

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5139386号
(P5139386)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.	F I
B 2 2 F 9/02 (2006.01)	B 2 2 F 9/02 A
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 A
B 2 2 F 9/10 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 R
C O 1 B 17/20 (2006.01)	B 2 2 F 9/10
C O 1 B 21/064 (2006.01)	C O 1 B 17/20

請求項の数 4 (全 58 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-201454 (P2009-201454)	(73) 特許権者	504034585
(22) 出願日	平成21年9月1日(2009.9.1)		有限会社 ナブラ
(62) 分割の表示	特願2009-105947 (P2009-105947) の分割		東京都葛飾区東立石二丁目19番9号
原出願日	平成18年8月1日(2006.8.1)	(74) 代理人	100081606
(65) 公開番号	特開2010-47839 (P2010-47839A)		弁理士 阿部 美次郎
(43) 公開日	平成22年3月4日(2010.3.4)	(72) 発明者	関根 重信
審査請求日	平成21年9月30日(2009.9.30)		東京都葛飾区東立石二丁目19番9号
審判番号	不服2010-27721 (P2010-27721/J1)	(72) 発明者	関根 由莉奈
審判請求日	平成22年12月7日(2010.12.7)		東京都葛飾区東立石二丁目19番9号
早期審査対象出願		合議体	
		審判長	山田 靖
		審判官	佐藤 陽一
		審判官	小川 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンポジット構造を有するナノ球状粒子、粉末、及び、その製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

B i、及び、S nを主成分とする粒子径1 μ m未満のナノ粒子であって、結晶とアモルファスによるナノコンポジット構造を構成する、ナノ粒子。

【請求項2】

請求項1に記載されたナノ粒子であって、G a、又は、I nの少なくとも一種を含むナノ粒子。

【請求項3】

請求項1又は2に記載されたナノ粒子であって、微細配線、又は、貫通電極に用いられる、ナノ粒子。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれかに記載されたナノ粒子を含む紛体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンポジット構造を有する微小球状粒子、及び、その製造方法に関するもので、真球度が約20%以下、粒径1 μ m未満のナノコンポジット構造を有するナノ球状粒子、粉末及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

各種の金属、金属酸化物、金属窒化物、金属珪化物、又は、これらの混合物などの粉末粒子は、磁石、触媒、電極材、電池材、保冷材、耐火材、焼結金属などの様々な分野において使用されている。

【0003】

これらの材料においては、その使用特性を向上させるための研究開発が、日々たゆまなく進められており、使用特性に対する組成、形状及び粒度に関わる研究の成果として、上記の粉末粒子は、より真球に近い形状をもち、ナノ単位の微小なサイズを有する粒子が、使用特性の向上に極めて有効であることがわかってきた。また、一般的に結晶構造に対して、非結晶構造は、使用特性が劣ることもわかってきた。更に、ナノ球状粒子の工業的利用性を考慮したとき、最終生成物の捕集率（投入原料に対する目的粒径を持つナノ粒子の割合）が、あるレベルになければならない。

10

【0004】

しかし、従来の技術では、粒子の微小化に限界がある上、微小化しても、真球の形状を有する粒子を得ることができなかった。しかも、微小化の過程で、結晶構造の破壊が起るため、得られる粒子は非結晶構造のものに限定されていた。

【0005】

更に、使用特性を向上させる要素として、粒子の組成、形状及び粒度だけでなく、原料粉末の顕微鏡的微小構造を有する粉末が注目され、多くの分野で研究が進められている。コンポジット構造の中でも、結晶構造を有するものが、良好な使用特性が得られることが報告されている。

20

【0006】

多結晶構造を有する粒子に関して、例えば本出願の発明者自身の特許文献である特許文献1にシリコン微粒子の製造方法が記載されている。

【0007】

ところが、特許文献1には、コンポジット構造を有す微粒子の記載はあるもののその粉末粒子の大きさは10 μm ~ 50 nmで、且つ各々粉末粒子は歪(いびつ)な形状で、しかも、最終生成物はシリコン微粒子に限定され、それ以外の各種の金属、金属酸化物、金属窒化物、金属珪化物、及び、これらの混合物などの微小球状粉末を得ることまでは開示されていない。又、非結晶構造は開示されているが、結晶構造については開示がない。

30

【0008】

また、特許文献2は、原料をプラズマ処理して微細化する技術であるが原料をアーク火炎域の外側でプラズマ反応処理を利用させているが生成物の粒子の直径は20 μm ~ 100 nmとアンバランスで生成物が幅広い粒度分布を有し、工業的利用性のある捕集率を満たすことができない。

【0009】

コンポジット構造を有し、真球に近い形状を有する粒子に関して、本出願の発明者自身の特許文献である、特許文献3にはナノコンポジット構造を有する金属粒子が記載されている。しかし、特許文献3には、1 μm ~ 300 μm の粒子を以下、第一生成物とマイクロン球状について開示されているに留まり、より微細な粒子に関しての記載はない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2005 - 320195

【特許文献2】特開2004 - 35398

【特許文献3】米国特許第6808568

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

50

本発明の課題は、希望する組成を有し、かつ、使用特性に優れた大きさがミクロンオーダーで無く更に小さいナノオーダーの球状粒子、粉末、及び、その製造方法を提供することである。

【0012】

本発明のもう一つの課題は、材料組成の選択により、各種機能を有する高効率の素子、デバイスを実現するのに好適なナノ球状粒子、粉末を提供することである。

【0013】

本発明の更にもう一つの課題は、工業的利用性を十分に満たす捕集率を実現しえるナノ球状粒子、粉末の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0014】

上述した課題を解決するため、本発明に係るコンポジット構造を有するナノ球状粒子は、単一金属、合金、酸化物、珪素化物、窒化物、炭化物、硫化物のいずれかであり、多結晶又は単結晶の少なくとも一種を含み、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であり、真球度が約20%以内である。

【0015】

上記した第一生成物に対して本発明のコンポジット構造を有し、しかも、粒径が $300\mu\text{m}$ 未満で、かつ、真球度が20%以内である球状粒子は、本発明以前には実在しなかった。本発明は、後で写真及びデータで実証するとおり、このようなナノ球状粒子を実現したのである。したがって、本発明の上記数値は、単に、希望的数値を述べたものでないことは明らかであり、物自体に新規性が認められる。そして、このような新規性のある球状粒子によれば、以下に述べる有用な工業的効果を奏するのであるから、進歩性をも満たす。粉末についても同様である。

20

【0016】

まず、本発明に係るナノ球状粒子は、コンポジット構造を有するため、そうでないものと比較すると、良好な材料特性を有している。コンポジット構造に含まれる多結晶、又は、単結晶は、 200nm 以下であると良好な作用効果を得ることができる。本発明において、コンポジット構造は、微細な多結晶、又は、単結晶を意味し、アモルファスを含んでもよい。単結晶と多結晶が混在していてもよい。本発明に係るナノ球状粒子は $1\mu\text{m}$ 未満であり、内部構造が 200nm 以下の結晶構造を有するため、断面を観察すると、 0.3nm 間隔の格子状縞である事で結晶構造を確認することができる。コンポジット構造は、材料の特性に大きな影響を与えることは既に述べた通りである。

30

【0017】

次に、本発明に係るナノ球状粒子は、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満である。このような微小な粒子であるため、良好な使用特性を得ることができる。粒径は、好ましくは、 200nm 以下である。

【0018】

更に、本発明に係るナノ球状粒子は、真球度（絶対値）が約20%以内であり、極めて真球に近い形状である。そのため、表面のエネルギー状態が安定し、優れた使用特性が得られる。真球度は、好ましくは、約10%以内である。

40

【0019】

本発明に係るナノ球状粒子は、材料組成の選択により、各種機能を有する高効率の素子、デバイスを実現することができる。例えば、電気電子機器の微細配線や貫通電極の実現、太陽電池や撮像素子等の半導体光電変換素子の高効率化、高硬度の反射板、ノンオイルグリス、高輝度の発光物質の実現など、多岐にわたる。

【0020】

本発明に係るナノ球状粒子の製造方法は、アルゴン不活性ガス雰囲気中で、原料金属の熔融物を高速回転する皿ディスク上に供給し、遠心力を作用させて小滴として飛散させ、ガス雰囲気との接触により急冷して球状粒子（第一生成物）とする第一の工程の後、第一工程で得られた第一生成物の球状粒子を、アルゴンのプラズマ旋回流内でアルゴンイオン

50

と衝突させて、第一生成物をナノサイズに分解すると同時に反応性のあるガス成分又は蒸気成分と接触させる。本発明において、反応は、反応ガス等の反応環境に依存し、好ましくは、硫化、窒化、炭化、酸化である。この後、第一の工程と同様の粒状化処理を行うことにより、真球度 20 % 以内の球状粒子（第二生成物）とする。

【0021】

第二生成物（即ち、本発明に係るナノ球状粒子）を得るために用いられる第一生成物は、単一金属、合金、酸化物、珪素化物、窒化物、炭化物、硫化物のいずれかである。更に、炭素、又は、炭素の同素体であってもよい。単一金属、又は、合金は、好ましくは、融点が 20 ~ 2300 である。第一生成物は、好ましくは、Sn を主成分とする合金、Si を含む半導体金属、希土類金属を含む合金、B 金属などである。

10

【0022】

第一生成物を得る第一の工程には、本発明者の米国特許第 6808568 号明細書に記載された技術を適用できる。この技術の適用により、第二の工程におけるプラズマ反応させた後の第二生成物は、確実にコンポジット構造となりえる。出発物質は、金属、又は、合金である。出発材料は、第一工程で溶融されるため、サイズは問わない。

【0023】

前記第一の工程で得られる球状粒子の粒径は、1 μm ~ 300 μm の範囲、好ましくは 1 μm ~ 20 μm の範囲、更に、好ましくは、20 μm である。上述した粒径であれば、前記第二の工程を経て得られる球状粒子を、高度の捕集率を持って、ナノサイズ化することができる。又、この粒径を有する第一生成物を使用することで、微小なサイズを有する第二生成物を、確実に得ることができる。第一生成物は、金属から構成され、単一金属、合金を含む。好ましくは、Sn を主体とする合金、Si、B、希土類金属を含む合金である。

20

【0024】

第二の工程では、第一の工程で得られた第一生成物を、アルゴンのプラズマ旋回流内でアルゴンイオンと衝突させて、ナノサイズに分解すると同時に反応性のあるガス成分又は蒸気成分と接触させる。上述した要件を満たす限り、第二の工程において、プラズマ反応に用いられる装置は、特に限定はしない。この後、第一の工程と同様の粒状化処理を行うことにより、真球度 20 % 以内の球状粒子（第二生成物）とする。なお、好ましい装置は後で図面をもって詳細に説明する。

30

【0025】

この第二の工程によれば、プラズマ旋回流火炎内域において、アルゴンイオンを材料に繰り返し衝突させ、投入された第一生成物の 90 % 以上ナノ化させることができる。また、プラズマ出力を調整することにより、目的サイズも調整できる。更に、金属化合物の生成も主に反応ガスの種類に依存するので、反応ガスの成分を選択調整することにより、金属化合物の組成を変化させることができる。

【0026】

活性ガスは、好ましくは、水素ガス、酸素ガス、シランガス、メタンガスまたは硫化水素ガスの群から選択され、不活性ガスは、窒素ガスまたはアルゴンガスから選択される。

【0027】

プラズマ内反応は、少なくとも 2 段階で行われることが好ましい。1 段階目の反応は、第一生成物と反応ガスの接触によって起こり、2 段階目の反応は、1 段階目の反応物を、更に、反応ガスに接触させることによって起こる。少なくとも 2 段階で行うことで、第一生成物を第二生成物へ確実に変化させることができる。この製造方法を適用することにより、ナノ球状粒子（第二生成物）の捕集率を 90 % 以上という、極めて高い値に高めることができる。

40

【0028】

本発明の中心は、上述したナノ球状粒子にあるが、そのようなナノ球状粒子による粉末も、本発明の請求内容をなす。

【発明の効果】

50

【 0 0 2 9 】

以上述べたように、本発明によれば、希望する組成を有し、且つコンポジット構造を有するナノ球状粒子、粉末及びその製造方法を提供することができる。また、工業的利用性を十分に満たす捕集率を実現しえるナノ球状粒子、粉末の製造方法を提供することができる。更に、本発明に係るナノ球状粒子、粉末は、材料組成の選択により、各種機能を有する高効率の素子、デバイスを実現することができる。例えば、電気電子機器の微細配線や貫通電極の実現、太陽電池や撮像素子等の半導体光電変換素子の高効率化、高硬度の反射板、ノンオイルグリス、高輝度の発光物質の実現など、多岐にわたる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 0 】

10

【図 1】図 1 は、本発明に係る第一生成物を製造する際に用いられる遠心式粒状化装置の構造例である。

【図 2】本発明に係る第 2 生成物を製造する際に用いられる装置の構造例である。

【図 3】図 2 の一部拡大図である。

【図 4】図 3 の一部拡大図である。

【図 5】実施例 1 の第一生成物の断面による S E M 像である。

【図 6】実施例 1 の第二生成物の S E M 像である。

【図 7】実施例 1 の第二生成物の E D X によるデータである。

【図 8】実施例 1 の第二生成物の粒度分布を示すグラフである。

【図 9】実施例 1 の第二生成物の粒度分布表である。

20

【図 1 0】実施例 2 の第二生成物の T E M 像である。

【図 1 1】実施例 2 の第二生成物の断面による T E M 像である

【図 1 2】実施例 2 の第二生成物の E D X によるデータである。

【図 1 3】実施例 2 の第二生成物の粒度分布を示すグラフである。

【図 1 4】実施例 2 の第二生成物の粒度分布表である。

【図 1 5】実施例 3 の第二生成物の T E M 像である。

【図 1 6】実施例 3 の第一生成物の E D X によるデータである。

【図 1 7】実施例 3 の第二生成物の E D X によるデータである。

【図 1 8】実施例 4 の第二生成物の T E M 像である。

【図 1 9】実施例 4 の第一生成物の E D X によるデータである。

30

【図 2 0】実施例 4 の第二生成物の E D X によるデータである。

【図 2 1】実施例 5 の第二生成物の T E M 像である。

【図 2 2】実施例 5 の第一生成物の E D X によるデータである。

【図 2 3】実施例 5 の第二生成物の E D X によるデータである。

【図 2 4】実施例 6 の第二生成物の T E M 像である。

【図 2 5】実施例 6 の第一生成物の E D X によるデータである。

【図 2 6】実施例 6 の第二生成物の E D X によるデータである。

【図 2 7】比較例 1 の最終生成物の T E M 像である。

【図 2 8】比較例 1 の第二生成物の粒度分布を示すグラフである。

【図 2 9】比較例 1 の第二生成物の粒度分布表である。

40

【図 3 0】比較例 2 の最終生成物の T E M 像である。

【図 3 1】比較例 2 の第二生成物の粒度分布を示すグラフである。

【図 3 2】比較例 2 の第二生成物の粒度分布表である。

【図 3 3】比較例 3 の最終生成物の S E M 像である。

【図 3 4】比較例 3 の第二生成物の粒度分布を示すグラフである。

【図 3 5】比較例 3 の第二生成物の粒度分布表である。

【図 3 6】比較例 4 の最終生成物の T E M 像である。

【図 3 7】比較例 4 の第二生成物の粒度分布を示すグラフである。

【図 3 8】比較例 4 の第二生成物の粒度分布表である。

【図 3 9】比較例 5 の最終生成物の T E M 像である。

50

【図 4 0】比較例 5 の第二生成物の粒度分布を示すグラフである。

【図 4 1】比較例 5 の第二生成物の粒度分布表である。

【図 4 2】比較例 6 の最終生成物の T E M 像である。

【図 4 3】比較例 6 の第二生成物の粒度分布を示すグラフである。

【図 4 4】比較例 6 の第二生成物の粒度分布表である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 1 】

< 第一生成物を製造する装置 >

図 1 は、本発明に係る第一生成物を製造する際に用いられる遠心式粒状化装置の構成を概略的に示す図である。この遠心式粒状化装置では、アルゴン不活性ガス雰囲気中で、原料金属の溶融物を高速回転する皿ディスク上に供給し、遠心力を作用させて小滴として飛散させ、ガス雰囲気との接触により急冷して球状粒子とする第一の工程が実行される。図を参照し、更に具体的に説明すると、粒状化室 5 は上部が円筒状、下部がコーン状になっており、上部に蓋 6 を有する。蓋 6 の中心部には垂直にノズル 4 が挿入され、ノズル 4 の直下には皿形回転ディスク 7 が設けられている。符号 8 は皿形回転ディスク 7 を上下に移動可能に支持する機構である。また、粒状化室 5 のコーン部分の下端には生成した粒子の排出管 9 が接続されている。ノズル 4 は、粒状化する金属を溶融する電気炉（高周波炉）2 と、高周波加熱機 3 を接続し、更に、高周波加熱機 3 と、粒状化室 5 を接続する。

10

【 0 0 3 2 】

電気炉（高周波炉）2 は、原料供給器 1 から原料の供給を受け、融解を行う。混合ガスタンク 1 2、1 3、1 4 で所定の成分に調整された雰囲気ガスは配管により粒状化室 5 内部及び電気炉 2 上部にそれぞれ供給される。

20

【 0 0 3 3 】

粒状化室 5 内の圧力は弁 1 6、1 7 及び排気装置 1 9、電気炉 2 内の圧力は弁 1 5 及び排気装置 1 8 によりそれぞれ制御される。電気炉 2 の内圧を大気圧より若干高めに、粒状化室 5 の内圧を大気圧より若干低めに維持すれば、電気炉 2 で溶融した金属は差圧によりノズル 4 から皿形回転ディスク 7 上に供給される。供給された金属は皿形回転ディスク 7 による遠心力の作用で微細な液滴状になって飛散し、冷却されて固体粒子になる。生成した固体粒子は排出管 9 から自動フィルター 1 0 に供給され分別される。符号 1 1 は微粒子回収装置である。

30

【 0 0 3 4 】

高速回転体が円盤状又は円錐状の場合は、溶融金属が回転体のどの位置に供給されるかによって溶融金属にかかる遠心力が大きく異なるので、粒の揃った球状粉体を得にくい。高速回転する皿形ディスク上に供給した場合は、その皿形の周縁位置における均一な遠心力を受け粒の揃った小滴に分散して飛散する。飛散した小滴は雰囲気ガス中で急速に冷却し、固化した小粒となって落下し、回収される。

【 0 0 3 5 】

上記のような装置を用いて溶融物を粉末化する研究を行うことにより、溶融物は急速冷却固化中に自己組織化され、個々の微小粒子が点在物、或いは空隙などにより相互に隔離されているコンポジット構造を有する微小粒子の集合体になること、及び原料の組成及び雰囲気ガスの種類によって、個々の微小粒子は、点在物、或いは空隙などにより相互に隔離されたものとなることが知られている。なお自己組織化とは、均一相である溶融物が、その分散、急速冷却固化過程で、自動的にコンポジット構造を形成することを言う。

40

【 0 0 3 6 】

皿形ディスクの回転数が高くなるほど、得られた粒子の径は小さくなる。内径 3 5 mm、深さ 5 mm の皿形ディスクを用いた場合、平均粒径 2 0 0 μ m 以下の粒子を得るためには毎分 3 0、0 0 0 回転以上とすることが望ましい。

【 0 0 3 7 】

粒状化室に供給する雰囲気ガスの温度は室温でよいが、長時間連続操作する場合には、溶融物の小滴の急冷効果を維持するため、粒状化室内温度が 1 0 0 以下になるように通

50

気量を制御することが望ましい。

【 0 0 3 8 】

< 第二生成物を製造する装置 >

図 2 は、本発明に係る第二生成物を製造する際に用いられる装置の構造例を示す。図 2 において、図 1 に示した遠心式粒状化装置の大部分がそのまま用いられ、ただ、電気炉（高周波炉）2 の部分が、プラズマ反応装置 2 0 に置き換わっている。なお、第二生成物は、本発明に係るナノ球状粒子と同義である。

【 0 0 3 9 】

図 3 は、図 2 に含まれているプラズマ反応装置 2 0 の構成を概略的に示す図である。プラズマ反応装置 2 0 は、第一の工程で得られた球状粒子を、アルゴンのプラズマ旋回流内
10
でアルゴンイオンと衝突させて、原料金属の成分をナノサイズに分解すると同時に反応性のあるガス成分又は蒸気成分と接触させる。図 3 を参照すると、図示されたプラズマ反応装置 2 0 は、主トーチ 3 0、副トーチ 3 3、反応ガス供給手段 3 4、3 5 を有する。

