

レーザーによる金属ナノ粒子作製と機能回路形成技術

川上 裕二[†], 小澤 英一^{††}

真空冶金(株) (〒289-1297 千葉県山武郡山武町横田516)

Synthesis of Metal Nanoparticles and Fabrication for Functional Micro-Composite Circuits by Laser Ablation

Yuji KAWAKAMI and Eiichi OZAWA*

Vacuum Metallurgical Co., Ltd., 516 Yokota, Sanbu-machi, Sanbu-gun, Chiba 289-1297

(Received March 3, 2003)

The purpose of this research is to develop new fabricating technology for a heat-resistant microcircuit substrate with high quality nanoparticles synthesized using Nd:YAG lasers. The nanoparticles of refractory metals such as tungsten (W) and molybdenum (Mo) could be synthesized using the laser ablation method to increase the source materials for nanoparticles. The geometric standard deviation (σ_g) value of the nanoparticle diameter should be controlled to less than a 1.2 with a 20 to 50 nm diameter and new nanocomposite materials are synthesized by mixing more than two kinds of nanoparticles. As for micropatterning using nanoparticles films, we produced fine lines with W nanoparticles, micro-coils with W, platinum (Pt), gold (Au), and capacitors using Au/BaTiO₃/Au multi-layer thin films by the laser ablation/gas deposition method.

Key Words: Nanoparticle, Pulsed laser ablation, Differential mobility analyzer, Classification, Gas deposition

1. はじめに

ナノ粒子は、優れた磁気特性や触媒特性、低温焼結性など興味ある特性を有しているが、大量生産や材質安定性などの点で実用上課題を抱えている。そのため、化学気相合成法¹⁾やゾルゲル法などの化学的方法、物理気相成長法やガス中蒸発法²⁾などの物理的方法が検討されてきた。ガス中蒸発法は、清浄なナノ粒子を簡便に製造できるので、ナノ粒子の研究には有力な手段となっている。しかし使用される坩堝と反応する材料や高融点金属のナノ粒子化が難しく、大量生産性も向いていない。粒径制御や粒径分布の制御にも困難さがある。これらの問題の解決手段としてレーザーの利用がある。レーザーの利点は、坩堝からの解放と物質種の拡大である。しかも従来法と比べ、脱ガスによるナノ粒子の汚染も低減できる。さらに、チャンバー内に2個のターゲットを設置し、それらに同時にレーザー照射することにより、異種物質ナノ粒子の同時生成とその場混合、融合化により、新物質の創製も期待できる。

レーザーによるナノ粒子生成の研究は、1970年代頃から始まっている^{3,4)}。主に低融点金属や酸化物について行われているが、高融点金属に関しては極めて少ない。そ

こで本研究では、高融点金属ナノ粒子を制御性良く製造する技術の開発とレーザーによる二種以上のナノ粒子の同時生成とその化合物化による複合化合物の合成を行い、機能素子製造技術基盤の構築を目標とした。さらに、ナノ粒子の生成と粒径制御を軸に、レーザーアブレーション法とガスデポジション法を組み合わせ、種々のナノ粒子、ナノコンポジットを生成、膜形成し、最終的には電子素子や配線を描画する微細配線回路形成の基盤技術確立を目指した。その研究結果について、できるだけ多く解説する。

2. 金属ナノ粒子の作製と評価⁵⁻⁸⁾

本研究では、均一粒径ナノ粒子の生成・分級を目標にし、ナノ粒子のふるい分け技術の検討を行った。そこで、最も高融点金属でナノ粒子生成がこれまで困難であったタングステン(W)を始めとするタンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、さらに様々な研究で注目されている金(Au)を原材料とし、レーザーアブレーション法により発生するナノ粒子について、その生成条件と性状の関係を検討した。また、パルス幅10 msと0.2 msの2台のレーザーを用いたデュアル式手法と短パルスレーザー単体を用いるこ

[†] 現所属：ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンター (〒105-0001 東京都港区虎ノ門3-2-2 虎ノ門30森ビル2F)

^{††} 現所属：住友金属鉱山(株)技術部新居浜研究所 (〒792-0002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5)

とにより、パルス幅、レーザー出力の違いによるナノ粒子生成機構について解明した。また、低圧仕様の微小型電気移動度分級装置(LP-DMA: Low Pressure Differential Mobility Analyzer)を開発し、それをを用いて生成条件による平均粒径と粒径分布の関係を明らかにし、さらに所望の粒径を分級した。

