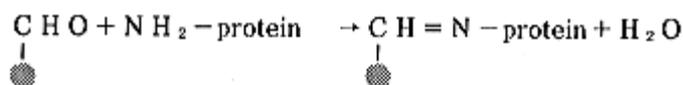
写真：マイクロカプセル鉄超微粒子

2) マイクロカプセル化 Fe-UFP の利用例

(1) マイクロカプセル化の良否の判定はゼータ電位の測定で可能

(2) 蛋白質や酵素の固定化担体としての活用例

- ・ カプセル膜上にアルデヒド基をつけて蛋白質と結合させることが出来る。



- ・ 酵素の固定例

グルコースオキシダーゼ(GOD)を結合し、その活性を測定した。UFP カプセル 1g 当たり約 200 mgの GOD が固定化され、従来の担体に固定化した場合よりも約 30 倍の高活性値が得られた。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 超微粒子マイクロカプセルの作成方法
- 2) バイオテクノロジー分野での蛋白質、酵素などの固定化担体としての利用
- 3) マイクロカプセル化した磁性超微粒子の利用

特許出願

1) マイクロカプセル化磁性体超微粒子

特 願：昭 60-223133(昭 60.10.7) 特開昭 62-83034(昭 62. 4.16)

出 願 人：新技術開発事業団、日本真空技術（株）

請求の概要：磁性体超微粒子の芯材、カプリング層、高分子被膜層より成るマイクロカプセル化磁性体超微粒子。磁性体超微粒子の材料の規定

2) 生体成分を担持したマイクロカプセル化磁性体超微粒子

特 願：昭 61-147912(昭 61.6.24)

出 願 人：新技術開発事業団、日本真空技術（株）

報告書他

1) 林超微粒子プロジェクト研究要旨集：P.71(1986 年 9 月)(新技術開発事業団)

2) 角田英男：Intenational Symposium on immobilized enzymes and Cells(1986)

カナダ、ウオータール大学での発表「磁性超微粒子のマイクロカプセル化と酵素の固定化」

3) 角田英男：日本化学学会発表(1986 年 10 月)「磁性超微粒子のマイクロカプセル化とその生物学的応用」

4) 角田英男：日本高分子学会発表(1986 年 5 月)「磁性体超微粒子のマイクロカプセル化」

5) 角田英男：SRI Newsletter(1986 年 3 月)

10. 超微粒子蛍光体を用いたエレクトロルミネッセンス素子

超微粒子蛍光体の開発,エレクトロルミネッセンス素子の試作

研究成果の概要

1) 製法

- ・ ZnS 粉末(発光母材)と Mn 粉末(発光中心)を適当な割合で混合したものを原料とし、ガス中蒸発法により超微粒子を作製
- ・ 流動層型電気炉で上記超微粒子の熱処理と表面酸化処理を行ない、新しい発光機構を導入した EL 用蛍光体を作製。
- ・ 本蛍光体を有機バインダー中に分散させ、図 1 の様な構造の試験用 EL 素子を作製。