【 0 0 4 0 】

主トーチ 3 0 は、プラズマガス P L の供給手段、第一生成物の供給手段 3 0 1 及び陽極 3 0 2 を有している。副トーチ 3 3 は、プラズマガス P L の供給手段、及び、陽極 3 3 1
20
を有している。主トーチ 3 0 の陽極 3 0 2 と副トーチ 3 3 の陰極 3 3 1 との間にプラズマが発生すると、プラズマガス P L は、互いの中心軸に沿って放出され、交差する。プラズマガス P L は導電性であるため、副トーチ 3 3 の先端から主トーチ 3 0 の先端に至る導電路が形成される。

【 0 0 4 1 】

第一生成物は、材料供給口 3 0 1 から供給され、中心軸 3 2 に沿って放出される。その際、第一生成物と同時に、反応ガス供給手段 3 4 より、反応ガスが放出されると、反応ガスは中心軸 3 2 に収束するように保護ガスとして作用する。このため、第一生成物は飛散することがなく、1 0 0 % に近い確率で処理される。プラズマガス P L は、図 4 に拡大して示すように、プラズマガス流 3 1 として、中心軸 3 2（図 3 参照）を取り巻くように旋回しながら流出する。第一生成物の好ましい材料送入流量は 1 ~ 3 0 L / min である。

【 0 0 4 2 】

上述のようにして、1 段目の反応が行われた後、反応ガス供給手段 3 5 から供給される反応ガスにより、2 段階目の反応が実行される。これにより、第一生成物の化学変化が更
30
に促進されることになる。

【 0 0 4 3 】

反応ガスは、水素、酸素、シラン、メタン、又は、硫化水素から選択される 1 種類以上の活性ガスとアルゴンガスとの混合ガスを用いることが好ましい。又、混合ガスは、アルゴンに対し、活性ガスが各 3 0 v o l % 以内で混合されたものが好ましい。更に、反応ガスは、流量 1 ~ 3 0 L / min の速度で使用されることが望ましい。

【 0 0 4 4 】

この後、反応生成物は、粒状化室 5 に送られ、図 1 を参照して説明した粒状化作用が実行され、第二生成物が得られる。

【 0 0 4 5 】

次に実施例及び比較例を挙げて、本発明の内容を具体的に説明する。

【 0 0 4 6 】

実施例 1

a . 第一生成物の製造

第一生成物の製造には、図 1 に示された遠心式粒状化装置（米国特許 6 8 0 8 5 6 8 号に記載されたものと同じ）を用いた。また、出発物質として、4 元素から構成される下記の合金（出発物質）を使用した。

【 0 0 4 7 】

まず、上述した遠心式粒状化装置の高周波炉 2 に合金（I n、S n、G a、B i）を混
50
入し、熔融させた。熔融した金属は、ノズル 4 を通過し、粒状化室 5 に到達する。粒状化

10

20

30

40

50

室 5 では、円型ディスク上に供給された金属溶融物を、高速回転により強制的に作られた遠心場内に、遠心力を作用させて小滴として飛散させ、急冷する事により、コンポジット構造を有する合金 A 粒子を得た。粒状化室 5 での工程は、アルゴンガスを使用し、内圧 - 0 . 3 M P a で行われた。円型ディスクは、内径 3 5 m m 深さ 5 m m のものを用いた。

【 0 0 4 8 】

得られたコンポジット構造を有する第一生成物は、平均粒径が 1 5 μ m であった。図 5 は、実施例 1 の第一生成物の走査型顕微鏡 (scanning electron microscope 以下 S E M 像と称する。) による球状断面 S E M 像である。図 5 より、第一生成物がナノコンポジット構造を有しているのが確認できる。

【 0 0 4 9 】

10

b . 第二生成物の製造

第二生成物の製造に当たっては、上述のようにして得られた第一生成物を、図 2 に記載した装置により処理した。

【 0 0 5 0 】

得られた第二生成物は、その多くが粒径 1 0 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下の球状の粒子であり、真球度は 1 % 以内であった。出発物質、第一生成物、第二生成物は、I n、S n、G a、B i より構成され、合金全量に対する比率は、I n (6 . 1 7 w t %)、S n (6 7 . 7 2 w t %)、G a (0 . 7 8 w t %)、B i (2 5 . 3 3 w t %) であった。

【 0 0 5 1 】

図 6 は、実施例 1 における第二生成物の S E M 像である。図 6 より第二生成物が球状であることが確認できる。

20

【 0 0 5 2 】

図 7 は、実施例 1 における第二生成物のエネルギー分散型 X 線分光法 (energy dispersi ve X-ray spectroscopy 以下 E D X と称する。) によるデータである。E D X による第一生成物のデータは、第二生成物と同じであったため、省略する。図 7 により、第二生成物は化合物でない事が確認でき、第二生成物と組成は同じものであることが確認できる。

【 0 0 5 3 】

図 8 は、実施例 1 に係る第二生成物の粒度分布を示すグラフである。図 8 を参照すると、目的粒径 (1 μ m 未満) を希望どうり生成できている事が確認できた。図 9 は実施例 1 の粒度分布表である。目的粒径を、高い捕集率で生成できている事が確認できた。

30

実施例 1 のナノ球状粒子は電気機器の微細配線、貫通電極等に用いるのに好適である。

【 0 0 5 4 】

実施例 2

a . 第一生成物の製造

第一生成物は、出発物質として S i (純度 1 1 ナイン) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして製造した。

得られたコンポジット構造を有する S i 粒子 (第一生成物) は、平均粒径が 1 5 μ m であった。

【 0 0 5 5 】

b . 第二生成物の製造

40

第二生成物の製造に当たっては、上述の第一生成物を、図 2 に記載した装置により処理した。

【 0 0 5 6 】

得られた S i 粒子は、その多くが粒径 1 0 0 n m 以下の球状の粒子であり真球度が 1 % 以内であった。第一生成物組成は、S i 粒子であり、第二生成物組成も S i 粒子であった。

【 0 0 5 7 】

図 1 0 は、実施例 2 の第二生成物の透過型顕微鏡 (transmission electron microscope 以下 T E M 像と称する。) による T E M 像である。写真より、個々の粒子がほぼ真球の形状を有する球状であることが確認できる。

50

図 1 1 は、実施例 2 の第二生成物の断面の T E M 像である。この T E M 像から第二生成物が、ナノコンポジット構造を有していることが確認できる。

【 0 0 5 8 】

コンポジット構造の確認は、標準 S i サンプルの (1 1 1) 面の格子間隔をリファレンスとする方法によって行った。具体的には、標準 S i サンプルの (1 1 1) 面の格子像から表示倍率 (撮影倍率) を算出した。資料の同一箇所を、表示倍率 200,000 倍の実際の倍率を基にして倍率補正を行った。これらの値に印画紙引き伸ばし倍率の 3、8、1 0 (120,000 倍) 及び 1 0 (290,000 倍) をそれぞれ掛けることによって印画紙上の倍率を求めた。このとき S i (1 1 1) 面の格子面間隔は J C P D S カードに記載された値を用いた。なお、標準 S i サンプルを用いた結晶構造確認方法は、以下の他の実施例においても適用される。

10

【 0 0 5 9 】

この T E M 像の拡大像に見られるように、微粒子内部には格子縞が比較的良好に観察された。格子縞の間隔は 0 . 3 0 n m であることから、S i (1 1 1) 面の面間隔に対応されると考えられるので結晶性を示している。2 n m の非結晶部も見られたことから第二生成物が、ナノコンポジット構造を有していることが確認できる。

【 0 0 6 0 】

図 1 2 は、実施例 2 における第二生成物の E D X による組成データである。E D X による第一生成物のデータは、第二生成物と同じであったため、省略する。図 1 2 により、第二生成物は、化合物組成で無いことが確認出来、第一生成物と組成は同じものであることが確認できる。

20

【 0 0 6 1 】

図 1 3 は、実施例 2 の粒度分布を示すグラフである。目的粒径を 1 0 0 n m 以下とし希望どうり生成できている事が確認できた。

図 1 4 は実施例 2 の粒度分布表である。目的粒径 1 0 0 n m 以下のものを 1 0 0 % 捕集することができた。

【 0 0 6 2 】

実施例 2 のナノ球状粒子は、例えば、効率の極めて高い太陽電池等の半導体光電変換素子を実現するのに、極めて有用である。

【 0 0 6 3 】

30

実施例 3

a . 第一生成物の製造

第一生成物は、出発物質として S i (純度 1 1 ナイン) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして製造した。得られたコンポジット構造を有する S i 粒子 (第一生成物) は、粒径が 1 5 μ m であった。

【 0 0 6 4 】

b . 第二生成物の製造

第二生成物の製造には、得られた第一生成物と図 2 に記載した装置を使用した。反応ガスは、酸素ガスを使用した。得られた酸化ケイ素 (S i O ₂) 粒子は、その多くが粒径 1 0 0 n m 以下の球状の粒子であり、真球度 1 % 以内であった。第一生成物組成は、S i 粒子であり、第二生成物組成は S i O ₂ 粒子であった。

40

【 0 0 6 5 】

図 1 5 は、実施例 3 の第二生成物の T E M 像である。写真より、個々の粒子がほぼ真球の形状を有する球状であることが確認できる。特に、中央粒子の A で示した格子の部分が多結晶構造であり、粒子の不鮮明な部分がアモルファス領域を示す。コンポジット構造の確認ができた。又、写真から粒径が 1 0 0 n m 以下であることを確認できた。粒度分布は、実施例 2 とほぼ同じであるので、その表の添付は省略する。

【 0 0 6 6 】

図 1 6 は、第一生成物の E D X による組成データ、図 1 7 は、第二生成物の E D X による組成データであり、酸素ガス反応により酸化物に変化した事が確認できた。

50

【 0 0 6 7 】

実施例 3 のナノ球状粒子は、効率の高い撮像素子（ C C D ）等の半導体光電変換素子を実現するのに有用である。

【 0 0 6 8 】

実施例 4

a . 第一生成物の製造

第一生成物は、出発物質として S i （純度 1 1 ナイン）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして製造した。得られたコンポジット構造を有する S i 粒子（第 1 生成物）は、平均粒径が 1 5 μ m であった。

【 0 0 6 9 】

b . 第二生成物の製造

第二生成物の製造には、第一生成物と図 2 に記載した装置を使用した。反応ガスは、メタンガスを使用した。得られた S i C 粒子は、粒径 1 0 0 n m 以下の球状の粒子であり、真球度が 1 % 以内であった。第一生成物組成として用いられた S i 金属粒子が、第二生成物組成では、S i C 炭化粒子に変化する。

【 0 0 7 0 】

図 1 8 は、実施例 4 の第二生成物の T E M 像である。写真より、個々の粒子がほぼ真球の形状を有する球状であることが確認できる。粒子の不鮮明な輪郭部分がアモルファス領域を示し、内側の鮮明な部分が多結晶であることを示す。コンポジット構造の確認ができた。写真から粒径が 1 0 0 n m 以下であることが確認できる。粒度分布は、実施例 2 とほぼ同じであるので、その表の添付は省略する。

【 0 0 7 1 】

図 1 9 は、第一生成物の E D X による組成データ、図 2 0 は、第二生成物の E D X による組成データであり、メタンガス反応により炭化物に変化した事が確認できた。

【 0 0 7 2 】

実施例 4 のナノ球状粒子は、高硬度の反射板を構成するのに有用である。

【 0 0 7 3 】

実施例 5

a . 第一生成物の製造

第一生成物は、原料としてボロンを使用した以外は、実施例 1 と同様にして製造をした。得られたコンポジット構造を有するボロン粒子（第一生成物）は、粒径が 1 5 μ m であった。

【 0 0 7 4 】

b . 第二生成物の製造

第二生成物の製造には、第一生成物と図 2 に記載した装置を使用した。反応ガスは、窒素ガスを使用した。得られた B N 粒子は、その多くが粒径 1 0 0 n m 以下の球状粒子であり、真球度が 1 % 以内であった。第一生成物組成は B 金属粒子であり、第二生成物組成は B N 窒化粒子であった。

【 0 0 7 5 】

図 2 1 は、実施例 5 の第二生成物の T E M 像である。写真より、個々の粒子がほぼ真球の形状を有する球状であることが確認できる。又、写真から粒径が 1 0 0 n m 以下であることが確認できる。粒度分布は、実施例 2 とほぼ同じであるので、その表の添付は省略する。

【 0 0 7 6 】

図 2 2 は、第一生成物の E D X による組成データ、図 2 3 は、第二生成物の E D X による組成データであり、窒素ガス反応により窒化物に変化した事が確認できた。

【 0 0 7 7 】

実施例 5 のナノ球状粒子は、ノンオイルグリスを実現するのに有用である。

【 0 0 7 8 】

実施例 6

10

20

30

40

50

a. 第一生成物の製造

第一生成物は、原料として6元素から構成される合金B（出発物質）を使用した以外は、実施例1と同様にして製造したが反応ガスにアルゴンガスの酸素混合ガスを使用した。得られたコンボジット構造を有する合金酸化物粒子（第一生成物）は、粒径が、 $15\mu\text{m}$ であった。

【0079】

b. 第二生成物の製造

第二生成物の製造には、第一生成物と図3に記載した装置を使用した。反応ガスは、硫黄ガス及びアルゴン中3%酸素ガスを使用した。得られた第二生成物は粒径が、粒径 100nm 以下の球状粒子であり、真球度が1%以内であった。

10

【0080】

第一生成物は、(O、Mg、Al、Ba、Eu、Zn)より構成され、合金全量に対する比率が、

O(21.62wt%)、Mg(4.59wt%)、Al(42.48)、Ba(21.04wt%)、Eu(2.14wt%)、Zn(8.12wt%)

であった。

【0081】

第二生成物は、(O、Mg、Al、Ba、Eu、Zn)より構成され、合金化合物全量に対する比率が、

O(16.09wt%)、Mg(3.68wt%)、Al(29.98)、S(6.93wt%) Ba(11.57wt%)、Eu(1.08wt%)、Zn(30.68wt%)

20

であり、第一生成物が硫化されたことが確認できた。

【0082】

図24は、実施例6の第二生成物のTEM像である。写真より、個々の粒子がほぼ真球の形状を有する球状であることが確認できる。コンボジット構造の確認は、実施例2に記載したとおりである。また、写真から粒径が 100nm 以下であることを確認することができる。粒度分布は、実施例2とほぼ同じであるので、その表の添付は省略する。

【0083】

図25は、第一生成物のEDXによる組成データである酸化反応後であることが確認できた。図26は、第二生成物のEDXによる組成データであり、硫化水素ガス反応により硫化物に変化した事が確認できた。

30

【0084】

実施例6のナノ球状粒子は、高輝度の発光物質として、有用である。

【0085】

比較例1

原料として、Si（純度11ナイン）の破砕品（粒径 $15\mu\text{m}$ ）を用い、図2に記載した装置を使用して製造した。得られた最終生成物は、Si粒子であり、歪状の粒子であった。 100nm 未満の粒子の捕集率は50%であった。

【0086】

40

図27は、比較例1の最終生成物のTEM像である。図27より、歪な球状であることが確認でき真球度が30%以上と悪く。真球ではないことが確認できた。

【0087】

図28は、比較例1の粒度分布表、図29はそのデータを示す図である。まず、図28を参照すると、 $200\text{nm} \sim 400\text{nm}$ の間でピークを示す分布特性と、 $40\text{nm} \sim 150\text{nm}$ の間でピークを示す分布特性の、双峰性粒度分布特性を示している。このことは、目的粒径（希望値）を 100nm 以下とした場合、捕集率が著しく悪いことを意味する。実際、図29のデータを見ると、目的粒径を 100nm 以下とした場合、捕集率が50%以下となっている。

【0088】

50

比較例 2

原料として、Si（純度 11 ナイン）の破砕品（粒径 30 μm ）を使用し特開 2005 - 320195 の方法を採用して、粒子の製造を行った。得られた最終生成物は、Si 粒子であり、歪状の粒子であった。

【0089】

図 30 は、比較例 2 の最終生成物の TEM 像、図 31 は、比較例 2 の粒度分布グラフ、図 32 は、比較例 2 の粒度分布表である。まず、図 30 を参照すると、最終生成物は多面体であり、真球度を全く有していないことが確認できる。

【0090】

次に、図 31 を参照すると、4000 nm ~ 15000 nm の間でピークを示す分布特性と、40 nm ~ 3000 nm の間でピークを示す分布特性の、双峰性粒度分布特性を示している。このことは、目的粒径（希望値）を 100 nm 以下とした場合、捕集率が著しく悪いことを意味する。実際、図 32 のデータを見ると、目的粒径を 100 nm 以下とした場合、捕集率が約 10 % 以下であることがわかる。

【0091】

比較例 3

原料として、Si（純度 11 ナイン）の破砕品（粒径 30 μm ）を使用し、特開 2005 - 320195 の方法を採用して、粒子の製造を行った。

【0092】

図 33 は、比較例 3 の最終生成物の SEM 像である。図 33 を参照すると、最終生成物は、数十 μm から数百 nm までの幅広い分布を呈している、又球状ではないことが確認できる。

【0093】

図 34 は、比較例 3 の粒度分布グラフ、図 35 は、比較例 3 の粒度分布表である。まず、図 34 を参照すると、4 μm ~ 30 μm の間でピークを示す分布特性と、40 nm ~ 3000 nm の間でピークを示す分布特性の、双峰性粒度分布特性を示している。このことは、目的粒径（希望値）を 100 nm 以下とした場合、捕集率が著しく悪いことを意味する。実際、図 35 のデータを見ると、目的粒径を 100 nm 以下とした場合、捕集率が約 10 % 以下であることがわかる。

【0094】

比較例 4

原料として、Si（純度 11 ナイン）の破砕品（粒径 30 μm ）を使用し、気相法を採用して、粒子の製造を行った。得られた最終生成物は、Si 粒子であり、歪状の粒子であった。

【0095】

図 36 は、比較例 4 の最終生成物の TEM 像である。図 36 より最終生成物は、歪な形状で、しかも、個々の単位が不明確な連続体状であることが確認できる。

【0096】

図 37 は、比較例 4 の粒度分布グラフ、図 38 は、比較例 4 の粒度分布表である。図 38 を参照すると、約 180 nm の付近にピークを有する分布特性を示している。このことは、目的粒径（希望値）を 100 nm 以下とした場合、捕集率が著しく悪いことを意味する。実際、図 38 のデータを見ると、目的粒径を 100 nm 以下とした場合、捕集率が約 10 % 以下であることがわかる。

【0097】

比較例 5

原料として、Si（純度 11 ナイン）の破砕品（粒径 30 μm ）を使用し、レーザーアブレーション法を採用して、粒子の製造を行った。

【0098】

得られた最終生成物は、Si 粒子であり、歪状の粒子であった。真球度 50 % の歪状の粒子であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

図 3 9 は、比較例 5 の最終生成物の T E M 像である。図 3 9 より、最終生成物は、個々の単位が不明確な連続体で、しかも、個々の形状が歪であることが確認できる。

【 0 1 0 0 】

図 4 0 は、比較例 5 の粒度分布グラフ、図 4 1 は比較例 5 の粒度分布表である。まず、図 4 0 を参照すると、 $3 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$ の間でピークを示す分布特性と、 $40 \text{ nm} \sim 3000 \text{ nm}$ の間でピークを示す分布特性の、双峰性粒度分布特性を示している。このことは、目的粒径（希望値）を 100 nm 以下とした場合、捕集率が著しく悪いことを意味する。実際、図 4 1 のデータを見ると、目的粒径を 100 nm 以下とした場合、捕集率が約 10% 以下になることがわかる。

10

【 0 1 0 1 】

比較例 6

原料として、S i（純度 11 ナイン）の破砕品（粒径 $30 \mu\text{m}$ ）を使用し、陽極酸化法を採用して、粒子を製造した。得られた最終生成物は、S i 粒子であり、歪状の粒子であった。歪状粒子であるため、真球度を測定することができなかった。

【 0 1 0 2 】

図 4 2 は、比較例 6 の最終生成物の T E M 像である。図 4 2 より、最終生成物は、歪な形状で、個々の単位が不明確な連続状であることが確認できる。

【 0 1 0 3 】

図 4 3 は、比較例 6 の粒度分布グラフ、図 4 4 は、比較例 6 の粒度分布表である。図 4 3 を参照すると、約 180 nm の付近にピークを有する分布特性を示している。このことは、目的粒径（希望値）を 100 nm 以下とした場合、捕集率が著しく悪いことを意味する。実際、図 4 4 のデータを見ると、目的粒径を 100 nm 以下とした場合、捕集率が約 30% 以下であることがわかる。