2.1 実験方法

本研究で用いた実験装置(UMAT社製)の概略の全体図をFig. 1に示す、ナノ粒子生成実験では生成チャンバーとLP-DMAを用いた。使用したレーザー発振器は、最大パルスエネルギー10 J、パルス幅約0.2 ms(生成用レーザー、東芝社製, LAY-605B)および150 J、パルス幅約10 ms(アシスト用レーザー、東芝社製, LAY-806B)のNd:YAGレーザー(波長1064 nm)の2台である。このように2台のレーザーを用いた理由は、Wが蒸発し難いため、アシスト用レーザーでターゲット表面の温度を上昇させ、ついで生成用レーザーを照射して効率的に表面層を蒸発させ、ナノ粒子の生成を行うためである。さらに、ナノ粒子形成メカニズム解明のため、短パルスNd:YAGレーザー(Spectra-Physics社製, INDI-50, 最大出力220 mJ(波長532 nm)、パルス幅4.5~5.5 ns、繰り返し周波数20 Hz)を用いてナノ粒子生成も行った。ターゲットには、W, Ta, Mo, Auを用い、表面前処理としてアセトン、石油ベンジン中で超音波洗浄を行った。照射雰囲気は、初期真空度を 7×10^{-5} Pa以下まで到達した後、Heガス(99.9999 mass%)を導入し、差動排気して1.3~67 kPaになるように調整した。生成したナノ粒子の粒径および形状は透過型電子顕微鏡(TEM, 日本電子社製, JEM-2000EXII), LP-DMAを用いて調べた。

2.2 実験結果と考察

Fig. 2は、生成したナノ粒子のTEM像と雰囲気ガス圧力との関係を示す。Wナノ粒子の生成は圧力が増加するとともに凝集が始まるため、粒径は著しく大きくなる。生成した一次粒子(数nm)は、圧力上昇とともに平均自由行程が

小さくなり、生成場付近の微粒子濃度が増加し、二次凝集体(数十nm)が形成され易くなるからである。圧力が更に増加して67 kPaになると、Heガスによるターゲットの冷却効果が働き、ナノ粒子の生成量は急激に減少している。この時、凝集による集合粒子のサイズは増加するが、一次粒子自体は全て数nm程度であった。高アシストレーザー出力においては、圧力に関係なく凝集が発生し、粒径は著しく大きくなる。原因は、高レーザー出力により金属原子の蒸発量が増加し、プラズマブルーム中のナノ粒子密度が高くなるため、粒子間の衝突・凝集が増加したことによると考えられる。また、圧力が40 kPaの場合、球状ナノ粒子が生成しているが、これは二次凝集体がターゲットから熱を受け焼結したためであると考えられ、レーザー出力と圧力を制御することにより粒子形状の制御も可能であることを示唆している。また、高レーザー出力においても、一次粒子自体(二次凝集体内のセルになっている)は全て数nm程度であることがわかった。

雰囲気ガスと粒径の関係では、ArガスとHeガスの相違について調べた。ArはHeに比べ、比重が重く、熱伝導も悪いので、蒸発してくる粒子が蒸発源近くで濃縮され易い。そのため粗大化する傾向があった。

ナノ粒子の結晶性は、低圧または低アシストレーザー出力の場合、非晶質的であり、これに対し、高圧、高アシストレーザー出力の場合には、結晶化した。この結果、レーザー出力や雰囲気ガス圧力によって結晶性を制御できることがわかる。

生成ナノ粒子の粒径分布は、DMA^{9,10)}装置を用いて測定した。Fig. 3はW粒子のガス圧力による粒径分布の依存性を示している。圧力の増加と共にピーク位置は増加しており、同時に粒径の大きい側の値が増加している。この傾向はTEM像の結果とよく一致しており、数nm程度の粒子は一次粒子、10 nm以上の粒子は凝集体である。2 kPaの場合にはピーク粒径の濃度が低いように見えるが、事実ではないであろう。これはLP-DMA装置のカラム(L)が長いので、大きい粒子(10 nm以上)の計測に適しており、小さ