2) 蛍光体の特性

- ・ 図 2 の様に酸化処理をほどこした超微粒子(ZnS/ZnO)に電界発光スペクトルが得られた。

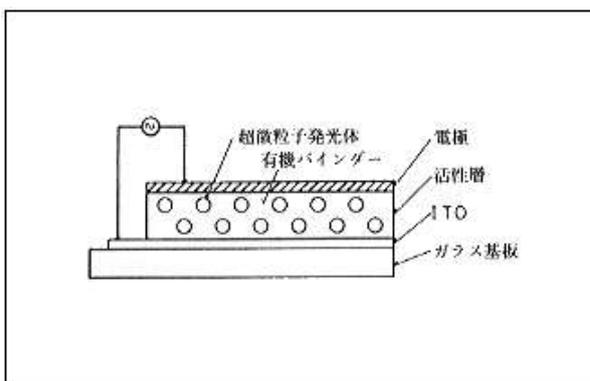


図 1 測定用 EL 素子

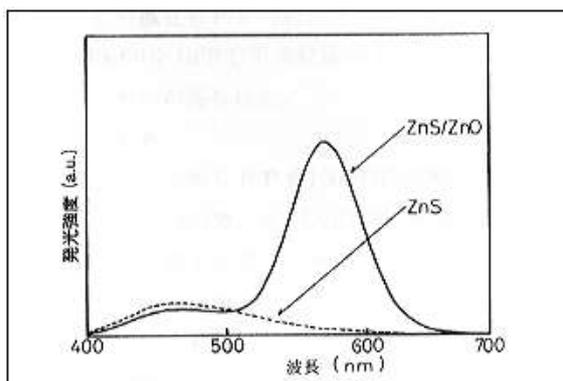


図 2 電界発光スペクトル

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 従来にない超微粒子サイズのエレクトロルミネッセンス用蛍光体
- 2) 上記蛍光体を用いた低電圧駆動可能な高輝度エレクトロルミネッセンス表示装置

特許出願

- 1) 超微粒子蛍光体

特 願：昭 61-210473(昭 61.9.5)

出 願 人：新技術開発事業団、スタンレー電気（株）

《外国出願》

1) Ultrafine grain fluorescent body

米国出願(Sept.5 '86) EPC(英、仏、西独、オランダ)及びフィンランド出願
国内出願 昭 61-210473 に同じ。

報告書他

- 1) 塚田桂:林プロジェクト研究要旨集 P.57(1986年9月) 新技術開発事業団
「超微粒子の発光素子への応用」

11. ガス中蒸発法による各種超微粒子(UFP)の製造

孤立から連鎖状までの超微粒子の製造、複合金属・有機化合物など各種超微粒子の製造。

研究成果の概要

1) 製法

1. 基本となるガス中蒸発法は、金属等を不活性ガス中で蒸発させ、粒径 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ の範囲で粒度並びに組成を整えた UFP を製する方法である。

2. 孤立超微粒子

図 1 に示す様に、孤立状で生成した UFP が凝集を起す前に、導入されたパイプで捕集される。

3. 連鎖状超微粒子

図 2 に示す様に、生成した UFP が直流磁場のかけられた上昇パイプ中を輸送される間に、お互いに衝突し連鎖状体を形成する。

4. 複合超微粒子(蒸気圧が大きく異なる 2 元又は多元系からなる)

図 2 の装置により、例えば Cu-Zn 複合 UFP を製する場合は、溶解した Cu 蒸発源に、別に設けた Zn 棒供給装置より Zn を徐々に供給し、溶解させる。Cu 粒子が Zn 層で覆われた複合 UFP が生成する。

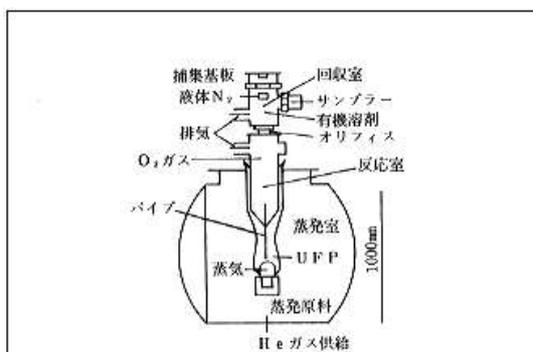


図 1 孤立超微粒子生成装置

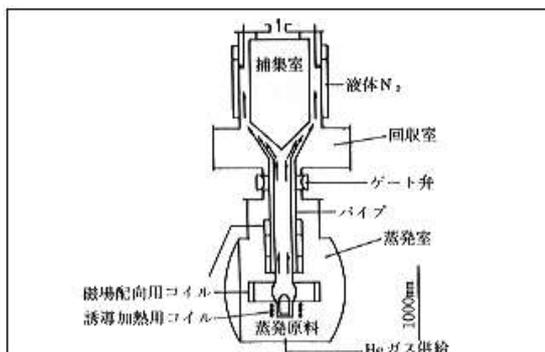


図 2 連鎖状超微粒子生成装置

2) 各種超微粒子の製造例とその特長

上述の方法で色々の UFP が製られるが、以下に、いくつかの例を示した。

1. 孤立超微粒子の粒径制御

蒸発源温度、急冷ガス圧力、捕集位置などを変えることで孤立 UFP の粒径を制御することが出来る。Fe や Ni-UFP で平均粒径 30Å から 300Å などの範囲のものが得られた。

2. γ 鉄 UFP

製造した α 相鉄 UFP を 1000°C に加熱し、 γ 相とした後に、急冷捕集、 γ 相の固定化状況を調べた。約 10% が γ 相であることがわかった。常温では得られない相の物質を UFP を利用して製れる可能性が確かめられた。