20

【 0 1 0 4 】

最後に、上記写真及びデータについて、補足説明を加えておく。

1．実施例と比較例の形状、目的粒径達成度、及び、捕集率についての補足

表 1 は、実施例 1 ～ 6 と比較例 1 ～ 6 の対比表である。

【 0 1 0 5 】

【表 1】

30

	形状	真球度	目的粒径達成度	捕 集 率	生 産 性
実施例 1	球状	1%以内	80%以上	80%以上	有り
実施例 2	球状	1%以内	70%以上	80%以上	有り
実施例 3	球状	1%以内	70%以上	80%以上	有り
実施例 4	球状	1%以内	70%以上	80%以上	有り
実施例 5	球状	1%以内	70%以上	80%以上	有り
実施例 6	球状	1%以内	70%以上	80%以上	有り
比較例 1	球状	30%以上	50%以下	80%以下	有り
比較例 2	歪	不可	30%以下	70%以下	準有り
比較例 3	歪	不可	20%以下	70%以下	準有り
比較例 4	歪	不可	30%以下	70%以下	準有り
比較例 5	歪	不可	30%以下	70%以下	無し
比較例 6	破砕形	不可	30%以下	70%以下	無し

40

【 0 1 0 6 】

表 1 の「形状」の欄に表示された「球状」、「歪(いびつ)」、「破砕形」は、電子顕微鏡を使用し、目視で観察した結果である。

【 0 1 0 7 】

表 1 での真球度は、中心角度が 30 度で交わる直径 2 本の長さ $L1$ 、 $L2$ の誤差 ($L1 -$

50

L2) / L1を、百分率で示したものである。

【 0 1 0 8 】

表 1 の目的粒径達成度は、粒径 1 0 0 n m 以下の第二生成物の量 / 第一生成物量百分率で示したものである。

【 0 1 0 9 】

表 1 の捕集率は、第一生成物の量に対して、得られた第二生成物の量の比率を百分率で示したものである。

【 0 1 1 0 】

表 1 より、実施例 1 ~ 6 はいずれも真球度が 1 % 以内のほぼ真球である粒子であった。対して、比較例 1 は、球状ではあるが、真球度は、3 0 % 以上であるので、真球に近い粒子ではない。比較例 2 ~ 6 は、歪な形状であり、球状ではないため真球度の計測は不可能であった。

10

【 0 1 1 1 】

2 . 粒度分布についての補足

実施例 1、2、比較例 1 ~ 6 の粒度分布において、図 9、1 4、2 9、3 2、3 5、3 8、4 1、4 4 の粒度分布表のデータは、左から、低部チャンネル径 (μ m)、頻度体積 %、累積体積 %、低部チャンネル径 (μ m)、頻度体積 %、累積体積 %、低部チャンネル径 (μ m)、頻度体積 %、累積体積 % を示している。

【 0 1 1 2 】

実施例 1、2 の第二生成物は、全てが微小な粒子であり、粒度分布もばらつきがない。実施例 3 ~ 6 に関しても実施例 1、2 と同様の工程で製造されたため、同程度の結果が得られる。

20

【 0 1 1 3 】

これに対して、比較例 2、3 は平均径が 1 μ m 以上の大きなサイズの粒子である。又、比較例 1、2、3、5 は、2 回のピークを有する粒度分布であり、粒径のばらつきが大きい。

【 0 1 1 4 】

以上、ナノ球状粒子を中心に説明したが、上述した説明は、ナノ球状粒子による粉末についても、そのまま敷衍することができる。

【 符号の説明 】

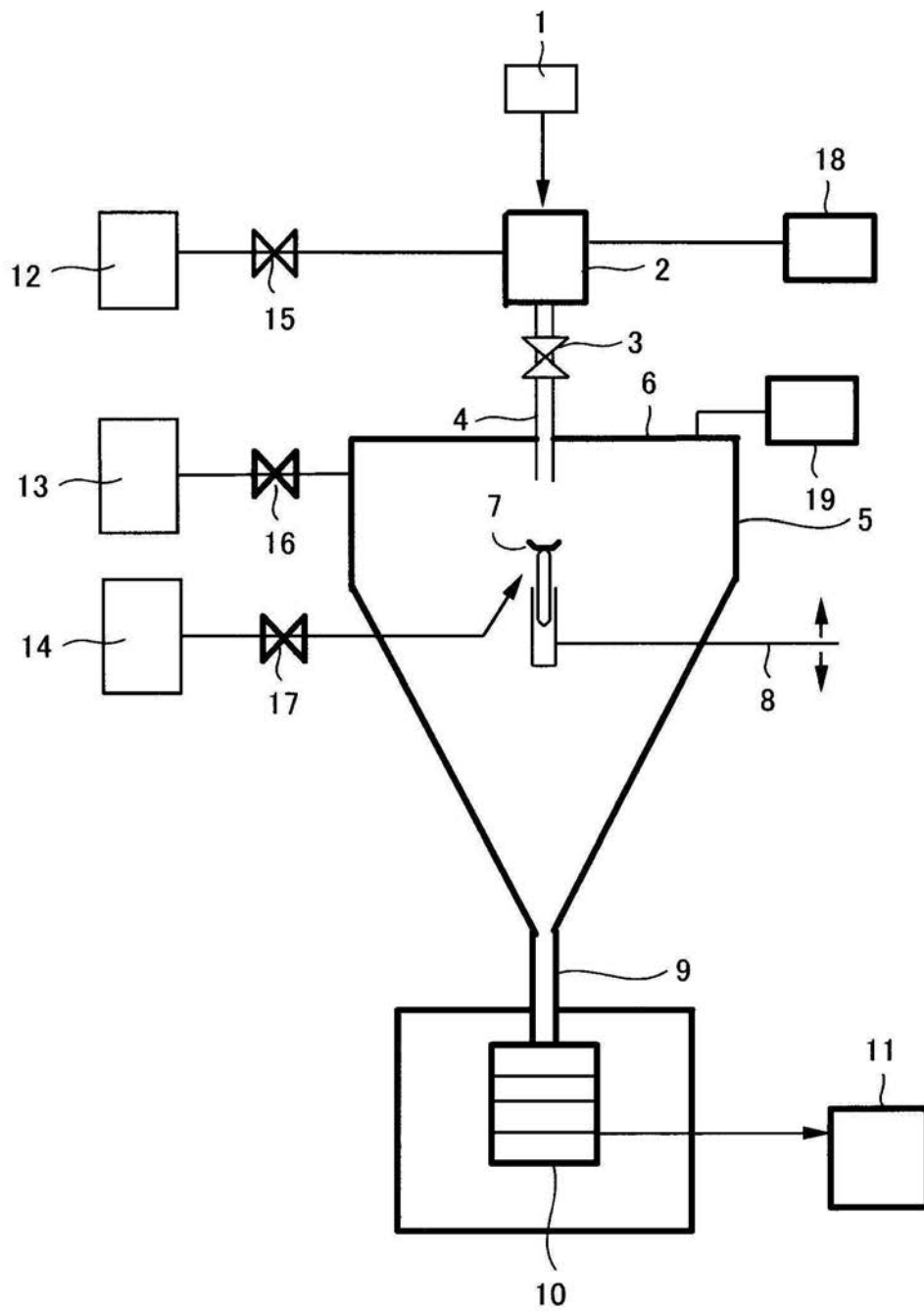
30

【 0 1 1 5 】

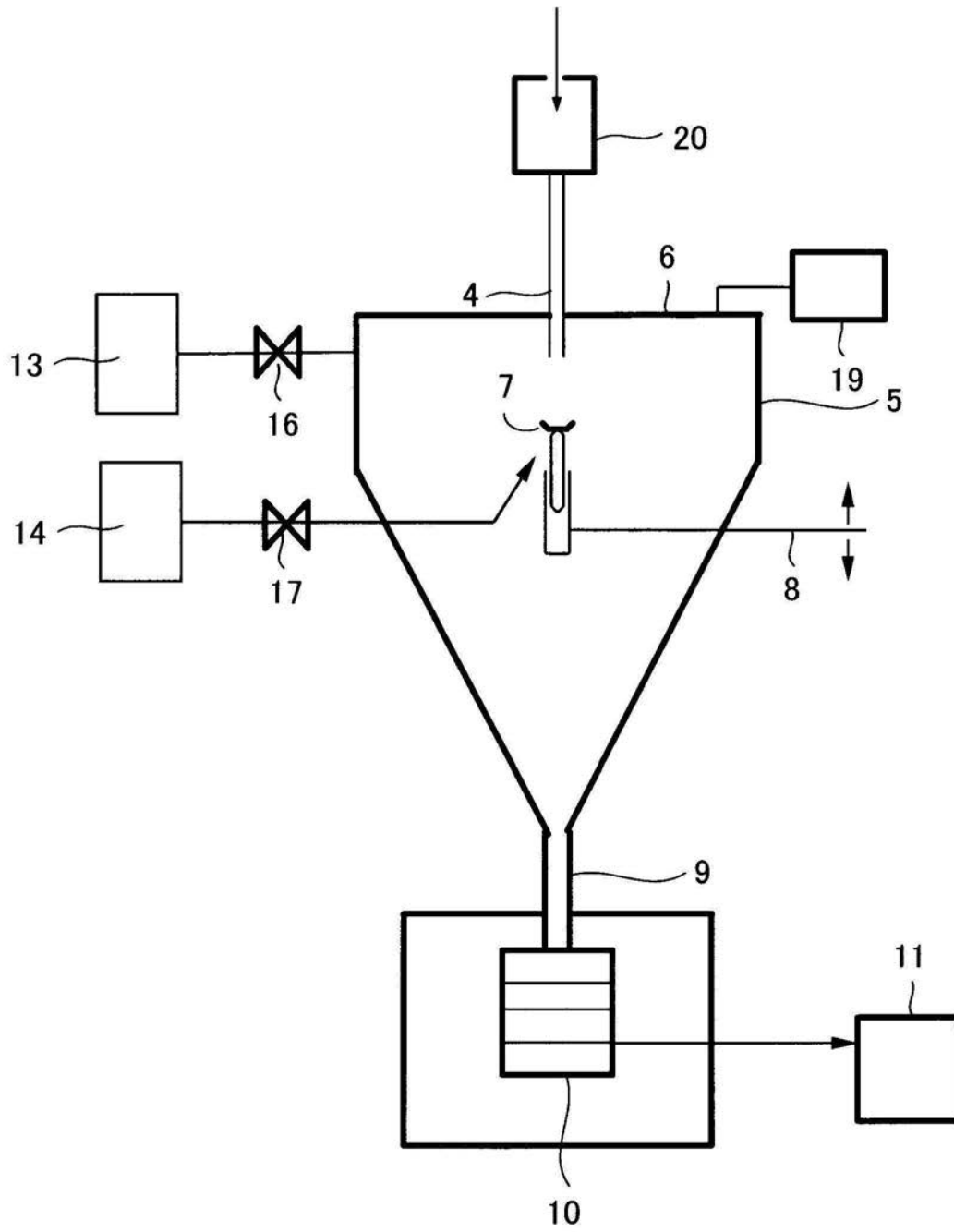
- 1 原料供給器
- 2 電気炉 (高周波炉)
- 5 粒状化室
- 1 2 ~ 1 4 混合ガスタンク
- 2 0 プラズマ反応装置
- 3 0 主トーチ
- 3 3 副トーチ
- 3 4、3 5 反応ガス供給手段
- P L プラズマガス