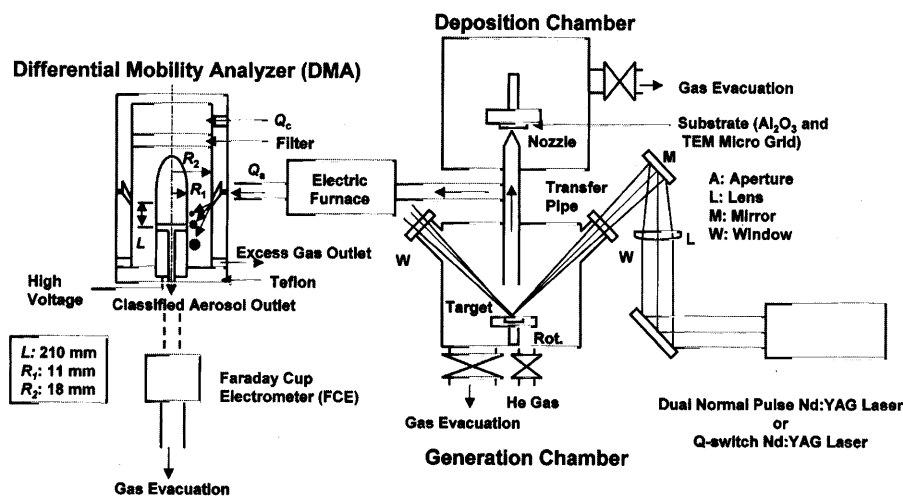


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

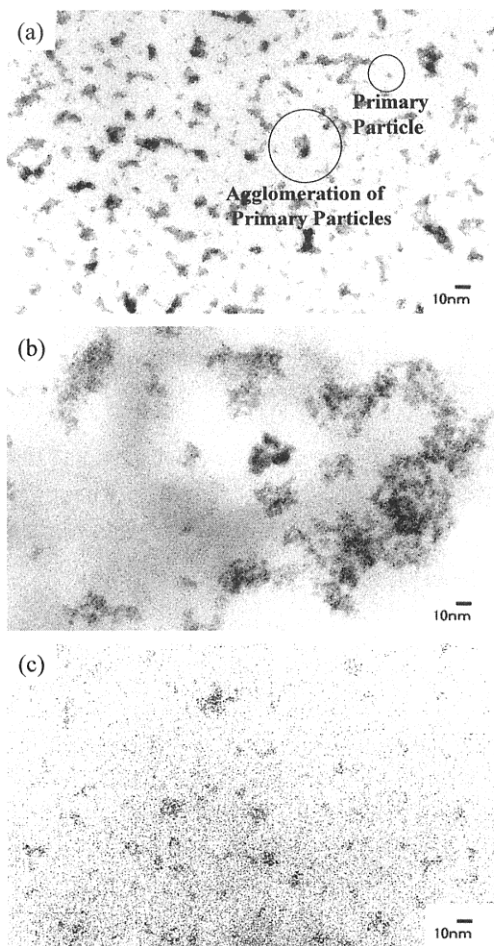


Fig. 2 TEM image of tungsten nanoparticles under different pressures (main laser power: 10 J/pulse, assist laser power: 46.5 J/pulse). (a) 6.7 kPa, (b) 40 kPa, (c) 67 kPa.⁵⁾

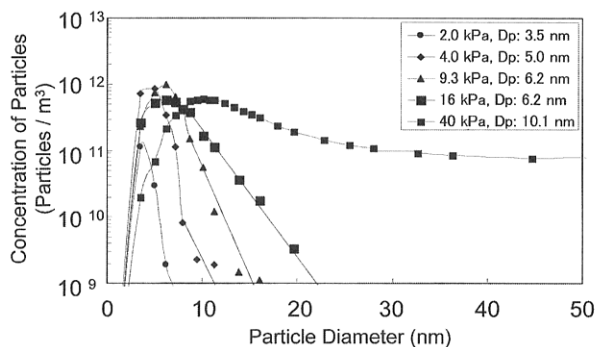


Fig. 3 Measurement of size distribution of tungsten nanoparticles by LP-DMA.

い粒径に対して精度が下がることにあると考えられる。各ガス圧力と幾何標準偏差(σ_g)の関係についてTable 1に示す。ガス圧力の増加と共に粒径分布がブロードになっているため、 σ_g は1.33から2.04に分布の均一性としては悪くなるのがわかる。Ta, Moナノ粒子の粒径分布の圧力依存性についてWの結果と比較すると、粒径分布の圧力依存性はほぼ同様の結果が得られた。一次粒径がほぼ一定になる理由は、粒子がプラズマルームからHeガス中に飛び出す急激な冷却過程において核生成が生じ、一次粒径

Table 1 Relationship between Pressure (kPa) and Standard geometric deviation (σ_g).

Pressure (kPa)	2.0	4.0	16	40
Standard geometric deviation (σ_g)	1.33	1.48	1.58	2.04

はこの過程で決定される。また、圧力上昇とともに、レーザー照射直後に生成した一次粒子の平均自由行程が小さくなり、生成場付近の微粒子濃度が増加し、衝突・凝集が繰り返され、二次凝集体が形成される。さらに、凝集は輸送中の搬送管内においても進行すると考えられる。各高融点金属ナノ粒子のLP-DMAによる粒径の圧力依存性について、同一圧力の場合、Ta, Mo, Wの順に粒径の最大値(d_{peak})が大きい。これは生成した微粒子濃度が前述した通りTa, Mo, Wの順に多く、そのため、二次凝集によって粒子が成長するためである。

短パルスNd:YAGレーザーおよびデュアル式ノーマルパルスNd:YAGレーザーのLP-DMAによるナノ粒子粒径分布を比較した結果をFig. 4に示す。ナノ粒子の発生量は、短パルスNd:YAGレーザーの方が、ノーマルパルスNd:YAGレーザーより高い。平均粒径は、約20 nmであった。これは、ノーマルパルスNd:YAGレーザー(数nm)の結果と比較して数倍大きい。また、ノーマルパルスNd:YAGレーザーの場合、雰囲気圧力の増加は、ナノ粒子の発生量を減少させ、凝集体を発生する上、粒径分布を広げる。