3. 孤立超微粒子のイオン化加速

孤立 UFP が反応室を飛行中に、ガスのグロー放電中を通すことによりイオン化することが出来る。この粒子を 50KV までの静電界により加速することにより、成膜、粒子の打ち込み、表面研磨等に利用出来る。

4. 連鎖状超微粒子

連鎖状強磁性 UFP は磁氣的異方性を有している。これらは磁気記録材、永久磁石材等の応用ができる。

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 孤立,連鎖状等の UFP を製する方法及び装置
- 2) UFP の表面に、他の金属、酸化物、有機物等を被覆した機能性 UFP の製造法
- 3) 磁気異方性を有する連鎖状 UFP

特許出願

ガス中蒸発法による UFP の製法は公知であるが、装置及び製法の改善、工夫により各種 UFP の製法が開発された。基本特許 3 件と UFP の製造に関連したもの 2 件がある。

1) 孤立超微粒子の生成法並に生成装置

特 許：第 1413242(昭 62.11.27) 特願昭 58-186967(昭 58.10.7)

出 願 人：新技術開発事業団、真空冶金（株）

請求の概要：ガス中蒸発法で生成した UFP を個々の粒子が孤立した状態で、真空中へノズルを介して引込む方法。その時に酸化被膜などの形成を行う方法と装置

2) 孤立又は短チェーン状超微粒子の製造法並に製造装置

特 願：昭 61-112790(昭 61.5.19) 特開昭 62-269743(昭 62.11.24)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：UFP の生成室から真空室に引込む時に、多数管を配置し孤立 UFP を製る事と多数管の外周に磁化装置を設けて短チェーン状 UFP を製る方法と装置

3) ガス中蒸発法による合金超微粒子生成法並に装置

特 許：第 1392293(昭 62.7.23) 特願昭 59-005514(昭 59.1.18)

出 願 人：新技術開発事業団、小田正明、淵田英嗣

請求の概要：最も蒸気圧の低い金属の溶湯を用意し、これに残る 1 種又は 2 種以上の金属を棒状又はペレット状で連続供給し、複合 UFP を製る方法。

以下、次の 2 件の関連出願がある。

1. 金属超微粒子捕集装置 特願昭 57-70330(昭 57.4.28)

2. 超微粒子製造方法及び製造装置 特願昭 59-161268(昭 59.7.31)

報告書他

- 1) 小田正明:林プロジェクト研究要旨集 P.85(1986 年 9 月)新技術開発事業団
「ガス中蒸発法による超微粒子の作製と応用」
- 2) 賀集誠一郎:ニューセラミック粉体ハンドブック(昭和 58 年)「金属超微粒子の製造」
- 3) 賀集誠一郎:'85 化学プラント技術会議セミナー(化学工学協会 昭和 60 年)
「超微粒子の生成と応用」
- 4) 小田正明他:第 7 回真空冶金国際会議発表(昭 57 年 11 月)
“Properties and application of ultra fine powders”
- 5) 三枝紀雄他:日本物理学会発表(昭 60 年 10 月)「単分散超微粒子のキャラクタリゼーション」

他多数あり。

12. 超微粒子のガスデポジション法

超微粒子による膜、圧粉体の形成、超微粒子のガス搬送スプレー、超微粒子によるレジスト膜の除去

研究成果の概要

1) 製法

図1に示す様に、ガス中蒸発法により生成されたUFPをエアロゾル状にして搬送し、ノズルより基板上に高速噴射させて、超微粒子膜やその圧粉体を形成する。又、異なる2種類以上のUFPをガス搬送中に混合し、ノズルより噴射させて、均一混合超微粒子膜を形成する。

2) ガスデポジション膜の応用例

1. 導体膜: H_2 ふんみ気中で導体膜を形成すると、バルクと同一レベルの比抵抗値が常温で得られる。
2. 抵抗膜: $Ru_2O_3+SiO_2$ 系で図2に示す様に、広範な比抵抗値を持つ混合膜の形成が可能。
3. 混合膜: $Ag+Fe$ 、 $Pb+Zn$ 、 $TiN+Ni$ 等の通常の溶解法では作るのが困難な金属同志等の混合膜の形成も可能。