40

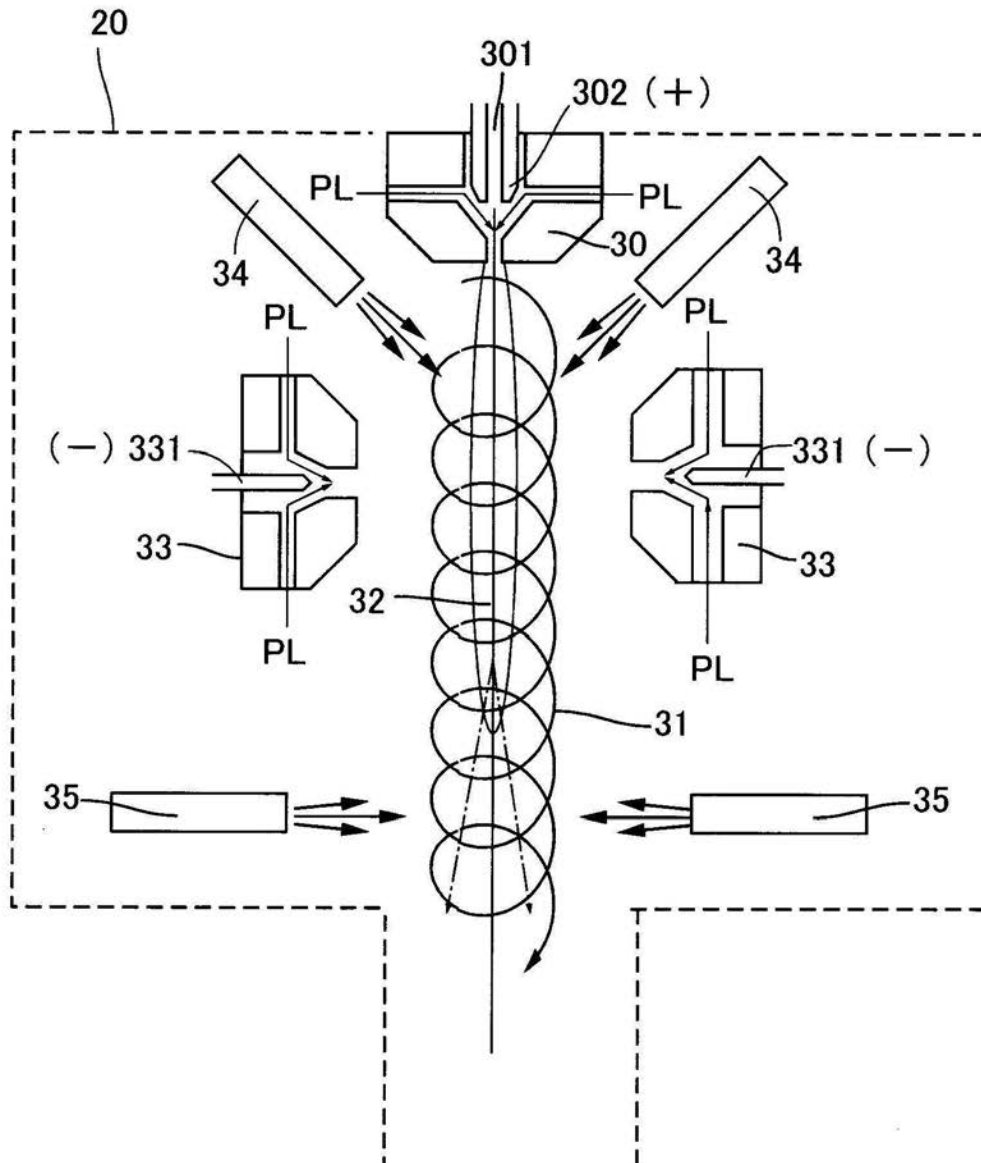
【図 1】



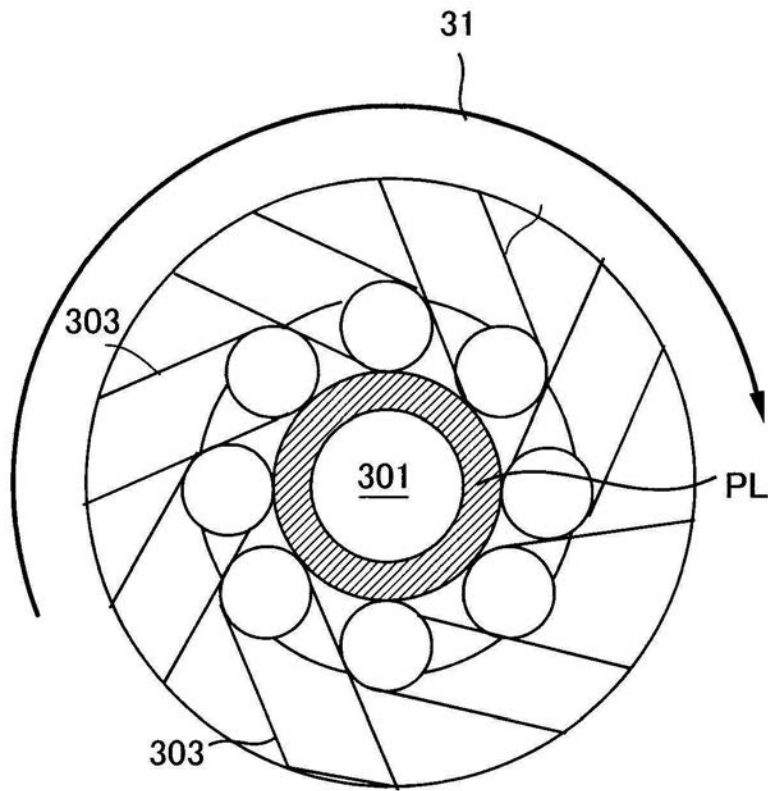
【図2】



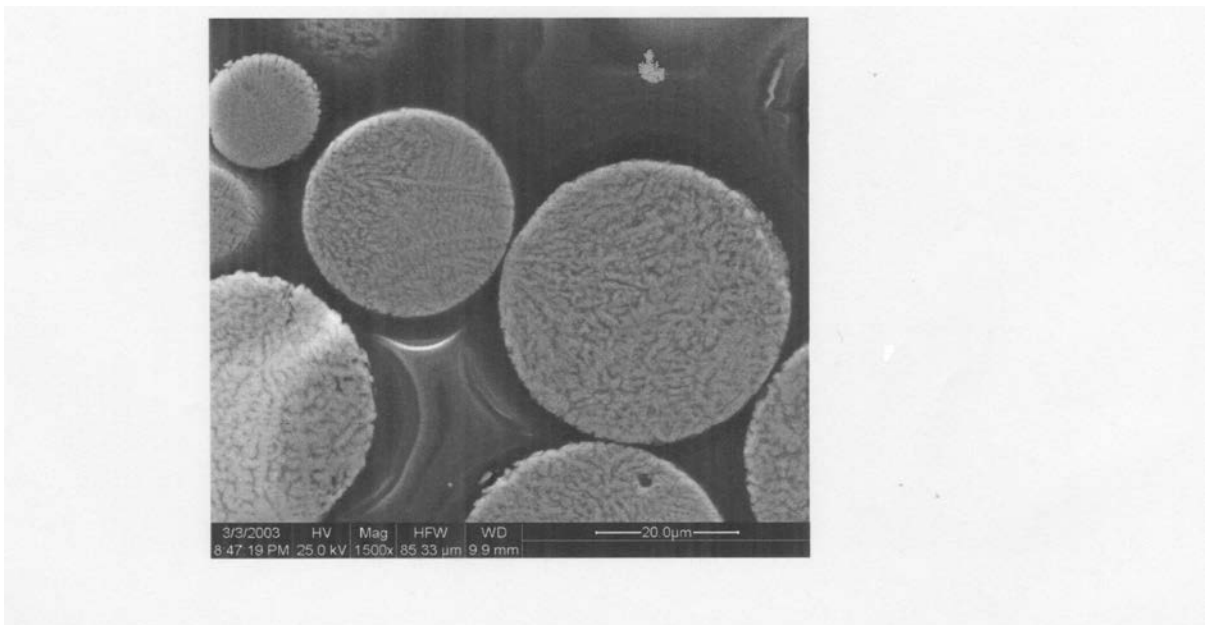
【図 3】



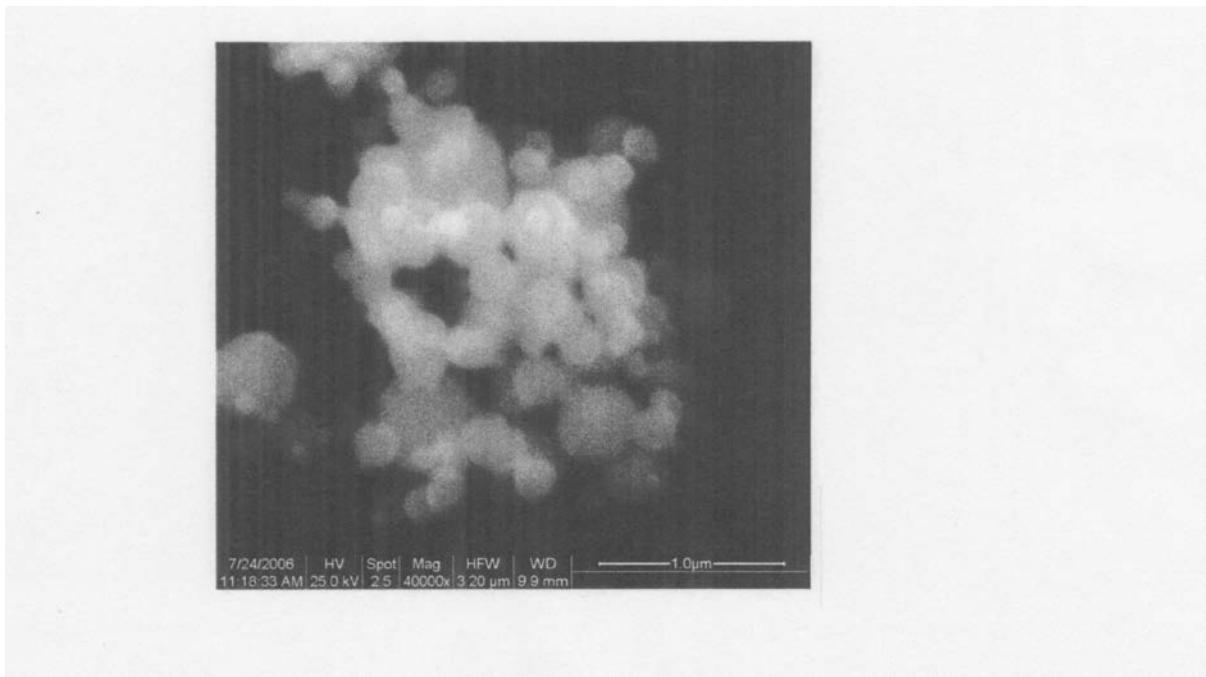
【図 4】



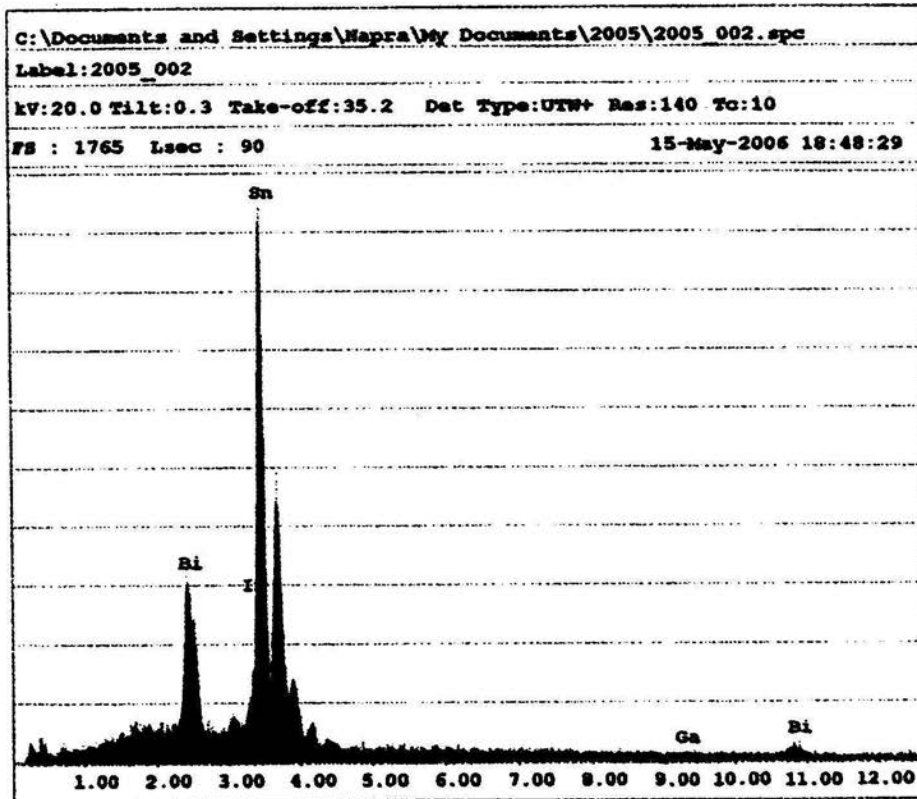
【図 5】



【図 6】



【 7 】



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

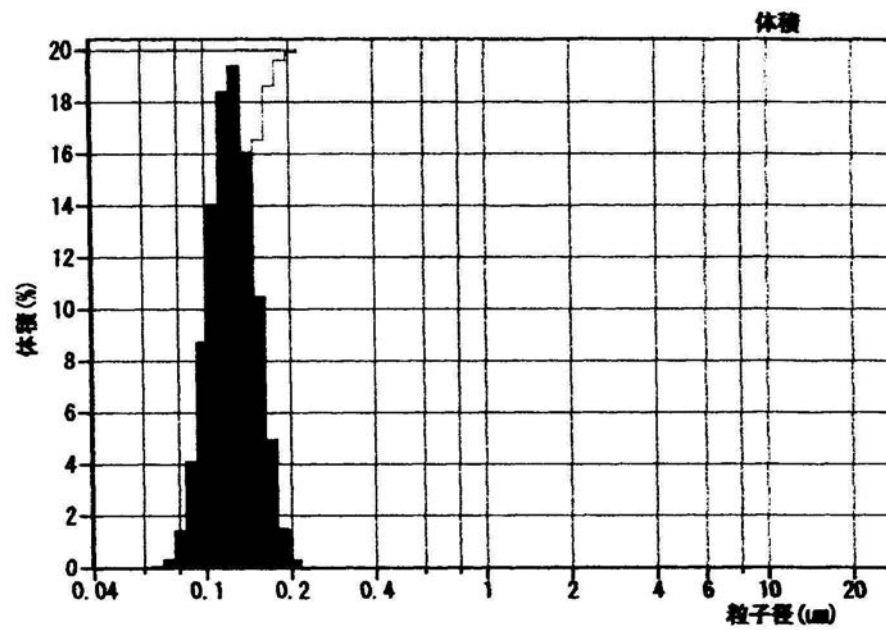
Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
InL	6.17	7.10	0.0527	1.0266	0.8319	1.0000
SnL	67.72	75.40	0.5902	1.0123	0.8609	1.0000
GaK	0.78	1.49	0.0087	1.1364	0.9538	1.0208
BiL	25.33	16.02	0.2271	0.8962	1.0006	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
InL	15.31	7.92	3.83	1.93
SnL	163.21	7.45	0.86	21.92
GaK	1.03	3.77	29.97	0.27
BiL	5.85	2.69	6.02	2.18

【図 8】



体積統計(算術)

24 7月 200616.56.\$

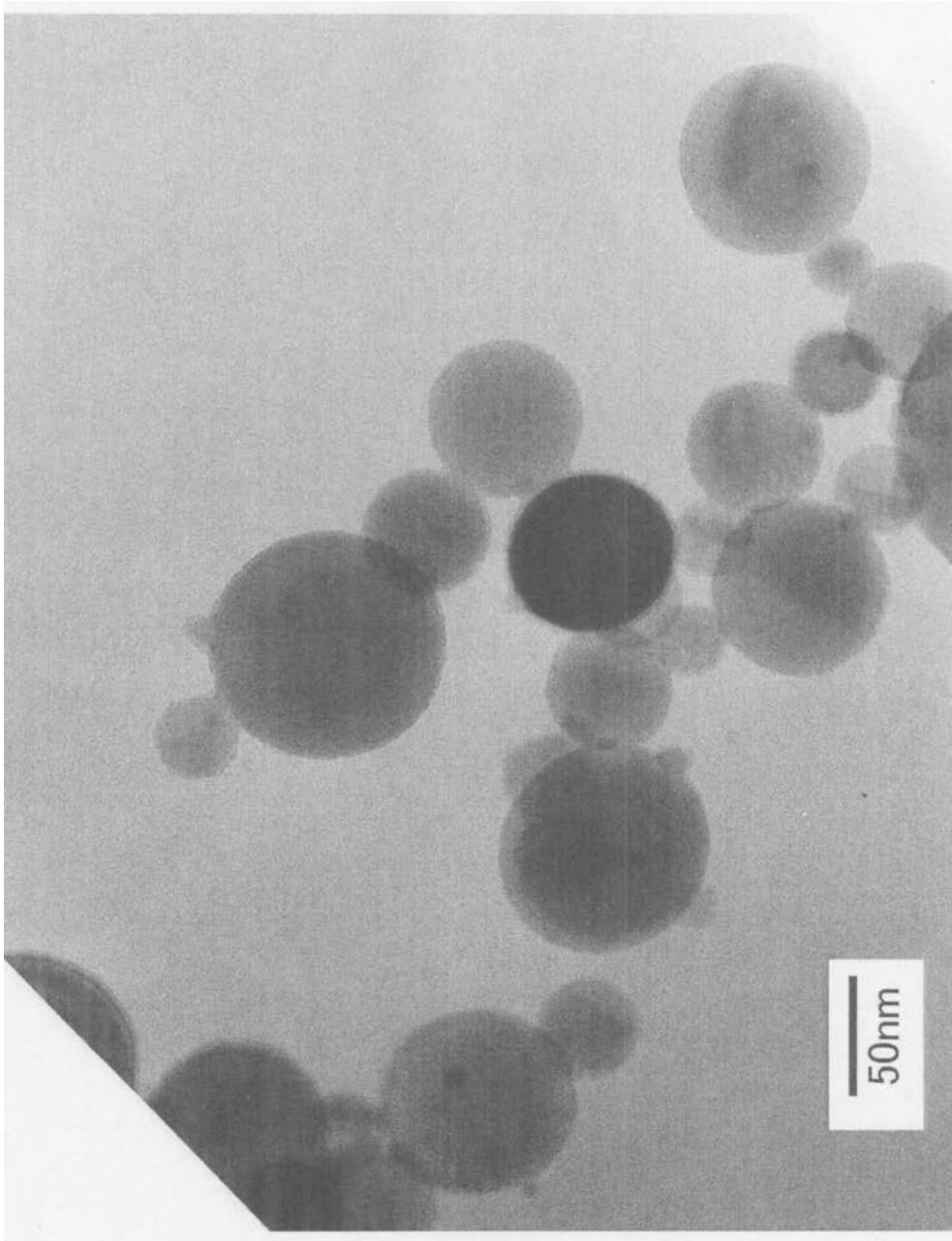
0.0400 μmから2000 μmの計算

体積 100%
 平均径: 0.126 μm
 中位径: 0.124 μm

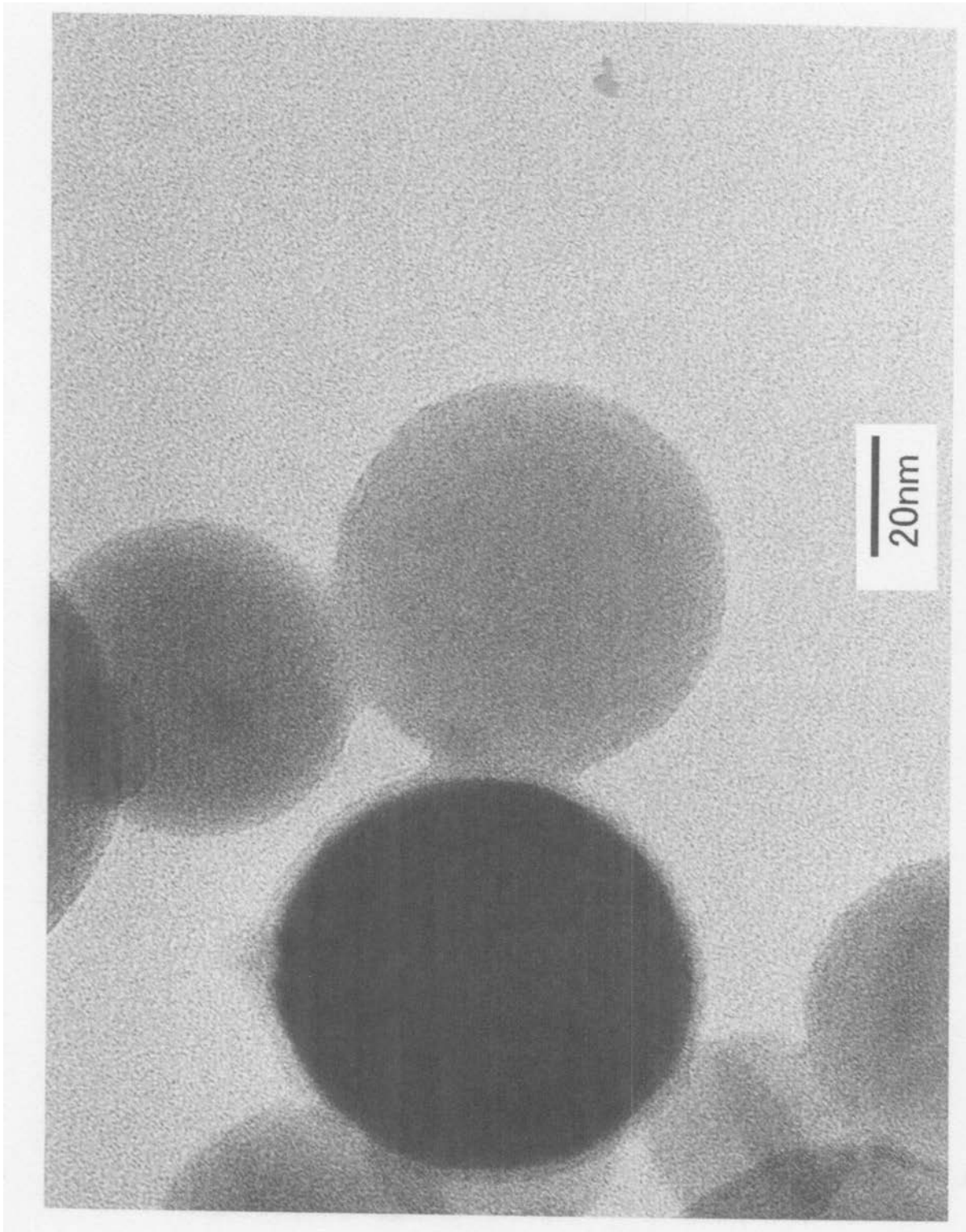
μm	5	10	12	15	20
% <	100	100	100	100	100

[illegible]

【図 10】



【図 11】



【 1 2 】

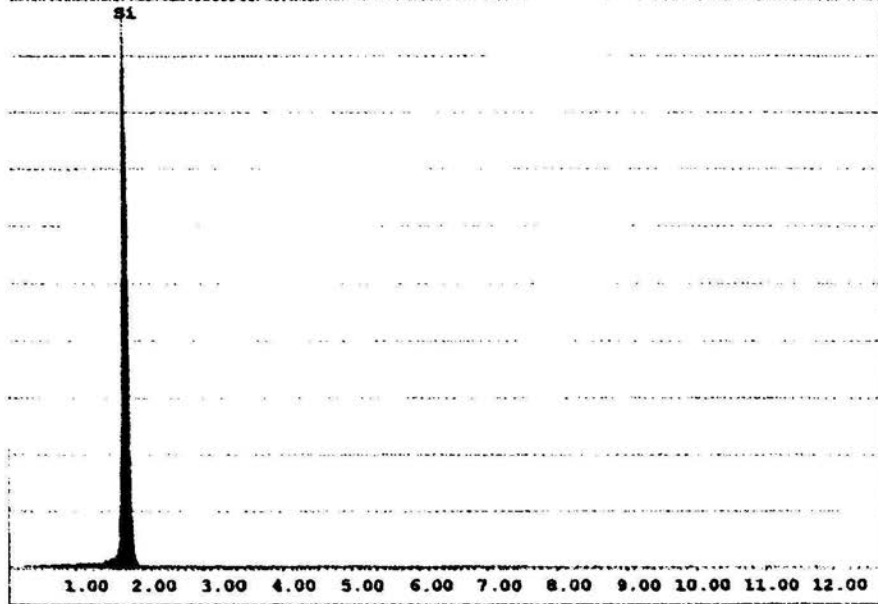
C:\Documents and Settings\Nipra\My Documents\2005\2005_004.spc

Label:2005_004

kV:20.0 Tilt:0.3 Take-off:35.2 Det Type:UTW+ Res:140 Tc:10

FS : 9159 Lsec : 89

15-May-2006 15:50:37



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

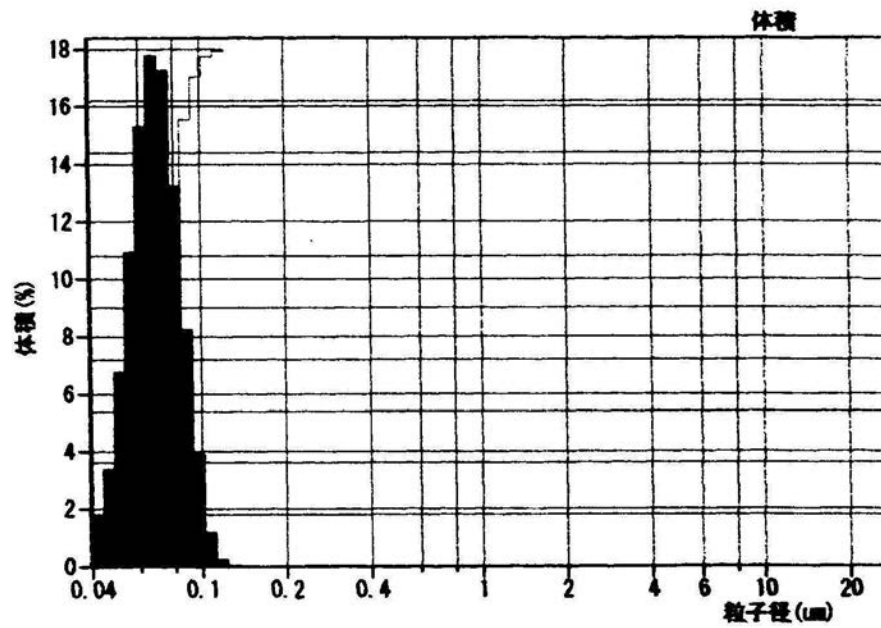
Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
SiK	844.74	3.58	0.36	236.02

【図13】



体積統計 (算術)