このような実験結果は、2つの異なるレーザーではナノ粒子の発生メカニズムが異なることを示唆する。すなわち、ノーマルパルスNd:YAGレーザーでは、雰囲気圧力が低い場合、発生するナノ粒子の粒径分布は、正規分布に近い形を示すが、圧力の増加とともに最大粒径の濃度は減少し、粒径も凝集が起こるため粗大化する。これは、単純な蒸発・凝縮・発生粒子の凝集過程と見ることができ(Fig. 5 (a))。一方、短パルスNd:YAGレーザーによるナノ粒子の発生の場合には、雰囲気圧力に依存して発生量が大きく変化する微細ナノ粒子群と雰囲気圧力に依存しない比較的大きなナノ粒子が存在している。前者の微

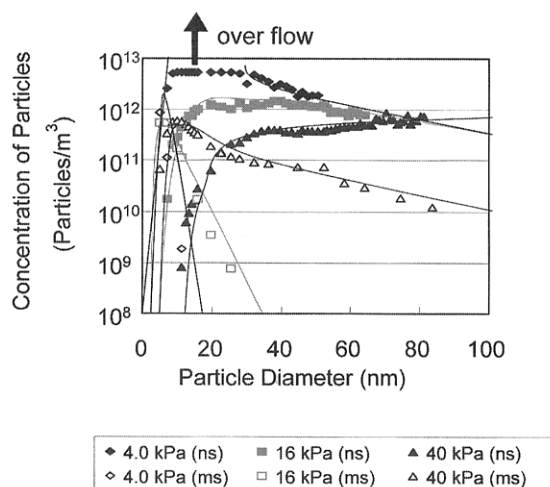


Fig. 4 Comparison of LP-DMA spectrum between a normal pulsed Nd:YAG laser and a short pulsed one.⁷⁾

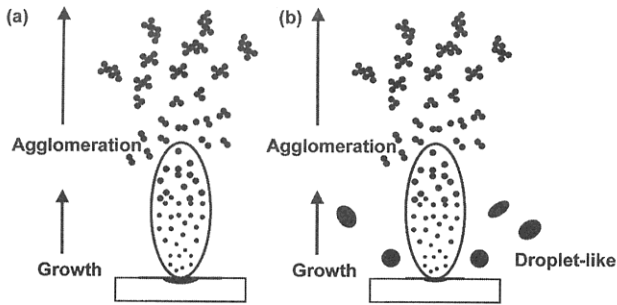


Fig. 5 Comparison of growth model of nanoparticles between a normal pulsed Nd:YAG laser and a short pulsed one (a) 2-normal pulse Nd:YAG laser, (b) Q-switched Nd:YAG laser.

細ナノ粒子群は、ノーマルパルスNd:YAGレーザーにおいて発生したナノ粒子と同様な発生機構と考えられ、通常の蒸発、凝縮プロセスによるものと考えられる。しかし、雰囲気圧力に依存しない大きいナノ粒子群は、発生量が一定していること、低フルエンスでは生成しにくいことから考えて、照射試料表面に生成した溶融液相のレーザー照射による飛散によるもので、いわゆるドロップレットやデブリと考えるのが妥当である (Fig. 5 (b))。

次にAuナノ粒子の分級について述べる。Fig. 6は熱処理なし (300 K (R.T.)) で30 nm, 40 nm, 50 nmに分級されたAuナノ粒子のTEM像を示す。40 nmと50 nmで分級した場合、ドロップレット状の粒子の周りに数nmの粒子の付着が見られる。こうした粒子はWにおいても確認されており、レーザー照射により生じる衝撃波のため、液相から直接形成される。分級は各サイズにおいてよく行なわれている。しかし、形状は単一粒子ではない、それ故、球状粒子を得るには凝集体の整形が必要で、その再整形のため電気炉を用い、生成チャンバーとLP-DMAの間で加熱処理を行った。

Auナノ粒子はバルクの融点 (1338 K) よりはるかに低い温度で再焼結する。一次粒子の再整形メカニズムは固相拡散による焼結の促進と考えられる¹¹⁾。Kobataらは焼結特性時間についての計算式を提案しており、それを利用して計算することができる¹²⁾。その条件を考慮して加熱焼結した後、LP-DMAで30 nm, 40 nm, 50 nmに分級した粒子のTEM像とその粒径分布をFig. 7に示す。粒径分布を計測すると、各設定粒径とほぼ一致するピークを得られ、幾何標準偏差 σ_g 1.2以下の非常に揃った粒径分布を得ることができた。さらに、Wナノ粒子の分級 (10 nm) も行い、