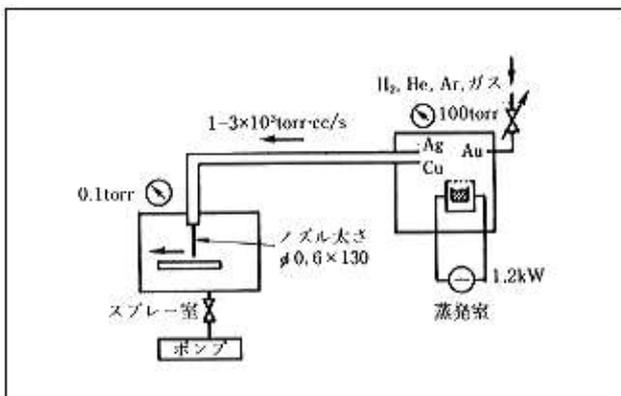


図1 ガス・デポジション装置概略

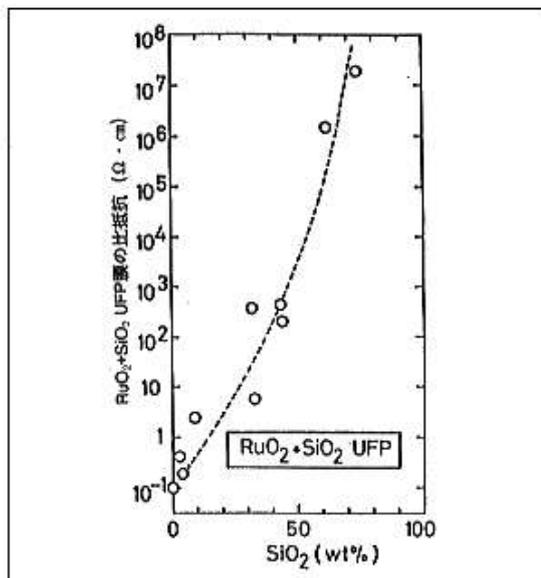


図2 RuO_2+SiO_2 混合膜の SiO_2 粒子の混合割合に対する比抵抗値

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 他の方法では形成出来ない複合膜の形成、優れた性状の膜の形成が出来る。
- 2) 以下の様な膜形成が可能である。
 - ・導体膜、抵抗膜、誘電体膜、高温超電導膜
 - ・発光素子・2種以上の金属等材料の複合膜
 - ・接合ロー材としての利用

特許出願

ガスデポジション膜の形成に関する 3 件の基本的な出願とそれを応用して各種の膜を形成する方法に関する 10 件の出願がある。

1) 超微粒子の膜形成法

特 願：昭 57-189193(昭 57.10.29) 特開昭 59-80361(昭 59.5.9)

出 願 人：新技術開発事業団、真空冶金（株）

請求の概要：微小孔ノズルにより UFP を含むキャリアーガスをベース面に吹付けて、ベース面に適当な厚さ、形状の膜を形成させる方法

2) 超微粒子膜の形成方法並に装置

特 願：昭 58-211695(昭 58.11.12) 特開昭 60-106964(昭 60.6.12)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：1) と同じ方法であるが、一体化した装置に関するもの

3) 超微粒子の混合法並に装置

特 願：昭 60-47462(昭 60.3.12) 特開昭 61-209032(昭 61.9.17)

出 願 人：1) と同じ

請求の概要：2 種以上の UFP を混合し、常に一定の混合割合の膜を製する方法と装置。

以下に 10 件の関連出願がある。

4) 超微粒子塗膜の形成法 特願昭 59-34431(昭 59.2.27)

5) 超微粒子スプレー膜の形成法 特願昭 59-31427(昭 59.2.23)

6) 金属被膜物の製造法 特願昭 57-220174(昭 57.12.17)

7) 加熱ガスによる超微粒子膜形成法並に装置 特願昭 58-211694(昭 58.11.12)

8) 固体超微粒子粉体分散材の製造法 特願昭 58-96909(昭 58.6.2)

9) セラミック超微粒子焼成膜の形成法 特願昭 59-36187(昭 59.2.29)

10) 貴金属による微細な焼成パターン膜の形成法 特願昭 59-31426(昭 59.2.23)

11) 圧粉体の製法並にその製造装置 特願昭 59-210366(昭 59.10.9)

12) 超微粒子スプレー装置 特願昭 60-3162(昭 60.1.4)

13) フォトレジスト膜等の被膜の除去法 特願昭 58-150952(昭 58.8.20)

《外国出願》

1) Process and apparatus for manufacturing a pressed powder body.