24 7月 200617.45. \$

0.0400 μmから2000 μmの計算

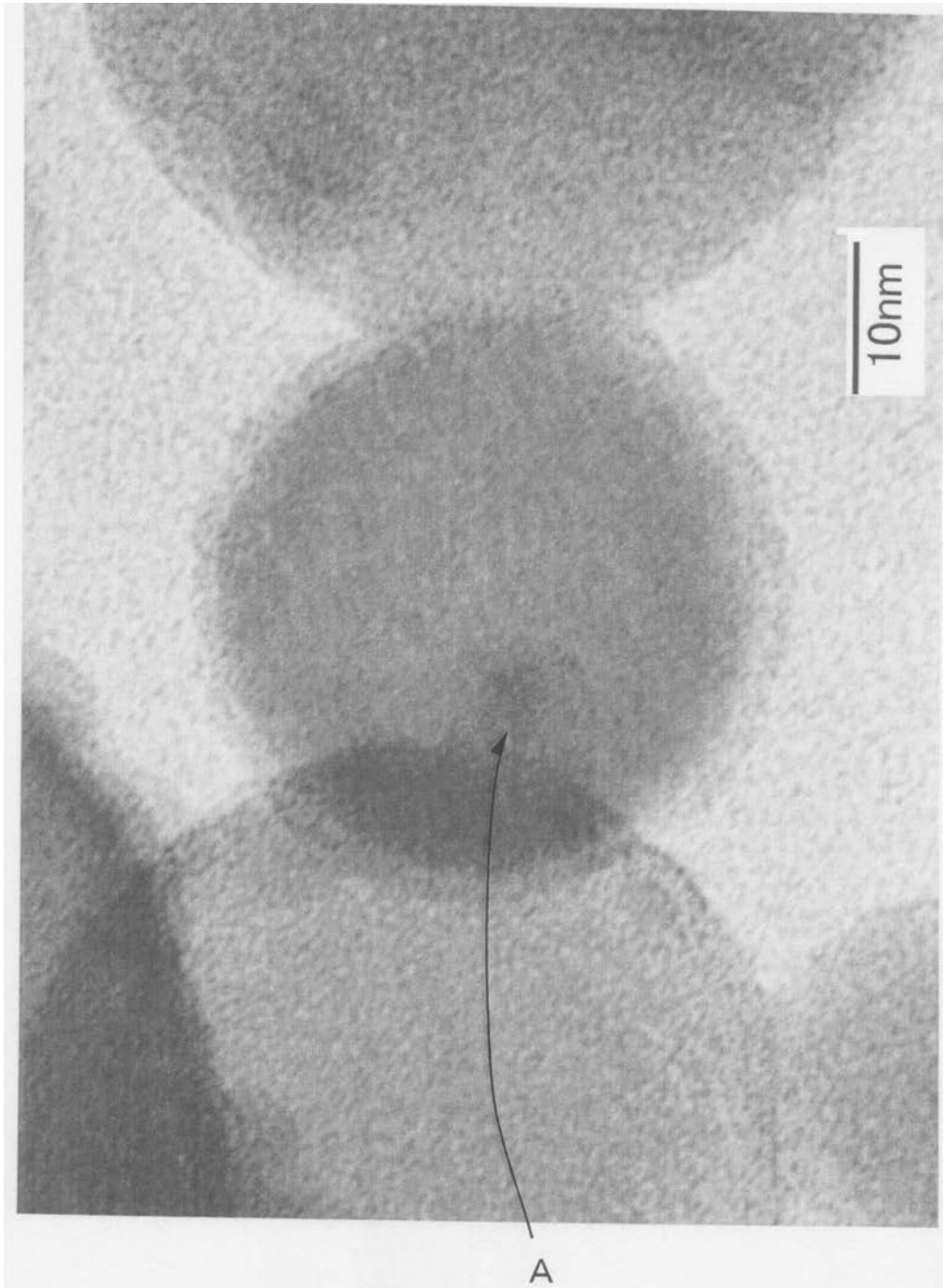
体積 100%
 平均径: 0.0689 μm
 中位径: 0.0679 μm

μm	5	10	12	15	20
% <	100	100	100	100	100

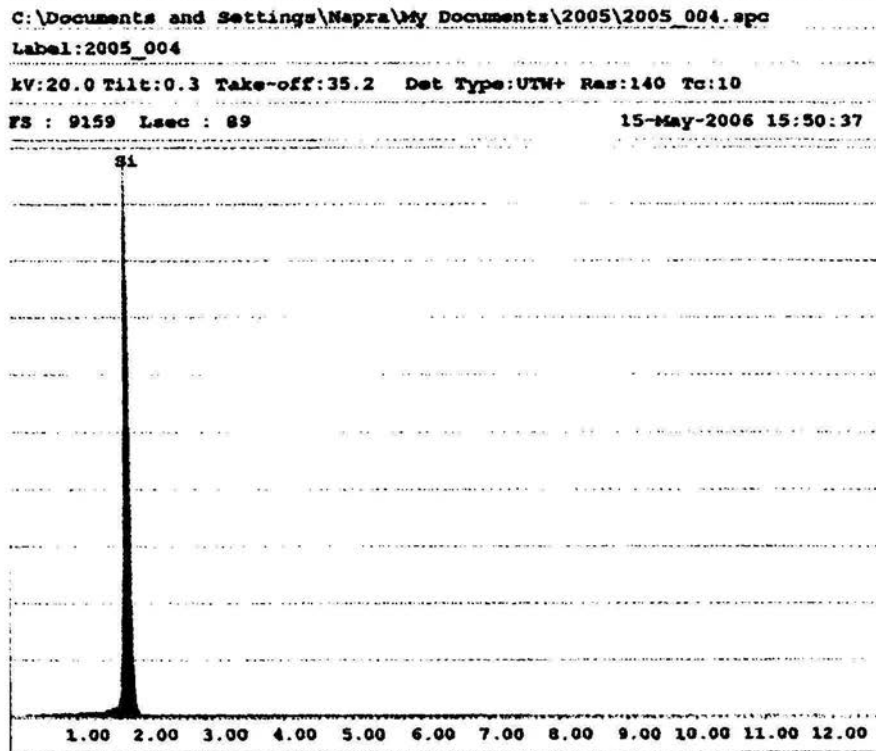
【図 14】

24.7月 200617.45.5	果樹< 体積	果樹< 体積	果樹< 体積	果樹< 体積	果樹< 体積
μm	%	%	μm	%	%
0.040	1.70	0	1.668	0	68.61
0.044	3.39	1.70	1.832	0	78.42
0.048	6.77	5.09	2.011	0	83.89
0.053	10.9	11.9	2.267	0	82.09
0.058	15.3	22.8	2.423	0	101.1
0.064	17.8	38.1	2.660	0	111.0
0.070	17.3	55.9	2.920	0	121.8
0.077	13.3	73.1	3.205	0	133.7
0.084	8.28	86.4	3.519	0	146.8
0.093	3.90	94.7	3.863	0	161.2
0.102	1.18	98.6	4.240	0	178.9
0.112	0.24	99.7	4.655	0	194.2
0.122	0.019	99.98	5.110	0	213.2
0.134	0	100	5.610	0	234.1
0.148	0	100	6.158	0	256.9
0.162	0	100	6.760	0	282.1
0.178	0	100	7.421	0	309.6
0.195	0	100	8.147	0	339.9
0.214	0	100	8.943	0	373.1
0.235	0	100	9.817	0	409.6
0.258	0	100	10.78	0	449.7
0.284	0	100	11.83	0	493.6
0.311	0	100	12.98	0	541.9
0.342	0	100	14.28	0	594.9
0.375	0	100	15.65	0	653.0
0.412	0	100	17.18	0	716.8
0.452	0	100	18.86	0	786.9
0.496	0	100	20.70	0	863.9
0.545	0	100	22.73	0	948.3
0.598	0	100	24.95	0	1041
0.656	0	100	27.39	0	1143
0.721	0	100	30.07	0	1255
0.791	0	100	33.01	0	1377
0.868	0	100	36.24	0	1512
0.953	0	100	39.78	0	1660
1.047	0	100	43.67	0	1822
1.149	0	100	47.94	0	2000
1.261	0	100	52.62	0	
1.385	0	100	57.77	0	
1.520	0	100	63.41	0	

【図 15】



【 16 】



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

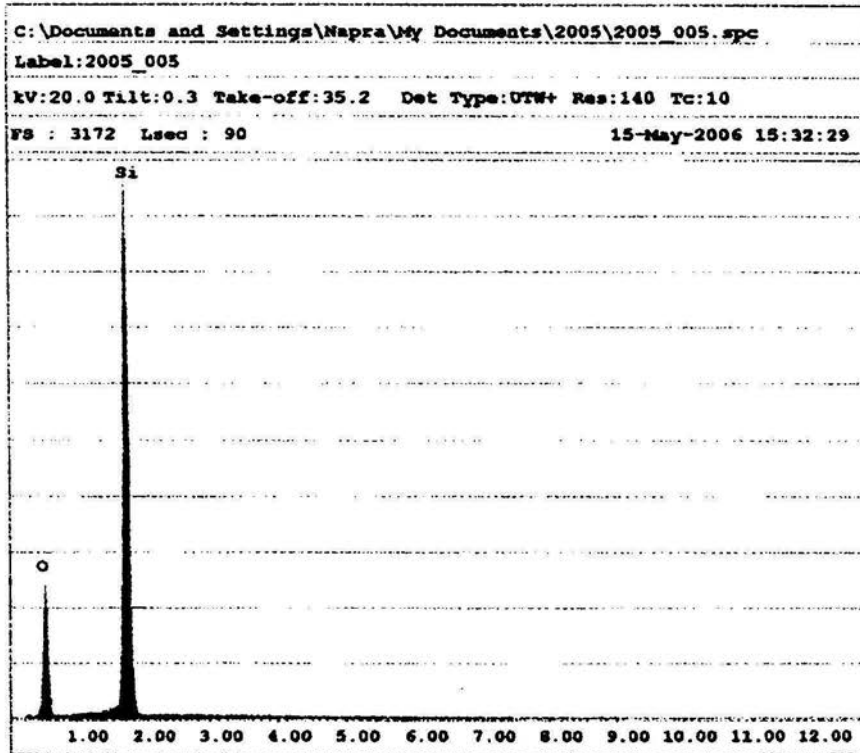
Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
SiK	844.74	3.58	0.36	236.02

【 17 】

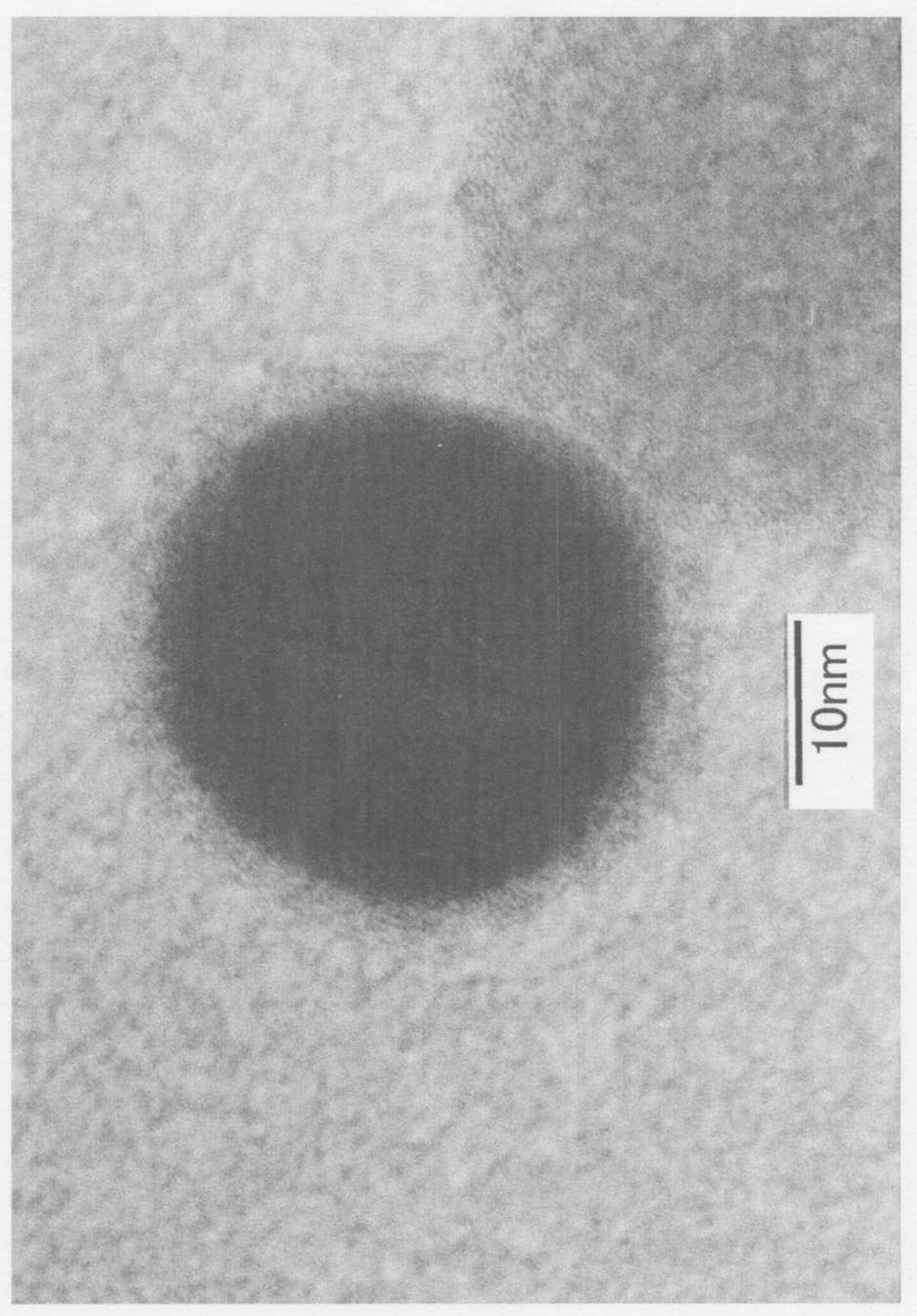


EDAX EAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

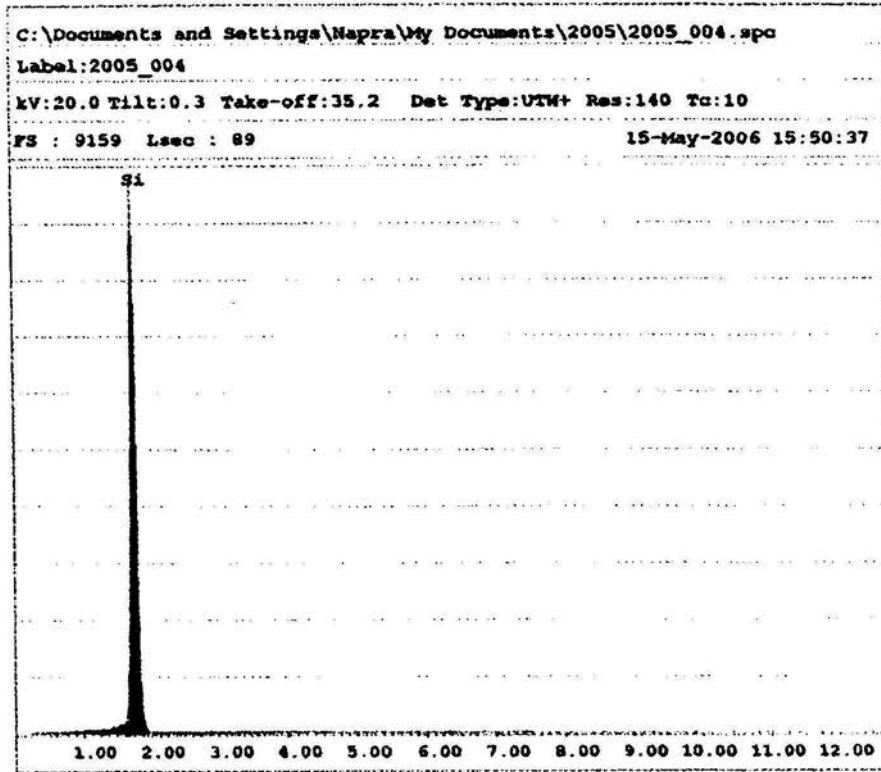
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	41.40	55.37	0.1280	1.0248	0.3014	1.0006
SiK	58.60	44.63	0.4980	0.9821	0.8654	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Skqd Inte.	Inte. Error	P/B
O K	55.07	1.01	1.45	54.49
SiK	286.07	2.61	0.63	109.62

【図 18】



【 19 】



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

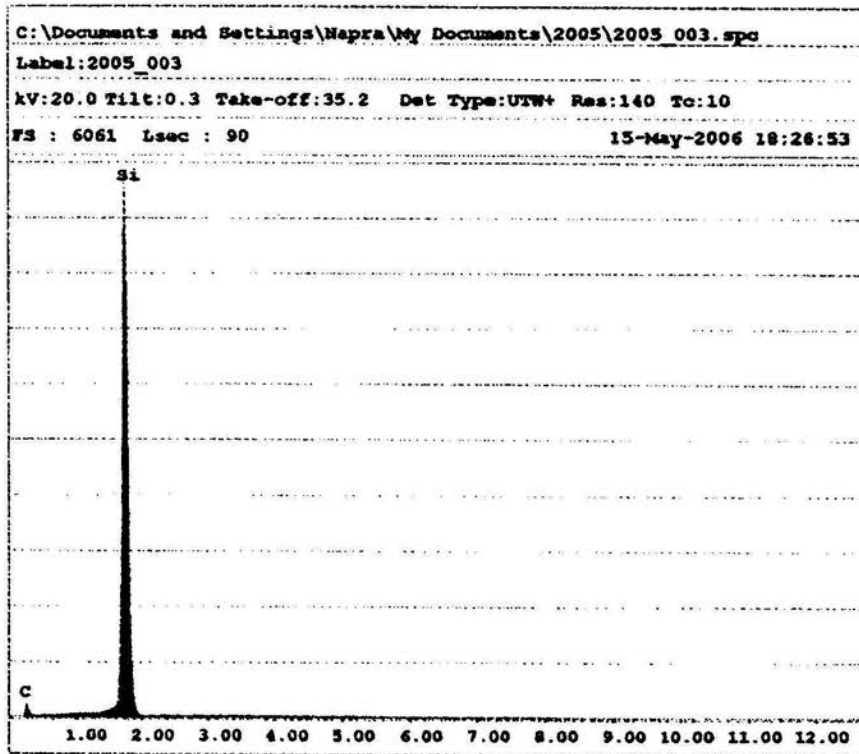
Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
Si	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
Si	844.74	3.58	0.36	236.02

【 20 】



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

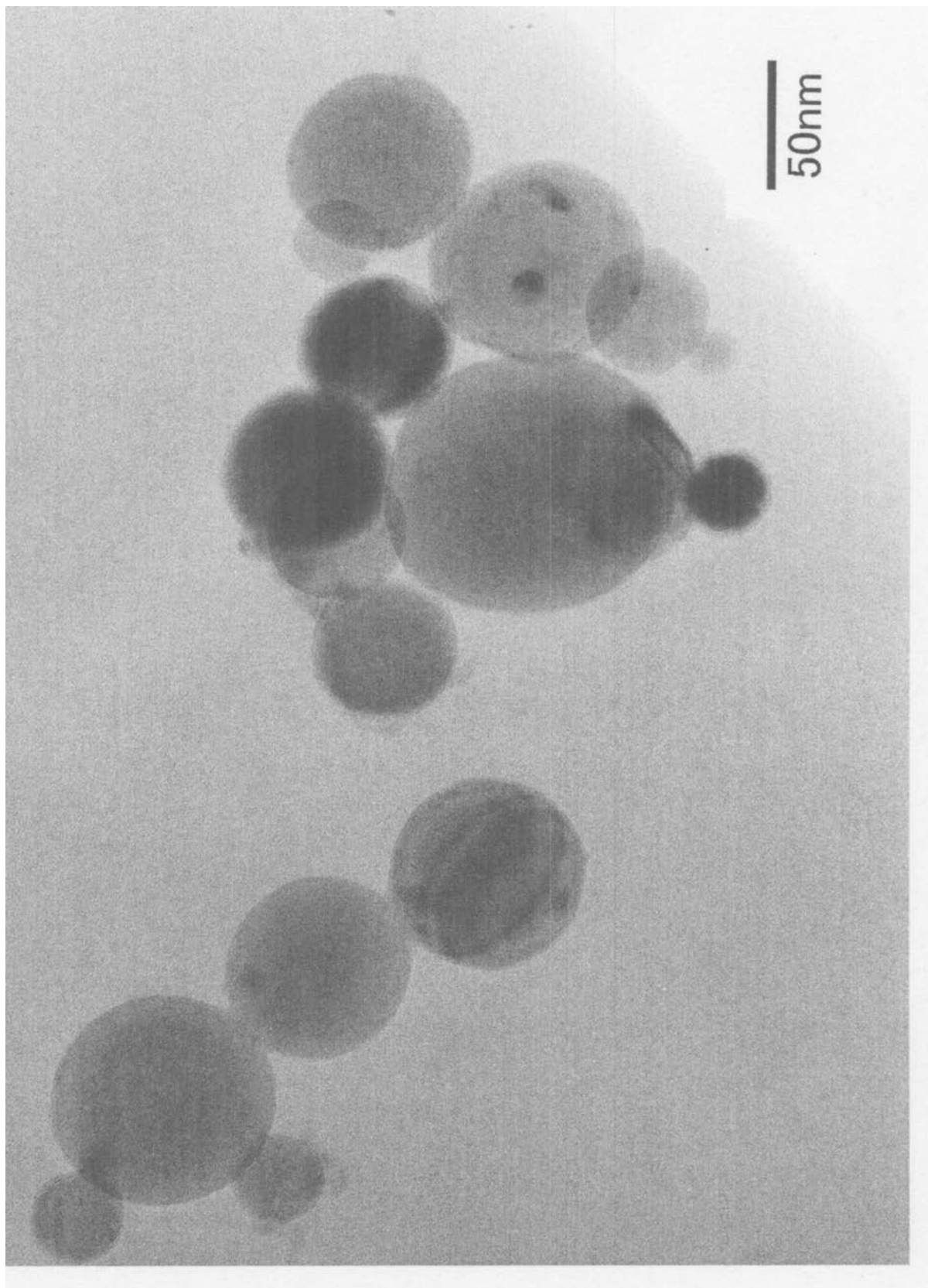
Element Normalized

SEC Table : Default

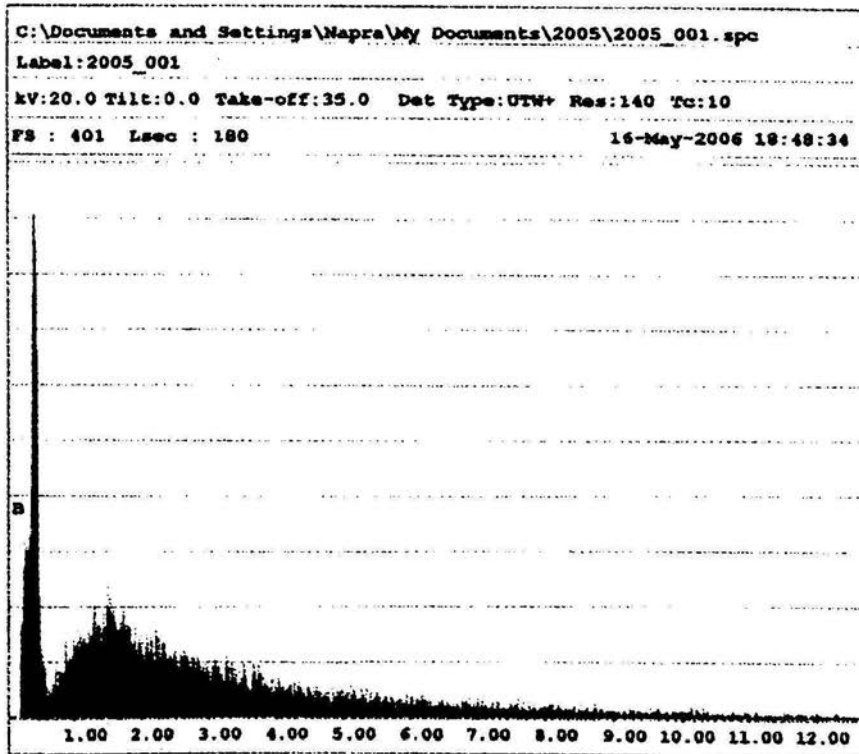
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	34.23	54.89	0.0354	1.0390	0.0996	1.0001
Si K	65.77	45.11	0.6327	0.9791	0.9826	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	8.83	0.40	3.70	22.17
Si K	555.13	1.87	0.45	296.86