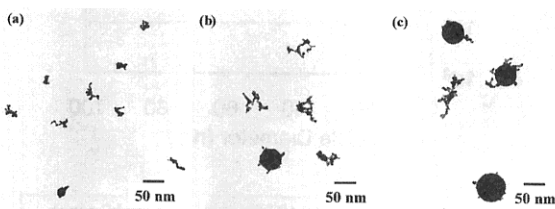


Fig. 6 TEM images of classified gold nanoparticles at ambient pressure of 20 kPa. (a) 30 nm, (b) 40 nm, (c) 50 nm.⁸⁾

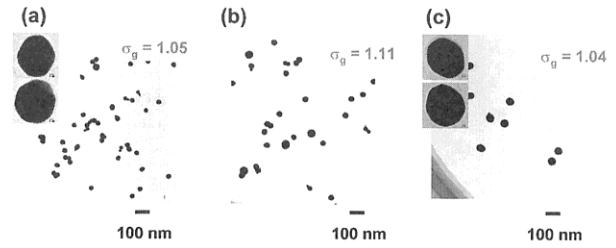


Fig. 7 Size distribution and geometrical standard deviation (σ_g) from TEM image after electric furnace at 1273 K of classified gold nanoparticles of 30 nm, 40 nm, and 50 nm by LP-DMA.⁸⁾

生成した粒子をガス中で浮遊したまま1273 Kで加熱した後、LP-DMAで分級した結果、平均粒径9.8 nm、幾何標準偏差 (σ_g) 1.12という、極めて粒径分布の狭い均一なナノ粒子を得ることができた。

3. レーザーアブレーション・ガスデポジション法 (LAGD法)による機能回路形成および評価¹³⁻¹⁵⁾

ここでは機能素子製造技術基盤の構築を目標として、レーザーアブレーション法とガスデポジション法を組み合わせ、種々のナノ粒子、ナノコンポジットを生成、膜形成し、最終的には電子素子や配線を描画する微細配線回路形成の基盤技術確立を目指し、その結果について述べる。

3.1 ナノ粒子膜形成方法

ナノ粒子直接描画膜形成装置はFig. 1の生成チャンバーと堆積チャンバーを用いた。生成されたナノ粒子は、生成室の上方に設置された成膜室内に向けて搬送管を通じて輸送され、成膜室内の駆動ステージ上に固定された基板上にノズルを通して描画される。この方法は、ナノ粒子をガス流で加速させ、高速のナノ粒子流を基板に衝突させ、その衝突エネルギーによって成膜する。従って、できるだけ高密度の膜質が得られ、かつ基板との密着力を向上させるためには生成室と成膜室との差圧を大きく取る必要がある。そこで、生成室内の圧力を、通常のレーザーアブレーション法で用いられる圧力よりも高い、7~90 kPaの範囲に設定し、成膜室側は常時真空引きと固定した。ノズルは、先端出口直径が $\phi 25\sim 375 \mu\text{m}$ の微細ノズルを使用し、その先端を200°Cに加熱保持して成膜した。ナノ粒子膜の形態および表面は、光学顕微鏡および電子顕微鏡 (SEM; 日本電子社製, JSM-6300F) を用いて調べた。電気抵抗測定には、4端子式電気抵抗測定法を用いた。

3.2 結果と考察

3.2.1 Auナノ粒子膜について¹³⁾

Fig. 8は、レーザーフルエンスを 5.2 J/cm^2 、雰囲気圧力を7~90 kPaの範囲内で変化させた場合の膜のSEM像である。高圧力の場合 (Fig. 8 (c, d)), 堆積した膜にはナノ粒子が凝集してできた大きな粒径の塊状粒子が点在し、ド

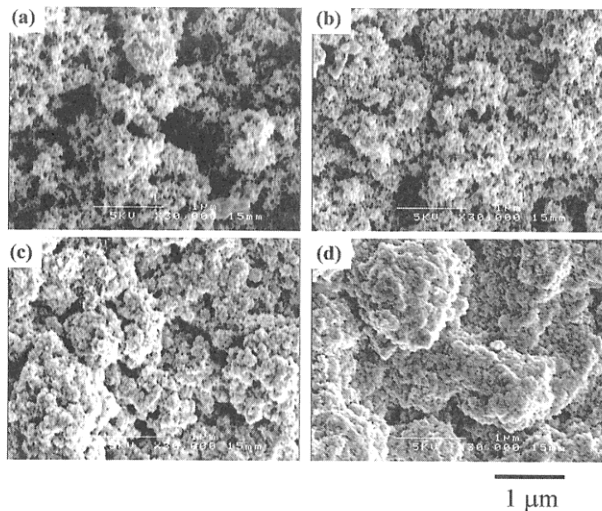


Fig. 8 SEM microphotographs of gold nanoparticle-films under different pressures (laser fluence: 5.2 J/cm^2). (a) 7 kPa, (b) 20 kPa, (c) 50 kPa, (d) 90 kPa.¹³⁾