USP 4,683,118(7.28'87),EPC(英、西独、仏、スウェーデン、スイス)出願中国内出願 11)に同じ (特願昭 59-210366)

2) Process for removing covering film and apparatus thereof.

USP 4,631,250(12.23.'87)

国内出願 13)に同じ (特願昭 58-150952)

3) Ultrafine particle spraying apparatus.

USP 4,657,187(4.14,'87),EPC(英、仏、西独)出願中

国内出願 12)に同じ(昭 60-3162)

報告書他

- 1) 瀧田英嗣:林プロジェクト研究要旨集 P.97 (1986 年 9 月) 新技術開発事業団 「ガス・デ
ポジッション法による超微粒子膜の形成とその特性
- 2) 小島直人:同上 P.103 「ガス・デポジッション法による軟磁性膜の形成」
- 3) 賀集誠一郎他:粉体粉末冶金協会秋季発表会 (1984 年 11 月)“スプレー法による超微粒
子圧膜の形成とその特性”
- 4) 賀集誠一郎:機能性複合材料(CMC 社) (1986 年 4 月) “超微粒子”
その他多数の発表有り

13. 2種超微粒子による複合薄膜

CO/PET ポリマー複合薄膜,二成分系複合磁気記録媒体

研究成果の概要

製法

- ・ 図 1 の様な真空蒸発装置により Co 金属と PET(ポリエチレンテレフタレート)ポリマーの両者を同時に基板に蒸着させ複合薄膜を作成。
- ・ Co とポリマーの基板への入射蒸着角度の調節で薄膜の性状を制御出来る。

性質

- ・ 複合膜の構造は、写真の様に、Co 超微粒子を含むポリマーのカラムより構成される。
- ・ ポリマーを例えば 80° の高入射角で蒸着させると、膜面の法線方向に強い磁気異方性をもつ垂直磁化膜を製ることが出来る。
- ・ この場合の垂直磁気異方性エネルギーは $K_u \sim 10^6 \text{erg/cc}$ 、抗磁力は $H_c \sim 10000 \text{e}$ であった。

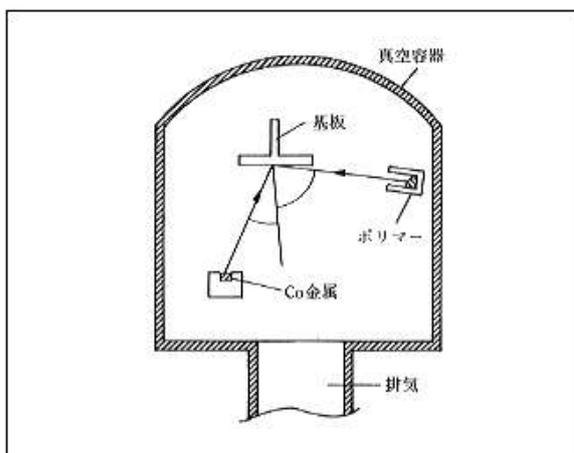
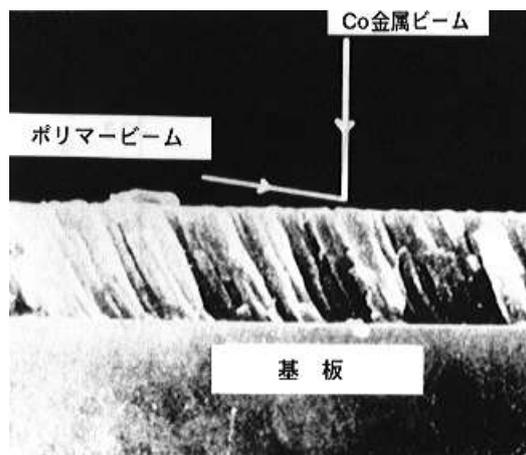


図 1 複合薄膜作成真空蒸発装置



写真(1) Co/Polymer 複合膜の
平行断面 SEM 像(XOZ 面)

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 金属/ポリマー複合膜の作成方法
- 2) 金属超微粒子を含む優れた機械的耐久性、化学的耐食性を有する薄膜
- 3) 化学的耐食性、機械的耐久性に優れた Co/PET ポリマー複合薄膜より成る高密度磁気記録媒体