【図 21】



【 2 2 】

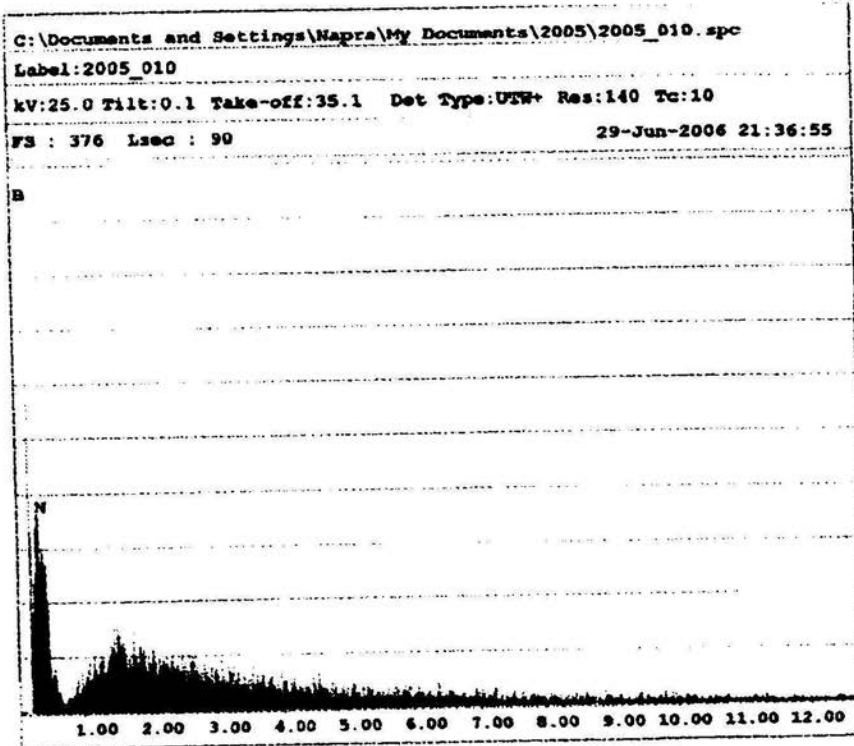


EDAX EAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
B K	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
B K	3.56	0.18	4.14	20.09

【 2 3 】

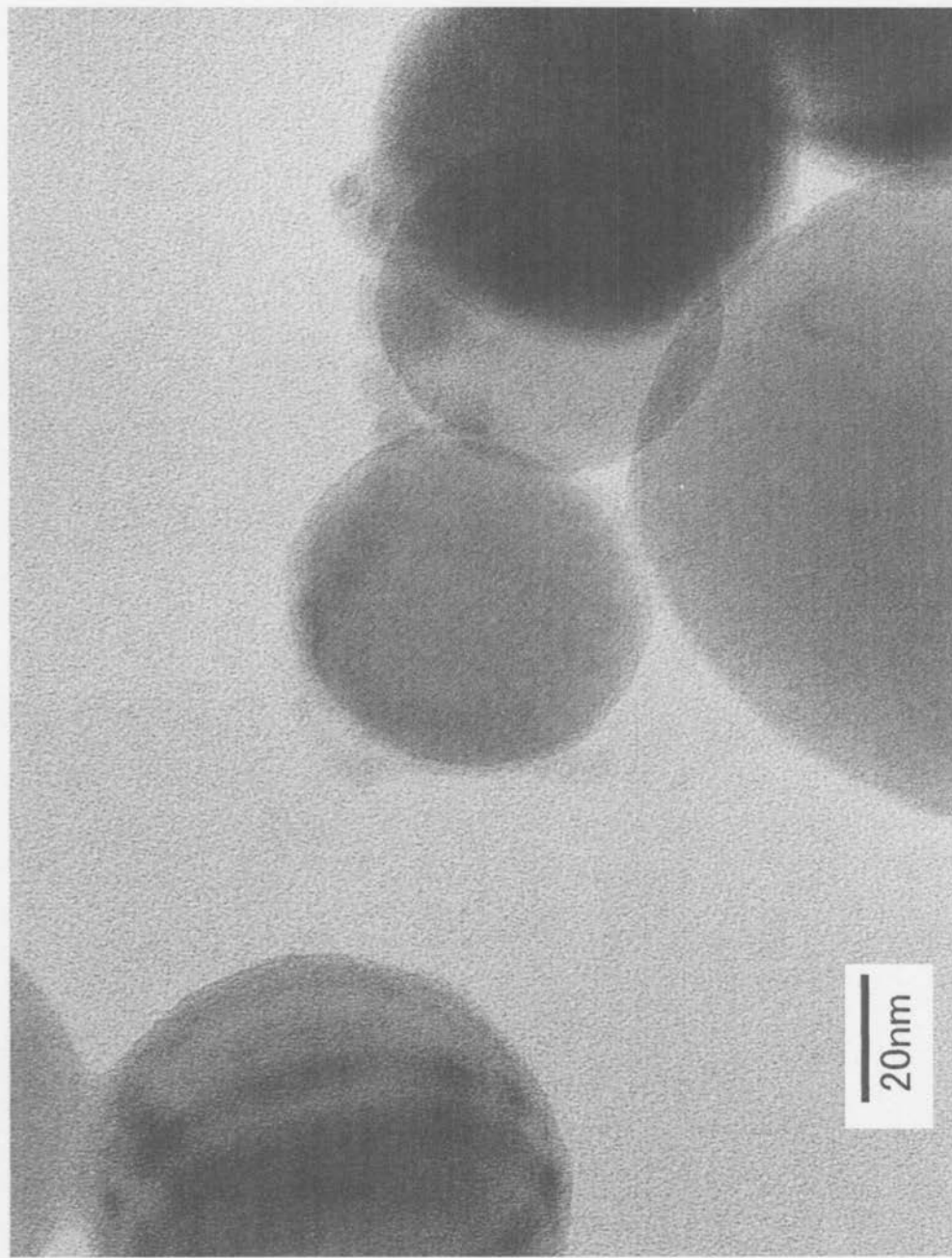


EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

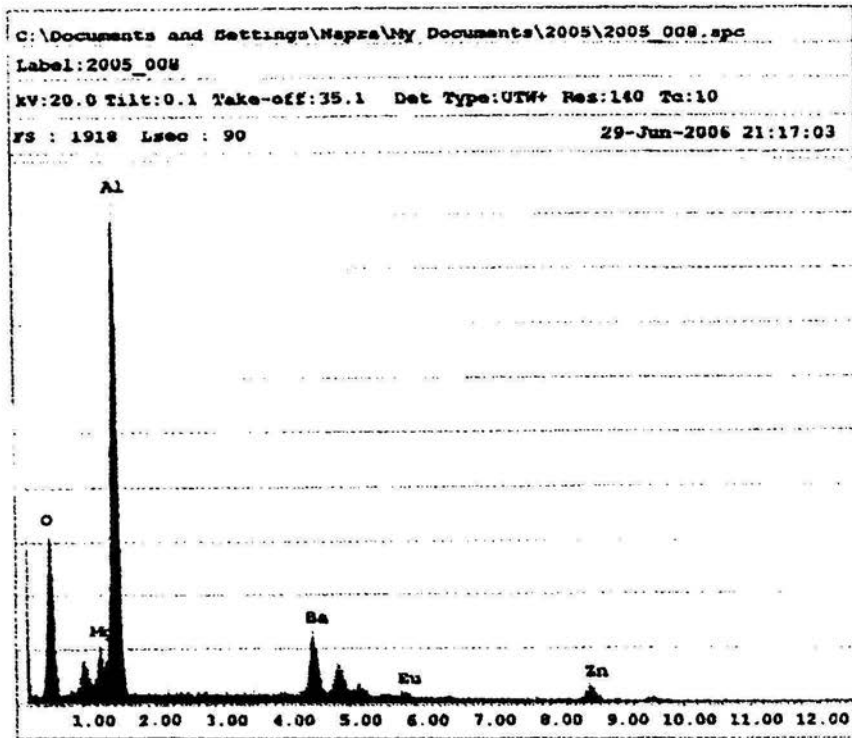
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
B K	77.73	81.89	0.4996	0.9866	0.6515	1.0001
N K	22.27	18.11	0.9275	1.3477	0.1177	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
B K	10.84	0.52	3.35	20.79
N K	7.34	1.48	4.61	4.97

【図 24】



【 25 】



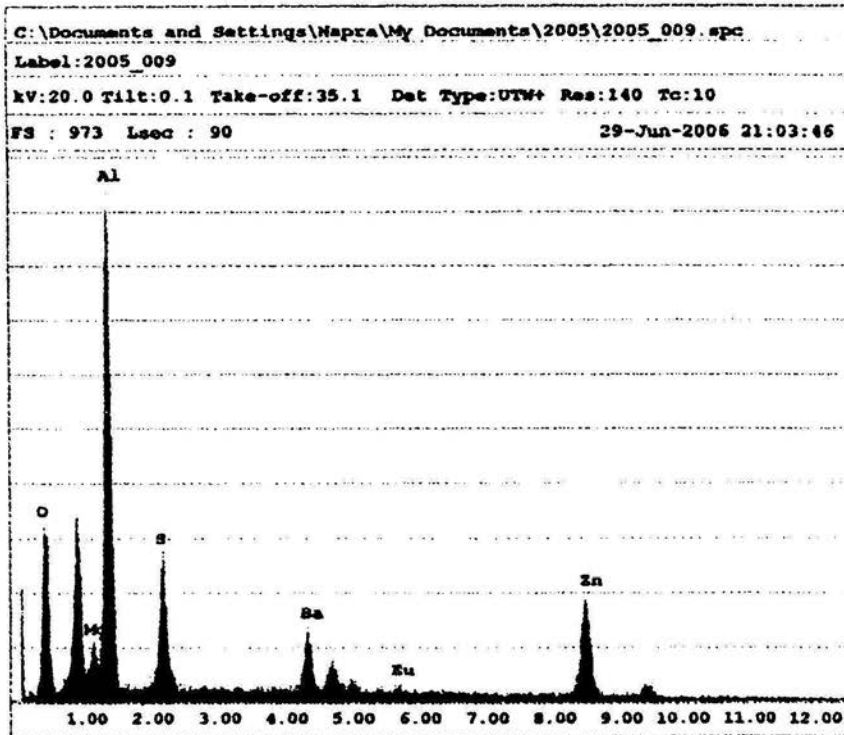
EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

DEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	P
O K	21.62	39.67	0.9905	1.1069	0.3165	1.0006
MgK	4.59	5.55	0.0189	1.0604	0.3858	1.0075
AlK	42.48	46.22	0.2007	1.0290	0.4590	1.0005
BaL	23.04	4.50	0.1730	0.7931	1.0374	1.0040
EuL	2.14	0.41	0.0172	0.7896	1.0104	1.0073
ZnK	9.12	3.65	0.0732	0.9172	0.5031	1.0006
Total	100.00	100.00				

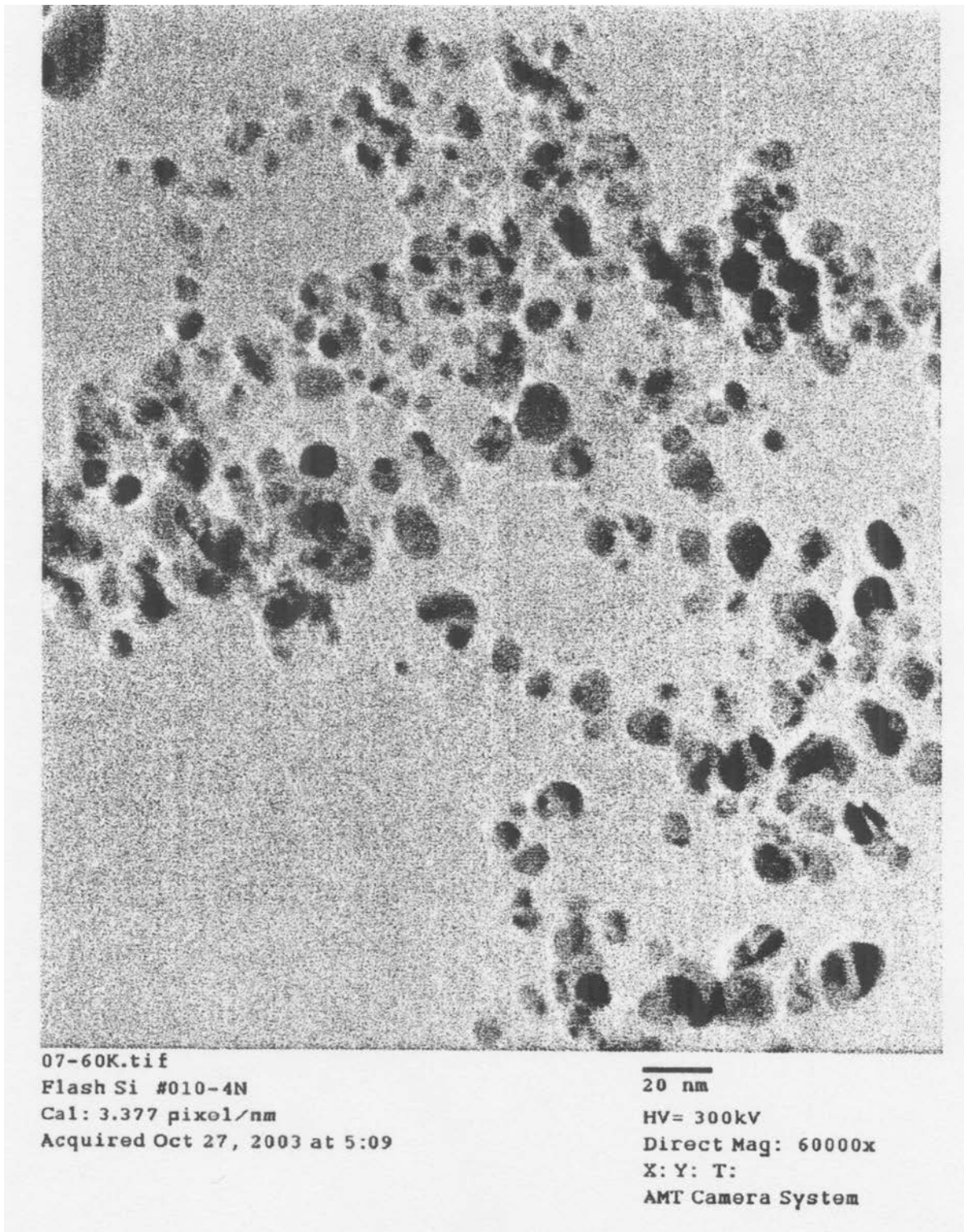
【 26 】



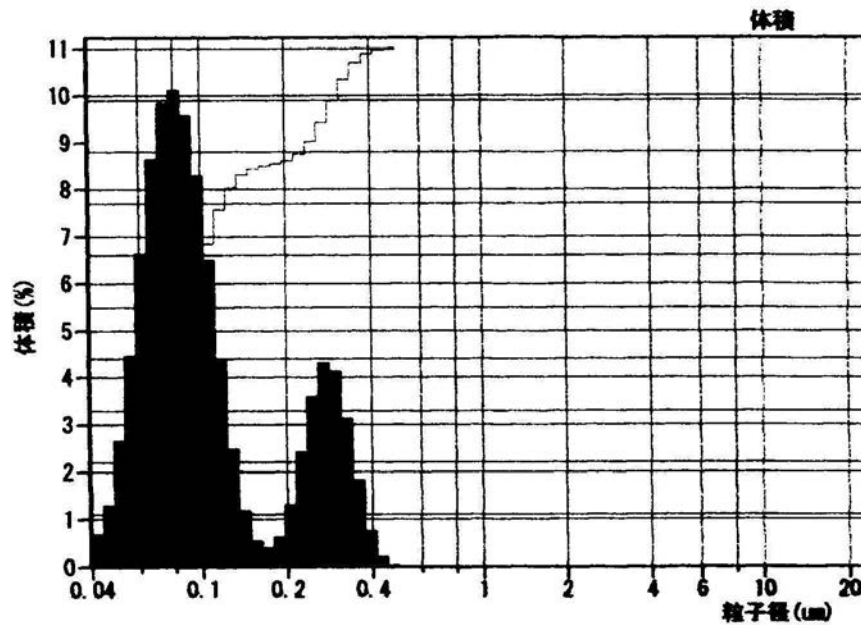
EDAX EAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt. %	At. %	N-Ratio	Z	A	F
O K	16.03	13.03	0.0514	1.1134	0.2892	1.0009
MgK	3.68	4.97	0.0118	1.0673	0.2980	1.0047
AlK	29.98	36.49	0.1200	1.0357	0.3862	1.0010
S K	6.93	7.10	0.0441	1.0652	0.5963	1.0013
BaL	12.57	2.77	0.0958	0.7986	1.0261	1.0102
EuL	1.00	0.23	0.0091	0.7950	1.0260	1.0329
ZnK	30.63	15.41	0.2806	0.9232	0.9910	1.0000
Total	100.00	100.00				

【図 27】



【図 28】



体積統計(算術)