ロップレット状の粒子(数十から100 nm位)に数nmサイズのナノ粒子が付着しており、それらの粒子間は詰まって比較的緻密な膜となっている。一方、低圧力の場合(Fig. 8 (a))には、基板に砂がソフトに積もったように堆積しているため、膜の状態は全体的にポーラスであり、密度は低い。高圧では粒子の吹き出し速度が大きく、また粗大粒子の運動エネルギーが高いため、高密度な膜が得られる。膜質の変化は、外観上の色調変化としても現れる。高圧側で生成された膜は金色であるが、圧力が下がるにつれ、黒色へと変化する。これは、高圧側ではナノ粒子が緻密に充填され、焼結も進むため、Auのバルクの性質に近づく。また表面が荒いため光沢は少ないが、色彩もバルクに近い金色となる。これに対し、低圧側ではFig. 8 (a)に見られるように、一次ナノ粒子同士はわずかに接触しているだけであり、ナノ粒子の黒色がそのまま色彩として反映している。

Fig. 9は、レーザーフルエンスを 5.2 J/cm^2 とし、雰囲気ガス圧力を7~90 kPaの範囲で変化した場合のAuナノ粒子膜の電気抵抗特性を示す。Auナノ粒子膜の比抵抗値は、雰囲気ガス圧力が減少すると共に、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ まで約5桁変化している。この $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ という値はバルク($2.3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)に比べて約4倍程度である。ナ

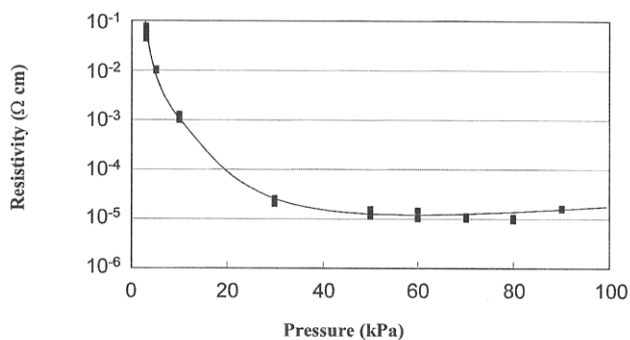


Fig. 9 Pressure dependent specific resistance in gold nanoparticle-films (laser fluence: 5.2 J/cm^2).¹³⁾

ノ粒子のノズルからの吹き出し速度の違いによる堆積膜の膜質変化が、Fig. 8で見られるAuナノ粒子膜の膜密度の相違以上に、比抵抗値に反映している。ナノ粒子の速度が低い、低圧条件では、粒子間の接触が点接触的になっているため、飛躍的な比抵抗値の増加を引き起こしている。また、レーザーフルエンスによる比抵抗値の変化は、数倍程度であり、雰囲気ガス圧力の及ぼす影響ほど大きな差は見られなかった。フルエンスの大きいほど粒径分布も広がり、粒径の大きな粒子が増加する。このことと電気抵抗値の増加とを考慮すると、電気抵抗は、粒径分布の広がりが、粒子の堆積に際し充填率の減少をもたらす、結果的にわずかではあるが電気抵抗の増加をもたらすものと考えられる。

特定の生成条件で作製されたAuナノ粒子膜の光学特性については、優れた赤外線吸収特性を示すことがわかっている。この膜形成法は既存の膜形成方法に比べてプロセスが極めて簡略であることから、膜形成条件を更に検討することにより、赤外線センサーの吸収体膜や赤外線カメラのサーモパイルアレイの吸収体膜等に本格的な実用化が期待できる。またこれらの膜の製法として、使用あるいは検討中の方法に比べ、本法は微細なパターンングが簡単にできる点で優れており、今後この方法が採用されることが期待される。

3.2.2 Wナノ粒子直接描画¹⁴⁾

Fig. 10は、ノズル径を変化させてWナノ粒子を直接描画した場合の配線膜の光学顕微鏡写真である。線幅は、ノズル径によって変化し、 $18 \mu\text{m}$ (Fig. 10 (a)), $40 \mu\text{m}$ (Fig. 10 (b))になっており、ノズルの出口径より狭い幅の配線が描画可能である。これはノズル内につけられたテーパのため、粒子の流れが絞られるためである。そのため、ノズル先端と基板との距離を最適化することにより