特許出願

1) 磁気記録媒体の製法

特 願：昭 60-019282(昭 60.2.5) 特開昭 61-178731(昭 61.8.11)

出 願 人：新技術開発事業団、ソニー（株）

請求の概要：強磁性体及び有機ポリマー入射ビームの入射角範囲の規定。

《外国出願》

1. Method of manufacturing a magnetic recording medium

USP 4, 671, 971(June 9, '87)EPC(英、西独、仏、オランダ)出願

国内出願昭 60-19282 に同じ。

報告書他

1) 岩崎和春:林プロジェクト研究要旨集 P.45(1986年9月)新技術開発事業団

「Co/Polymer 複合膜の磁気特性と膜構造」

2) 岩崎和春、牧野好美:物理学会磁性分科会報告(1985年4.1)

「Co/Polymer 複合膜の磁気特性と膜構造」

14. 超微粒子による超格子薄膜の作成

Au/Ge 積層膜の超電導

研究成果の概要

1) 製法(Au/Ge の場合)

・装置

2 基の E.B.ガンを用いた。真空度は 1×10^{-10} torr、膜の成長状況は、水晶式膜厚モニター及び、RHEED により測定

・基板

NaCl(100)面の真空へき開面を、液体 He 温度から約 600°C迄調節可能なゴニオメーター付基板ホルダーに Ga で糊づけしたもの。

・試料作成

基板温度:液体窒素温度

蒸着レート: Au、Ge とともに $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$

蒸着膜: 第 1 層と最後の層が Au で、その間 Au(10 \AA)/Ge(13 \AA)の繰り返しの多層膜。1 \AA の精度で膜厚制御される。

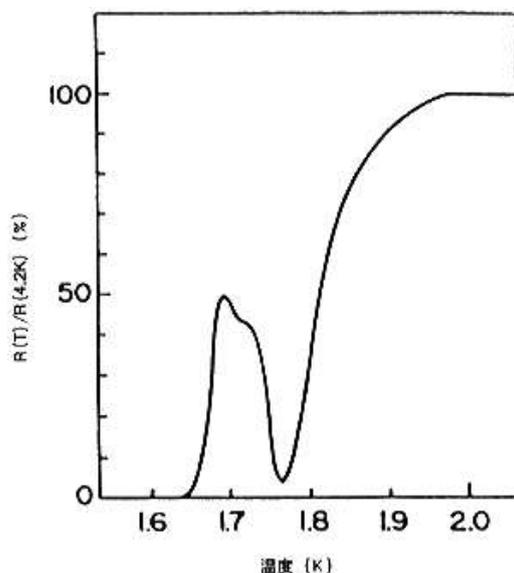
2) Au/Ge 膜の超電導特性

図に示す様に特異な抵抗現象推移が見られる。

約 1.6K で抵抗ゼロとなり超電導状態への転移が完了する。

Au/Ge 積層膜は室温に放置するとその超電導特性が劣化する。

図: "抵抗異常"により R-T 曲線における tricritical transition $R(T)$ は $R(4.2\text{K})$ で規格してある。



成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 特異な電流-電圧特性を有し、しかもそれらが温度、磁場、光、電波等の物理的パラメーターで変化する超格子薄膜
- 2) ジョセフソン素子、負性抵抗素子などによって、センサー、電力供給源、記憶素子、スイッチング素子などエレクトロデバイスに利用しうる。

特許出願

1) 超電導格子膜を用いたエレクトロデバイス

特 願：昭 59-259982(昭 59..12.11) 特開昭 61-139080(昭 61.6.26)

出 願 人：新技術開発事業団

請求の概要：超電導体と常電導体を少なくとも 2 対積層した超格子構造を有する超電導多層膜及びこれらを利用したエレクトロデバイス

報告書他

1) 秋浜良三:林超微粒子プロジェクト研究要旨集 P.39(1986 年 9 月)新技術開発事業団
“Au/Ge 積層膜の超電導”

2) 秋浜良三:固体物理(昭 60.6 月)“Au/Ge 積層膜の超電導”

3) 〃 :日本物理学会発表(昭 61.3.30)“Au/Ge 超格子膜のラマン散乱”

その他多数の発表あり