25 7月 200612.10.\$

0.0400 μmから2000 μmの計算

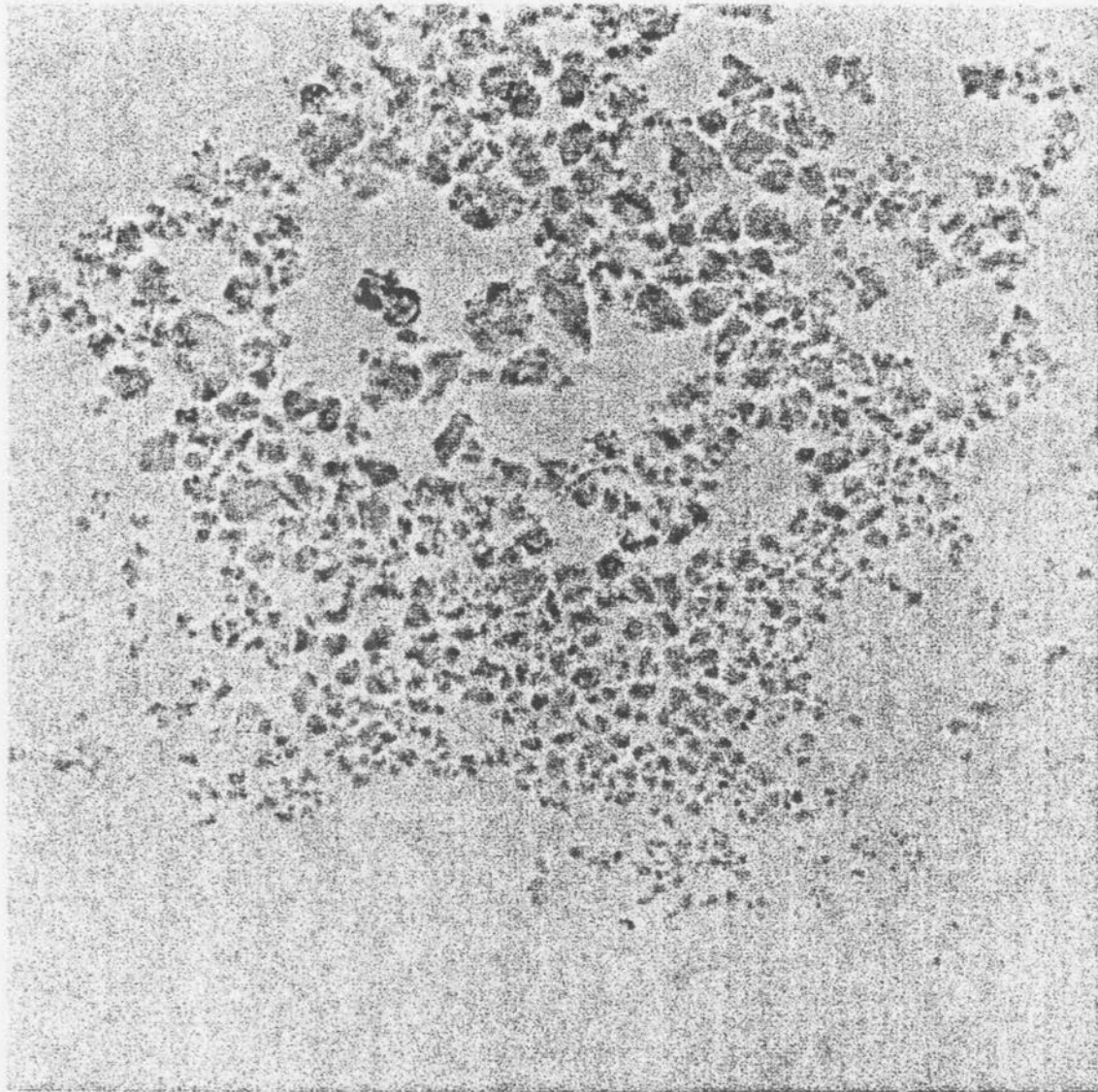
体積 100%
 平均径: 0.128 μm
 中位径: 0.0892 μm

μm	5	10	12	15	20
% <	100	100	100	100	100

【図 29】

25.7月 200612.10.5	身長(低部) mm	身長 mm	体重 kg	身長(低部) mm	身長 mm	体重 kg	身長(低部) mm	身長 mm	体重 kg
	0.040	0.68	0	1.568	0	0	69.61	0	100
	0.044	1.30	0.68	1.832	0	0	76.42	0	100
	0.048	2.66	1.98	2.011	0	0	83.89	0	100
	0.053	4.46	4.64	2.207	0	0	92.09	0	100
	0.058	6.63	9.10	2.423	0	0	101.1	0	100
	0.064	8.66	15.7	2.660	0	0	111.0	0	100
	0.070	9.84	24.4	2.920	0	0	121.8	0	100
	0.077	10.1	34.2	3.205	0	0	133.7	0	100
	0.077	10.1	34.2	3.205	0	0	133.7	0	100
	0.084	9.58	44.3	3.519	0	0	146.8	0	100
	0.083	8.28	53.9	3.853	0	0	161.2	0	100
	0.102	6.90	62.2	4.240	0	0	176.9	0	100
	0.112	4.38	68.7	4.655	0	0	194.2	0	100
	0.122	2.49	73.1	5.110	0	0	213.2	0	100
	0.134	1.18	75.6	5.610	0	0	234.1	0	100
	0.148	0.53	76.7	6.158	0	0	254.9	0	100
	0.162	0.39	77.3	6.780	0	0	282.1	0	100
	0.178	0.62	77.7	7.421	0	0	309.6	0	100
	0.196	1.30	78.3	8.147	0	0	338.9	0	100
	0.214	2.42	79.6	8.943	0	0	373.1	0	100
	0.235	3.60	82.0	9.817	0	0	408.6	0	100
	0.258	4.32	85.6	10.78	0	0	449.7	0	100
	0.284	4.13	89.9	11.83	0	0	493.6	0	100
	0.311	3.14	94.9	12.99	0	0	541.9	0	100
	0.342	1.82	97.2	14.26	0	0	594.9	0	100
	0.375	0.76	99.0	15.65	0	0	653.0	0	100
	0.412	0.20	99.8	17.18	0	0	716.8	0	100
	0.452	0.032	99.97	18.86	0	0	786.9	0	100
	0.496	0.0016	99.968	20.70	0	0	863.9	0	100
	0.545	0	100	22.73	0	0	948.3	0	100
	0.598	0	100	24.86	0	0	1041	0	100
	0.656	0	100	27.39	0	0	1143	0	100
	0.721	0	100	30.07	0	0	1255	0	100
	0.791	0	100	33.01	0	0	1377	0	100
	0.868	0	100	36.24	0	0	1512	0	100
	0.953	0	100	39.78	0	0	1680	0	100
	1.047	0	100	43.67	0	0	1822	0	100
	1.149	0	100	47.94	0	0	2000	0	100
	1.261	0	100	52.62	0	0		0	100
	1.385	0	100	57.77	0	0		0	100
	1.520	0	100	63.41	0	0		0	100

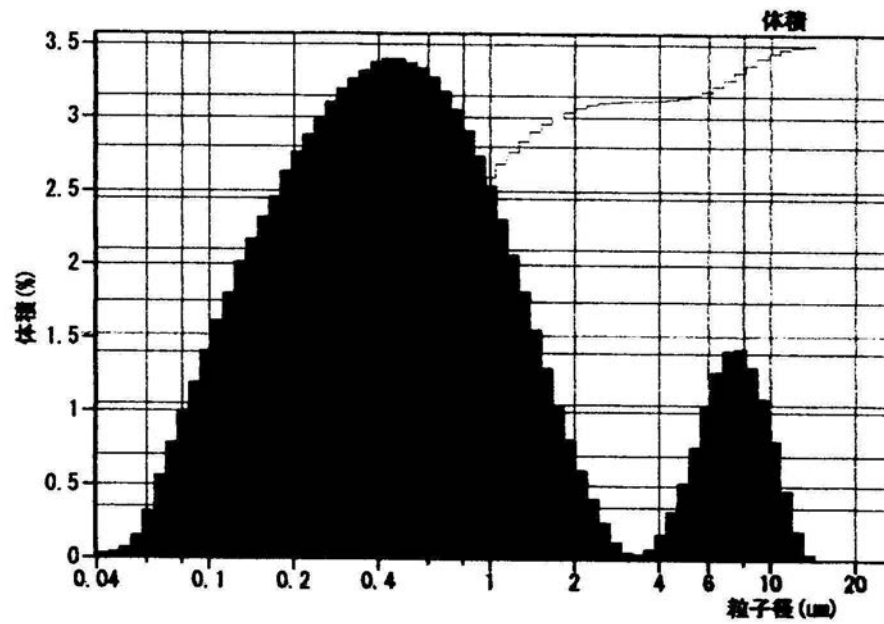
【図 30】



02-5K.tif
Si C n.c.s
Cal: .281 pixel/nm
Acquired Nov 5, 2003 at 11:26

500 nm
Direct Mag: 5000x
X: Y: T:
AMT Camera System

【図 3 1】



体積統計(算術)

25 7月 200617.28. \$

0.0400 μmから2000 μmの計算

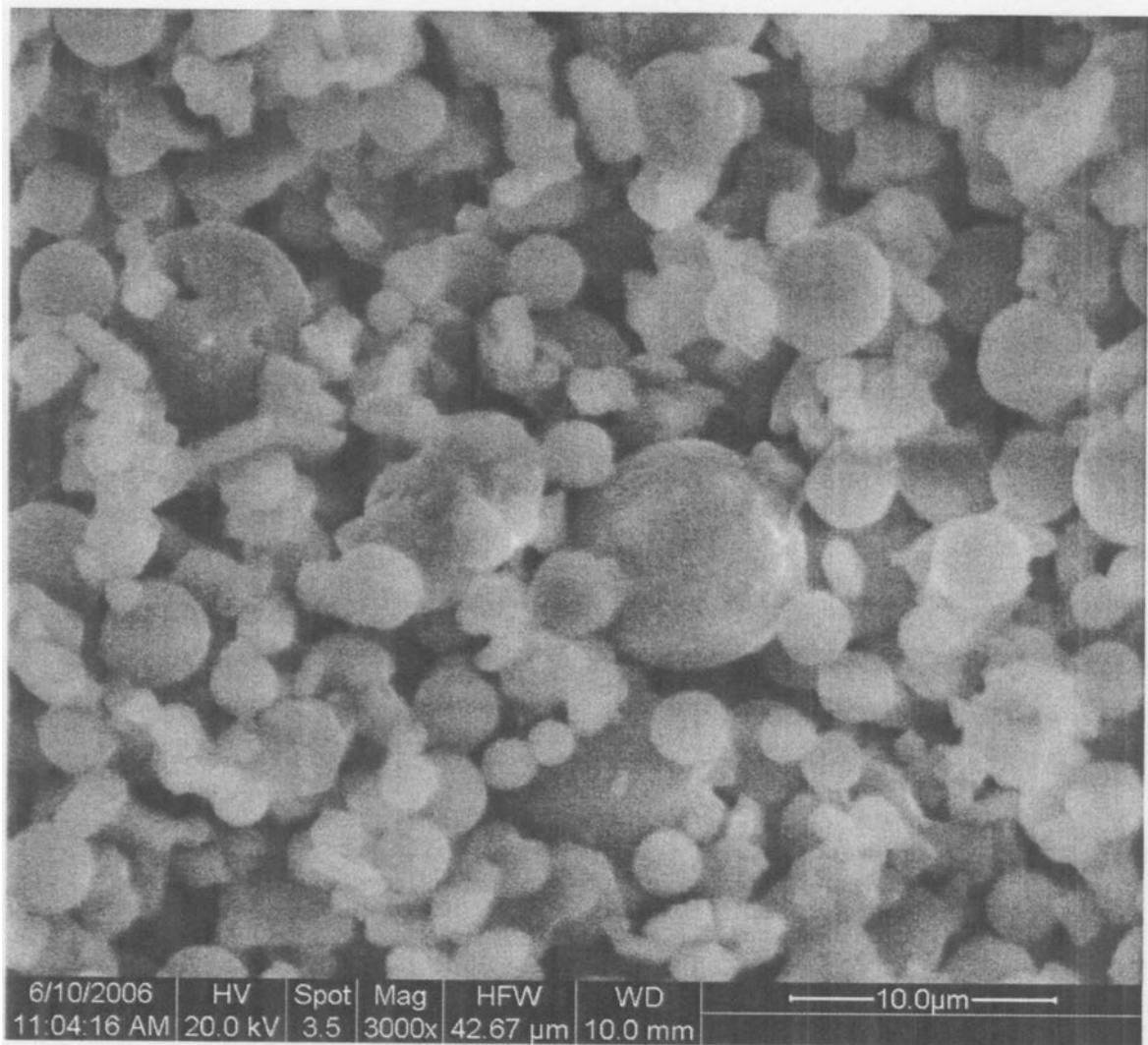
体積 100%
 平均径: 1.319 μm
 中位径: 0.467 μm

μm	5	10	12	15	20
% <	90.0	98.6	99.8	99.998	100

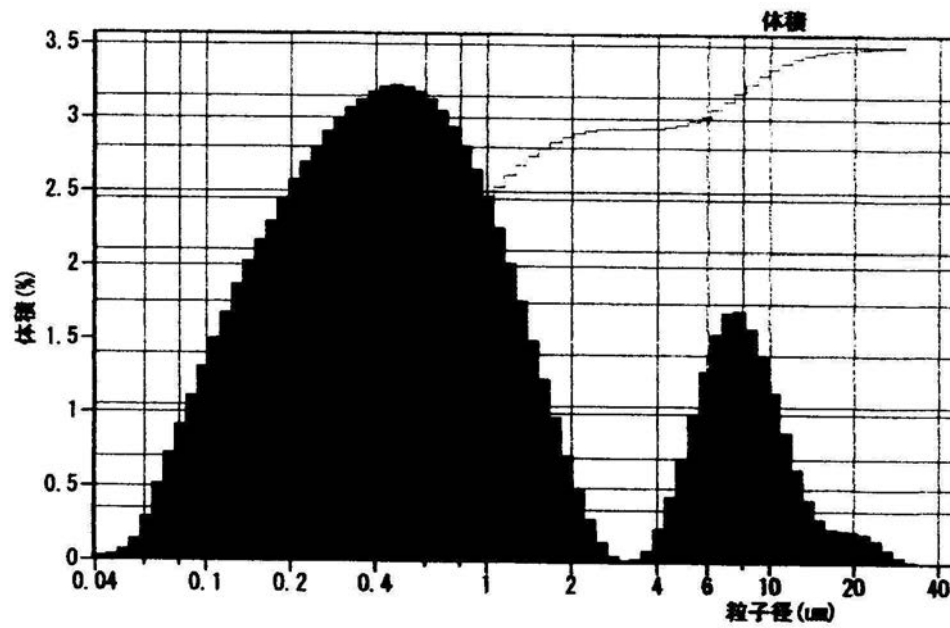
26 7月 2006 17.28.8

升水率(%)	原価 体積	原価 体積	升水率(%)	原価 体積	原価 体積	升水率(%)	原価 体積	原価 体積	升水率(%)	原価 体積	原価 体積
0.040	0.031	0	1.668	1.05	85.7	0.040	0.031	0	1.668	1.05	85.7
0.044	0.042	0.031	1.832	0.81	96.8	0.044	0.042	0.031	1.832	0.81	96.8
0.048	0.071	0.074	2.011	0.60	97.6	0.048	0.071	0.074	2.011	0.60	97.6
0.052	0.15	0.14	2.207	0.41	98.2	0.052	0.15	0.14	2.207	0.41	98.2
0.056	0.32	0.30	2.423	0.25	98.6	0.056	0.32	0.30	2.423	0.25	98.6
0.064	0.56	0.61	2.660	0.11	98.9	0.064	0.56	0.61	2.660	0.11	98.9
0.070	0.79	1.17	2.920	0.047	99.0	0.070	0.79	1.17	2.920	0.047	99.0
0.077	0.99	2.95	3.205	0.033	99.1	0.077	0.99	2.95	3.205	0.033	99.1
0.083	1.20	5.56	3.519	0.072	99.2	0.083	1.20	5.56	3.519	0.072	99.2
0.093	1.41	8.98	3.863	0.17	99.3	0.093	1.41	8.98	3.863	0.17	99.3
0.102	1.62	11.0	4.240	0.32	99.5	0.102	1.62	11.0	4.240	0.32	99.5
0.112	1.81	13.2	4.655	0.52	99.6	0.112	1.81	13.2	4.655	0.52	99.6
0.122	2.01	15.5	5.110	0.76	99.7	0.122	2.01	15.5	5.110	0.76	99.7
0.134	2.32	17.9	5.610	1.04	99.9	0.134	2.32	17.9	5.610	1.04	99.9
0.148	2.46	20.6	6.196	1.28	99.9	0.148	2.46	20.6	6.196	1.28	99.9
0.162	2.63	23.3	6.760	1.42	99.2	0.162	2.63	23.3	6.760	1.42	99.2
0.178	2.77	26.2	7.421	1.43	96.1	0.178	2.77	26.2	7.421	1.43	96.1
0.196	2.88	29.2	8.147	1.31	97.4	0.196	2.88	29.2	8.147	1.31	97.4
0.214	2.99	32.3	8.943	1.09	98.5	0.214	2.99	32.3	8.943	1.09	98.5
0.235	3.11	35.5	9.817	0.81	99.3	0.235	3.11	35.5	9.817	0.81	99.3
0.258	3.20	38.9	10.76	0.47	99.8	0.258	3.20	38.9	10.76	0.47	99.8
0.284	3.27	42.1	11.83	0.19	99.9	0.284	3.27	42.1	11.83	0.19	99.9
0.311	3.32	45.5	12.99	0.039	99.97	0.311	3.32	45.5	12.99	0.039	99.97
0.342	3.38	48.9	14.26	0	100	0.342	3.38	48.9	14.26	0	100
0.375	3.40	52.3	15.65	0	100	0.375	3.40	52.3	15.65	0	100
0.412	3.40	55.7	17.18	0	100	0.412	3.40	55.7	17.18	0	100
0.452	3.38	59.0	18.96	0	100	0.452	3.38	59.0	18.96	0	100
0.496	3.34	62.3	20.70	0	100	0.496	3.34	62.3	20.70	0	100
0.545	3.27	65.5	22.72	0	100	0.545	3.27	65.5	22.72	0	100
0.598	3.18	68.5	24.95	0	100	0.598	3.18	68.5	24.95	0	100
0.656	3.06	71.4	27.39	0	100	0.656	3.06	71.4	27.39	0	100
0.721	2.91	74.2	30.07	0	100	0.721	2.91	74.2	30.07	0	100
0.791	2.88	76.7	33.01	0	100	0.791	2.88	76.7	33.01	0	100
0.868	2.54	79.0	36.24	0	100	0.868	2.54	79.0	36.24	0	100
0.953	2.07	81.1	39.76	0	100	0.953	2.07	81.1	39.76	0	100
1.047	1.82	8	43.67	0	100	1.047	1.82	8	43.67	0	100
1.149	1.56	82.9	47.94	0	100	1.149	1.56	82.9	47.94	0	100
1.261	1.30	84.4	52.62	0	100	1.261	1.30	84.4	52.62	0	100
1.385	1.520		57.77	0	100	1.385	1.520		57.77	0	100
1.520			63.41	0	100	1.520			63.41	0	100

【図 33】



【図 3 4】



体積統計(算術)

25 7月 2006 17.19. \$

0.0400 μmから2000 μmの計算

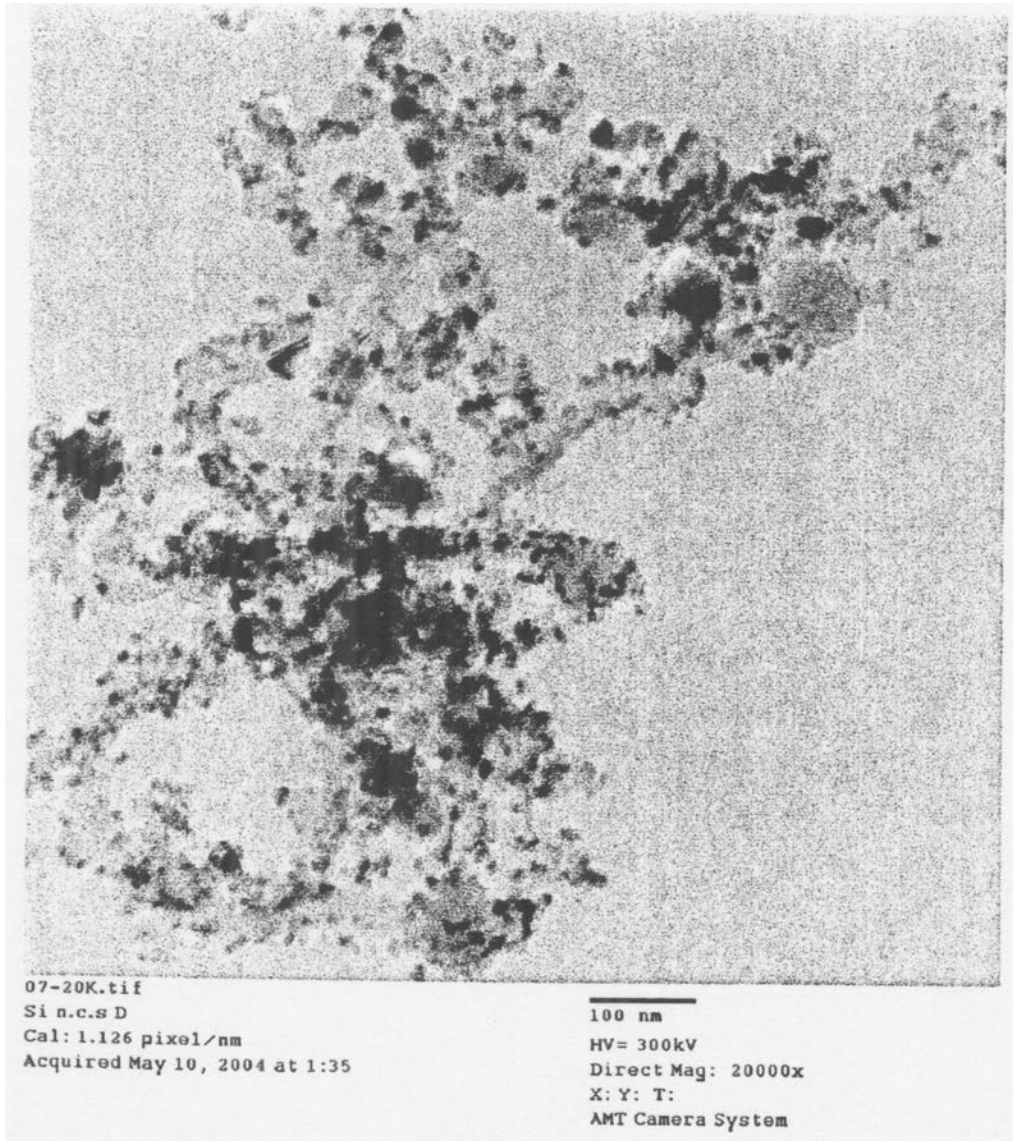
体積 100%
 平均径: 1.905 μm
 中位径: 0.512 μm

μm	5	10	12	15	20
% <	85.1	95.7	97.6	98.7	99.4

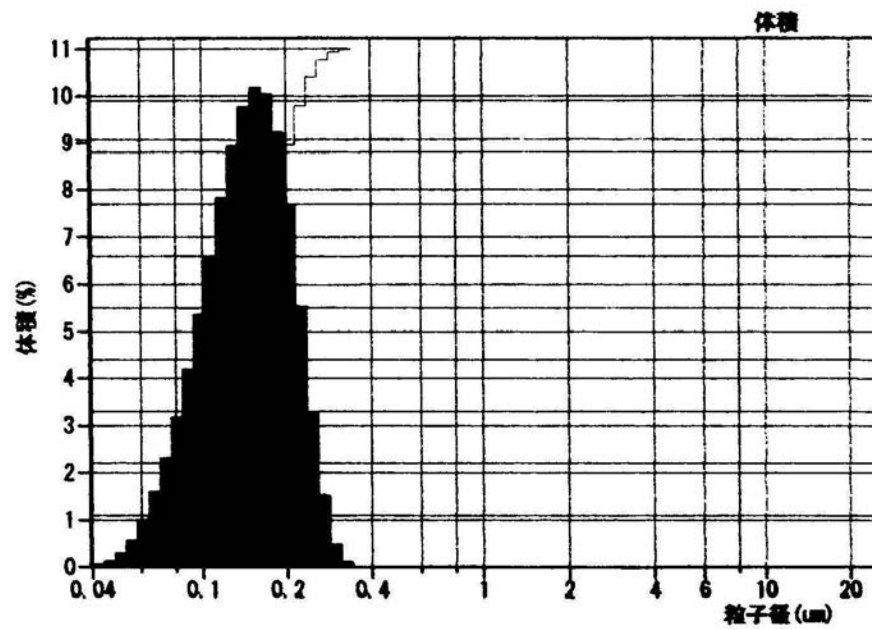
25 7月 2006 17.19. \$

[illegible]