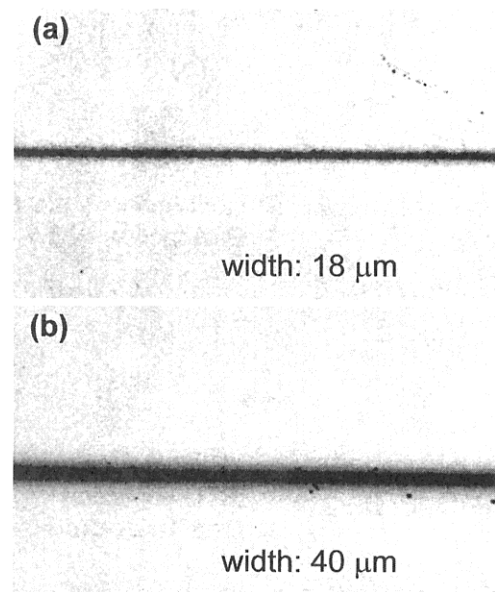


Fig. 10 Optical micrographs of tungsten micro-wiring (fluence: 2.1 J/cm^2). (a) nozzle diameter: $25 \mu\text{m}$, (b) nozzle diameter: $50 \mu\text{m}$.

得られる。

3.2.3 誘電体ナノ粒子直接描画¹⁵⁾

Fig. 11は、誘電体素子形成プロセスにおける下部電極形成、誘電体膜形成、誘電体膜焼成、上部電極形成の4工程を示したものである。最初、Au下部電極が形成され(Fig. 11 (a))、その上に、BTOナノ粒子膜が描画・成膜される(Fig. 11 (b))。この時、誘電体膜はそのままでは酸素欠損のため導電性があり、十分な特性を期待できない。そこで、下部電極上に誘電体膜を形成した段階で、試料を取り出し酸素雰囲気中で780 °C、2 hr熱処理した。この結果、誘電体膜は黒色から白色化に転じ(Fig. 11 (c))、酸素欠損が解消され、安定化された。そこで、再度ナノ粒子描画室に戻して、その上にAu上部電極を形成した(Fig. 11 (d))。Auの上下の電極で挟まれた誘電体の内部組織は、ナノ粒子の生成時の雰囲気圧力が高いほど緻密になり、低いほど粗になっている。

次に、周波数シンセサイザ内蔵のインピーダンスアナライザを用い、BTO膜の強誘電体特性を調べた。静電容量は、低周波数側で3000~5000 pFと高く、周波数が大きくなるにつれて一定(1000~3000 pF)になり、高周波数側では、大きくばらつく。静電容量がこのような大きな値を示す原因は、誘電体膜の表面が微細に荒れていることに起因していると推察される。一方、静電容量は、誘電体膜の形成雰囲気圧が低下すると共にはっきりと低下する。この傾向は、静電容量が誘電体膜の密度に依存していると考えれば理解できる。これは過去に行った結果とほぼ同様であり、実験結果の再現性はかなり高い。しかし、誘電損失正接(tanδ)の値は、極めてばらついた。このばらつきは、膜構造の不安定性と直接関連するものと考えられ、その意味でも、誘電体部分の膜構造の緻密化がこの改善に必要であると思われる。

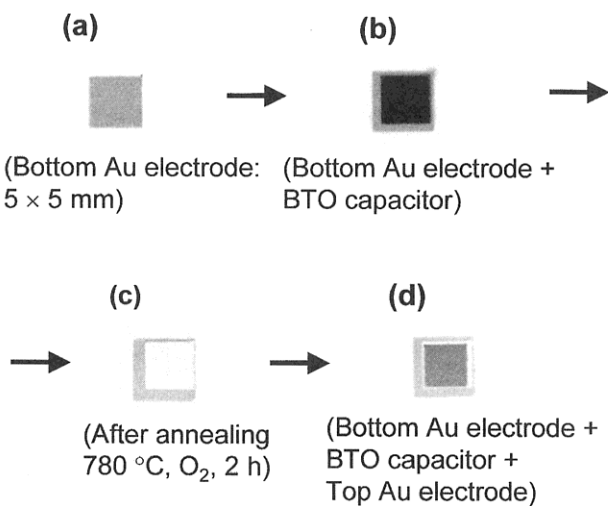


Fig. 11 Manufacturing procedure of a capacitor. (a) Bottom Au electrode: 5 mm x 5 mm, (b) Bottom Au electrode + BTO capacitor, (c) After annealing: 780 °C, O₂, 2 h, (d) Bottom Au electrode + BTO capacitor + Top Au electrode.¹⁴⁾

3.2.4 各種金属ナノ粒子膜の応用の可能性¹⁵⁾

金属ナノ粒子膜の応用には、赤外線吸収センサーの吸収体(金黒膜)やNi-Cr系抵抗抗体素子(NiとCrによるin-situ混合ナノ粒子膜)の形成によるマイクロヒーター(Fig. 12)への応用がある。また、W, Pt, Auのマイクロコイルや数十μmマイクロバンプ(Fig. 13)、マイクロアンテナなどへの応用の可能性もある。マイクロバンプにおいては、その表面積の大きさを利用した水素吸蔵材料などへの応用も考えられる。また、実装基板の配線、補修、電極形成等が実際に行われており、今後、高温でも安定なW微細配線(10 μm以下)等が期待されている。

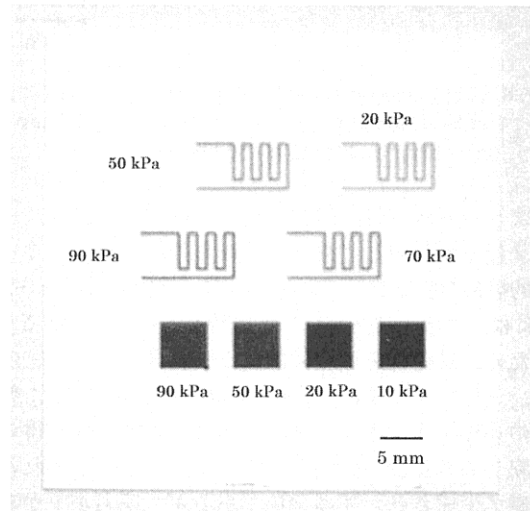


Fig. 12 Photographs of micro-heaters produced by Ni-Cr resistive element.

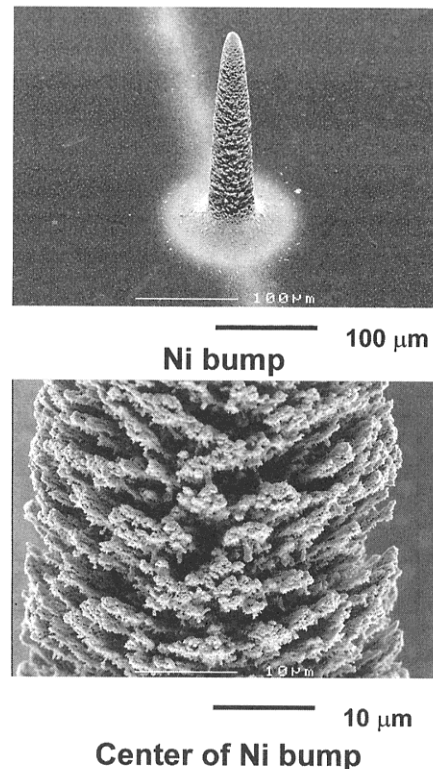


Fig. 13 Ni micro-bump of several tens of micrometer.¹⁴⁾

4. まとめ

高融点金属ナノ粒子を制御性良く製造する技術の開発とLP-DMAを用いた低圧でのナノ粒子分級技術，レーザーアブレーション法とガスデポジション法を組み合わせ，種々のナノ粒子，ナノコンポジットを生成，膜形成し，最終的には電子素子や配線を描画する微細配線回路形成の基盤的な技術確立することができた。

本研究において適切な助言をいただいた(独)産業技術総合研究所の瀬戸章文博士，真空冶金(株)の吉田敏伸氏に深く感謝いたします。最後に本研究は，通産省工業技術院(現，経済産業省産業技術総合研究所)の「フォトン計測・加工技術」研究開発プロジェクトの一環として，新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からフォトンセンター(RIPE)への委託事業により行われたものである。

参考文献

1) A. Kato: in *ULTRA-FINE PARTICLES* ed. by C. Hayashi, R.

- Uyeda, and A. Tasaki (NOYES PUBLICATION, Westwood, New Jersey, 1996) p. 197.
 2) 八谷 繁樹, 上田 良二: 応用物理 **42** (1973) 1067.
 3) M. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **15** (1976) 757.
 4) 松縄 朗, 片山 聖二, 有安 富雄, 荒田 吉明: 高温学会誌 **13** (1987) 30.
 5) Y. Kawakami, T. Seto, and E. Ozawa: Appl. Phys. A **69** (1999) S249.
 6) 川上 裕二, 瀬戸 章文, 山内 良浩, 小澤 英一: レーザー研究 **28** (2000) 365.
 7) E. Ozawa, Y. Kawakami, and T. Seto: Scripta Materialia **44** (2001) 2279.
 8) Y. Kawakami, E. Ozawa, and T. Seto: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **27** (2002) 169.
 9) E. O. Knuson and K. T. Whitby: J. Aerosol Sci. **6** (1975) 443.
 10) T. Seto, T. Nakamoto, K. Okuyama, M. Adachi, Y. Kuga, and K. Takeuchi: J. Aerosol Sci. **28** (1997) 193.
 11) M. F. Ashby: Acta Metallurgica **22** (1974) 275.
 12) A. Kobata, K. Kusakabe, and S. Morooka: AIChE J. **37** (1991) 347.
 13) Y. Kawakami, T. Seto, T. Yoshida, and E. Ozawa: Appl. Surf. Sci. **197-198** (2002) 587.
 14) 川上 裕二, 小澤 英一, 吉田 敏伸: 特開2002-231720号 (2002).
 15) E. Ozawa: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **27** (2002) 163.