【図 36】



【図 37】



体積統計(算術)

25 7月 200614. 21. \$

0.0400 μmから2000 μmの計算

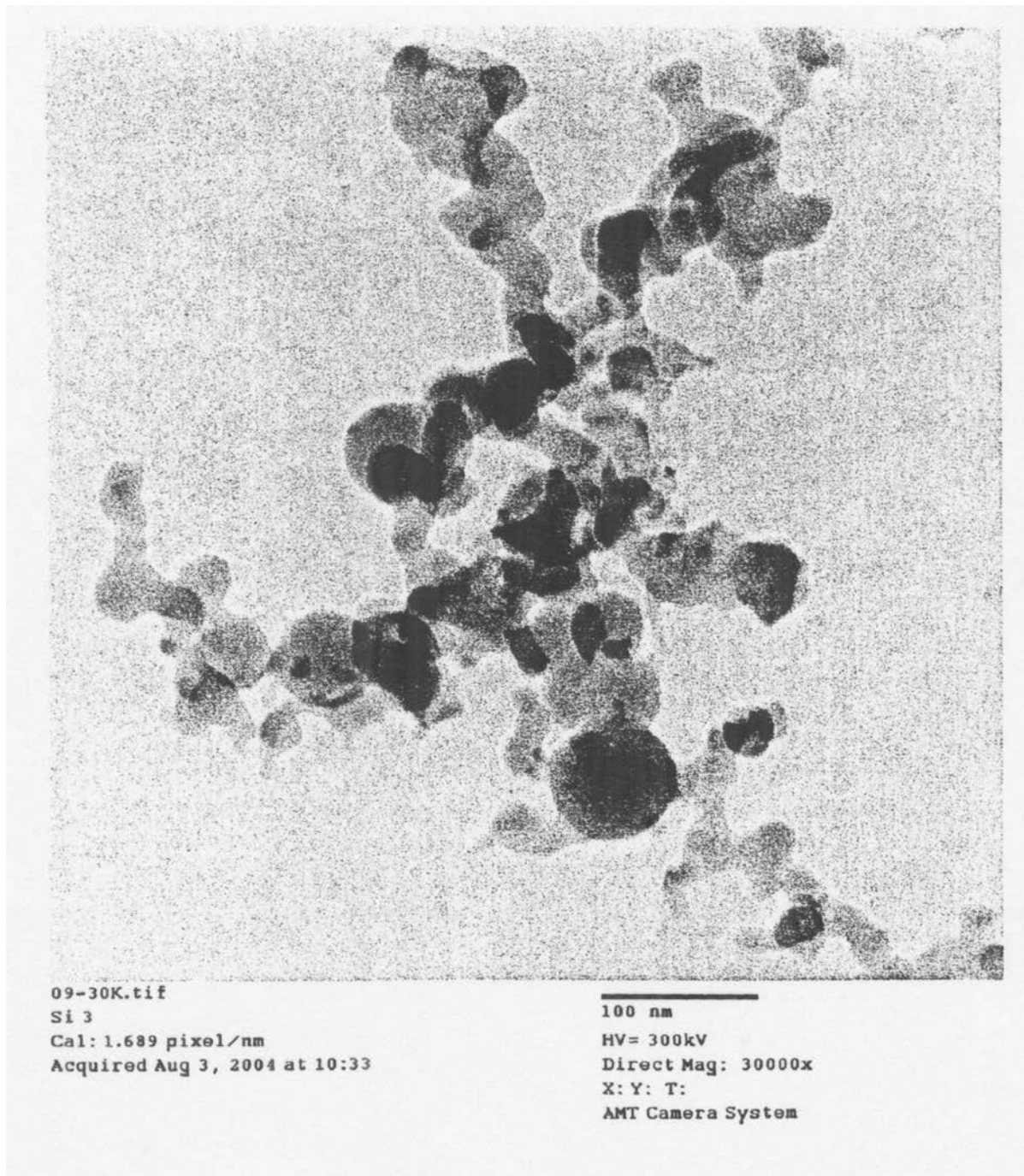
体積 100%
 平均径: 0.149 μm
 中位径: 0.145 μm

μm	5	10	12	15	20
% <	100	100	100	100	100

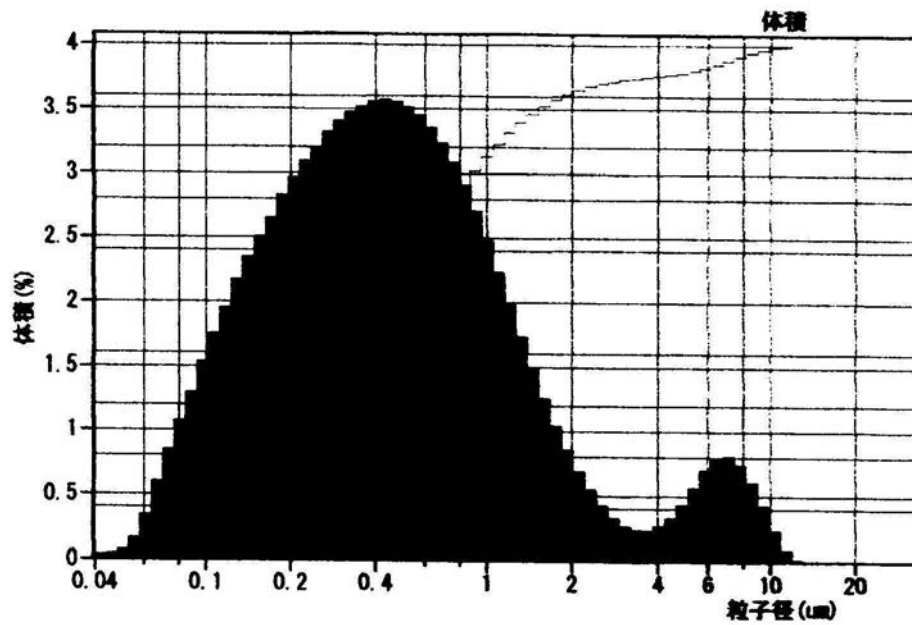
【図 38】

25.7月 200614.21.\$	昇程< 体積 %	昇程< 体積 %	昇程< 体積 %	昇程< 体積 %	昇程< 体積 %	昇程< 体積 %
0.040	0.060	0.068	1.668	69.61	0.000	100
0.044	0.13	1.832	1.832	76.42	0.000	100
0.048	0.20	2.011	2.011	83.89	0.000	100
0.053	0.37	2.207	2.207	92.08	0.000	100
0.058	1.01	2.423	2.423	101.1	0.000	100
0.064	1.60	2.660	2.660	111.0	0.000	100
0.070	2.32	2.920	2.920	121.8	0.000	100
0.077	3.18	3.205	3.205	133.7	0.000	100
0.084	4.20	3.519	3.519	148.8	0.000	100
0.093	5.35	3.863	3.863	161.2	0.000	100
0.102	6.59	4.240	4.240	176.9	0.000	100
0.112	7.83	4.655	4.655	194.2	0.000	100
0.122	8.94	5.110	5.110	213.2	0.000	100
0.134	9.77	5.610	5.610	234.1	0.000	100
0.148	10.2	6.158	6.158	258.9	0.000	100
0.162	10.0	6.780	6.780	282.1	0.000	100
0.178	9.24	7.421	7.421	308.6	0.000	100
0.195	7.70	8.147	8.147	338.9	0.000	100
0.214	5.55	8.943	8.943	373.1	0.000	100
0.235	3.30	9.817	9.817	409.6	0.000	100
0.258	1.51	10.78	10.78	449.7	0.000	100
0.284	0.49	11.83	11.83	493.6	0.000	100
0.311	0.10	12.99	12.99	541.9	0.000	100
0.342	0.011	14.28	14.28	594.9	0.000	100
0.375	0.0028	15.65	15.65	653.0	0.000	100
0.412	0	17.18	17.18	716.8	0.000	100
0.452	0	18.86	18.86	786.9	0.000	100
0.496	0	20.70	20.70	863.9	0.000	100
0.546	0	22.73	22.73	948.3	0.000	100
0.598	0	24.95	24.95	1041	0.000	100
0.656	0	27.39	27.39	1143	0.000	100
0.721	0	30.07	30.07	1255	0.000	100
0.791	0	33.01	33.01	1377	0.000	100
0.868	0	36.24	36.24	1512	0.000	100
0.953	0	39.78	39.78	1660	0.000	100
1.047	0	43.67	43.67	1822	0.000	100
1.149	0	47.94	47.94	2000	0.000	100
1.261	0	52.62	52.62		0.000	100
1.385	0	57.77	57.77		0.000	100
1.520	0	63.41	63.41		0.000	100

【図 39】



【図 40】



体積統計(算術)

25 7月 200617.58. \$

0.0400 μmから2000 μmの計算

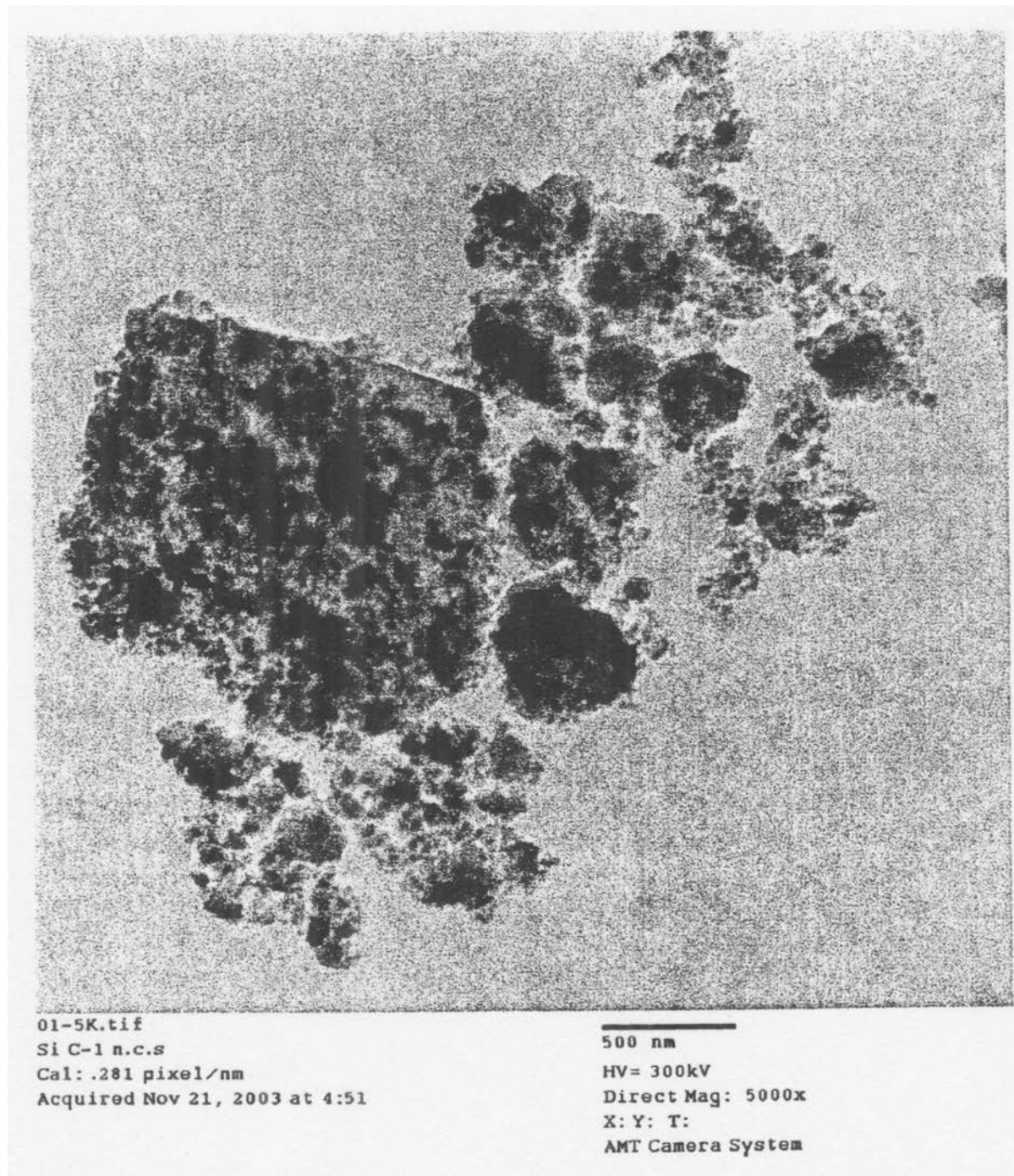
体積 100%
 平均径: 0.950 μm
 中位径: 0.426 μm

μm	5	10	12	15	20
% <	94.9	99.7	99.99	100	100

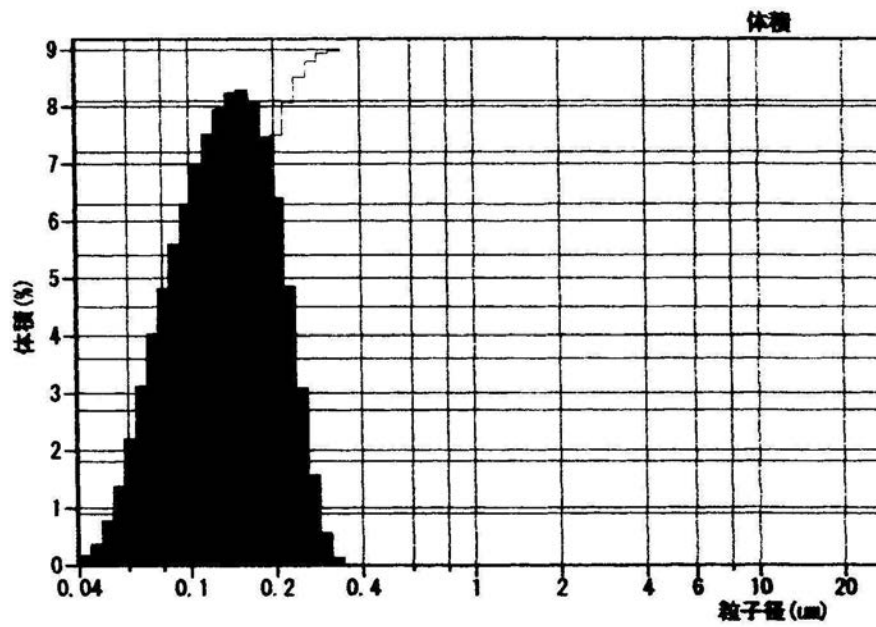
25 7月 2006 17.58.8

[illegible]

【 図 4 2 】



【図 4 3】



体積統計(算術)

25 7月 200612.24.\$

0.0400 μmから2000 μmの計算

体積 100%
 平均径: 0.139 μm
 中位径: 0.133 μm

μm	5	10	12	15	20
% <	100	100	100	100	100

【図 4 4】

25 7月 200612.24. \$	高度 mm	果實< 体積 %	高度 mm	果實< 体積 %	高度 mm	果實< 体積 %	高度 mm	果實< 体積 %	高度 mm	果實< 体積 %
0.040	0.18	0	1.568	0	99.61	100	0	0	0	100
0.044	0.37	0.18	1.832	0	76.42	100	0	0	0	100
0.048	0.78	0.54	2.011	0	83.86	100	0	0	0	100
0.053	1.38	1.32	2.267	0	82.09	100	0	0	0	100
0.058	2.21	2.70	2.423	0	101.1	100	0	0	0	100
0.064	3.13	4.91	2.460	0	111.0	100	0	0	0	100
0.070	4.03	8.04	2.820	0	121.8	100	0	0	0	100
0.077	4.83	12.1	3.205	0	133.7	100	0	0	0	100
0.084	5.61	16.9	3.519	0	146.8	100	0	0	0	100
0.089	6.31	22.5	3.863	0	161.2	100	0	0	0	100
0.102	6.96	28.8	4.240	0	176.9	100	0	0	0	100
0.112	7.52	35.8	4.655	0	194.2	100	0	0	0	100
0.122	7.96	43.3	5.110	0	213.2	100	0	0	0	100
0.134	8.25	51.3	5.610	0	234.1	100	0	0	0	100
0.148	8.29	59.5	6.158	0	256.9	100	0	0	0	100
0.162	8.08	67.8	6.760	0	282.1	100	0	0	0	100
0.178	7.47	75.9	7.421	0	308.6	100	0	0	0	100
0.195	6.41	83.4	8.147	0	338.9	100	0	0	0	100
0.214	4.86	89.8	8.943	0	373.1	100	0	0	0	100
0.235	3.09	94.6	9.817	0	409.6	100	0	0	0	100
0.258	1.56	97.7	10.78	0	449.7	100	0	0	0	100
0.284	0.56	99.3	11.83	0	493.6	100	0	0	0	100
0.311	0.13	99.8	12.99	0	541.8	100	0	0	0	100
0.342	0.018	99.98	14.28	0	594.9	100	0	0	0	100
0.375	0.00066	99.999	15.05	0	653.0	100	0	0	0	100
0.412	0	100	17.18	0	716.8	100	0	0	0	100
0.452	0	100	18.86	0	786.9	100	0	0	0	100
0.496	0	100	20.70	0	863.9	100	0	0	0	100
0.545	0	100	22.73	0	948.3	100	0	0	0	100
0.598	0	100	24.86	0	1041	100	0	0	0	100
0.656	0	100	27.39	0	1143	100	0	0	0	100
0.721	0	100	30.07	0	1255	100	0	0	0	100
0.791	0	100	33.01	0	1377	100	0	0	0	100
0.868	0	100	36.24	0	1512	100	0	0	0	100
0.953	0	100	39.78	0	1660	100	0	0	0	100
1.047	0	100	43.67	0	1822	100	0	0	0	100
1.149	0	100	47.94	0	2000	100	0	0	0	100
1.261	0	100	52.62	0		100	0	0	0	100
1.385	0	100	57.77	0		100	0	0	0	100
1.520	0	100	63.41	0		100	0	0	0	100

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 1 B	31/36	(2006.01)	C 0 1 B	21/064	D
C 0 1 B	33/02	(2006.01)	C 0 1 B	31/36	6 0 1 B
C 0 1 B	33/18	(2006.01)	C 0 1 B	33/02	Z
C 2 2 C	13/02	(2006.01)	C 0 1 B	33/18	Z
			C 2 2 C	13/02	

- (56)参考文献 特開平 6 - 1 9 2 7 0 1 (J P , A)
 特開平 2 - 3 8 5 0 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 1 2 6 2 7 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 2 6 8 0 6 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 2 5 4 1 0 3 (J P , A)
 井上明久監修「ナノマテリアル工学大系 第2巻 ナノ金属」, 4、227、310頁, 株式会社 フジ・テクノシステム発行, 2006年1月11日
 一ノ瀬昇 他2名著「超微粒子技術入門」, 78~79、84~85頁, 株式会社 オーム社発行, 昭和63年7月25日
 吉田豊信著「特集超微粒子 日本の科学と技術 ' 84 / 超微粒子」, 35~45頁, 日本科学技術振興財団発行, 1984年

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B22F 9/00- 9/30