

気相からの粉体合成

—プロセスの理解と気相合成微粒子の特徴—

Powder Synthesis from Vapor Phase—Understanding the Synthesis Process, and Characteristics of Synthesized Fine Particles—
Key-words : Gas-phase synthesis, Process parameters, Powder characteristics

石垣 隆正

Takamasa ISHIGAKI (Hosei University)

1. はじめに

気相からの微粒子合成手法は、原料ガスを化学的に反応させて合成する化学蒸着 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 法と、固体原料を物理的に気化し引き続く凝縮プロセスを利用する物理蒸着 (PVD: Physical Vapor Deposition) 法に分類される。

CVD 法は化学反応により各種物質を合成する方法で、化学反応に必要な活性化エネルギーを与える方式によって熱 CVD 法、プラズマ CVD 法、光 CVD 法などに分類される。これに対し、PVD 法は、真空中、希ガス中で物質を物理的に気化し、あるいはプラズマ中でイオン化し、微粒子として析出させるなどの物理的な方法によって合成する方法である。PVD 法は、スパッタリング法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法、分子線エピタキシー法など、薄膜合成において多く利用されている。酸化物微粒子合成法として、原料を含んだミクロンサイズの液滴を 1000 °C 程度の電気炉中に噴霧し、溶媒を短時間で蒸発してミクロンサイズの微粒子を合成する噴霧熱分解法も多く利用されている方法であるが、厳密には液相プロセスに属する (本稿では、噴霧熱分解法も広義の気相プロセスとして扱う)。

本稿では、まず微粒子の気相合成プロセスについて言及する。また、筆者が行ってきた熱プラズマを利用した金属酸化物のナノ粒子合成を取り上げて、プロセスパラメーターと合成微粒子の関係について説明する。特に、酸化チタン等、機能性酸化物ナノ粒子合成を紹介していく。

2. 気相プロセスによる微粒子の生成

気相合成法は、液相合成とともに分子レベルから粒子を作成するビルドアップ法である。微粒子、特にナ

ノサイズ粒子を合成するには、分子レベルから粒子を作成するビルドアップ法が有利である。高温 (高エネルギー) 状態にある反応ガスは、化学反応を経てモノマーを生成する。続いて、物理的冷却によりモノマーが過飽和の状態になる。過飽和度が十分に高いと凝縮プロセスを経てクラスター化し、その大きさが臨界径をより大きくなると均一核を生成する。

クラスターが凝縮して粒成長を行うときには、プロセス温度と凝縮物質の特性により、さまざまな形態、大きさの微粒子が生成する。図 1 は、生成過程の雰囲気温度の高低により、粒子の凝集および焼結に要する時間、凝集特性時間 (τ_a) と焼結特性時間 (τ_s) の大小関係が変化し、球状粒子、あるいは凝集粒子が生成することを示している¹⁾。生成過程での雰囲気温度が高いと球状粒子が、低いと凝集粒子が生成する。高温下では、凝集特性時間が焼結特性時間より長くなる。粒子は凝集により成長し、焼結は瞬時に終了するため、球状粒子が発生する。焼結特性時間が凝集特性時間より長いと粒子は凝集体となる。反応容器内で温度が下降する時に、焼結特性時間が凝集特性時間より急長くなる時には、球形の一次粒子からなる凝集性のゆるいソフトな凝集体が生成する。焼結特性時間が凝集特性時間より徐々に長くなる時には、粒子間の固結凝集の進んだハードな凝集体となる。プロセス温度がさらに低下して結晶化が進行し、固相の微粒子粉末として回収することになる。凝集粒子でも一次粒子の焼結が進むと、サイズが大きくなった多結晶粒子となる。

多成分系の生成プロセスでは、図 2 に示すように、個々の成分の熱力学的性質により生成粒子の微構造が変化する。異なる反応ガス (A および C) の化学反応もしくは物理的冷却により、後に微粒子となる凝縮性物質 (B および D) が過飽和の状態となる。この状態で、化学種を基板上に導けば薄膜が生成する。凝縮性物質の過飽和度が十分に高いと、均一核生成により微粒子 (B, D および BD の複合粒子) が生成する。これら

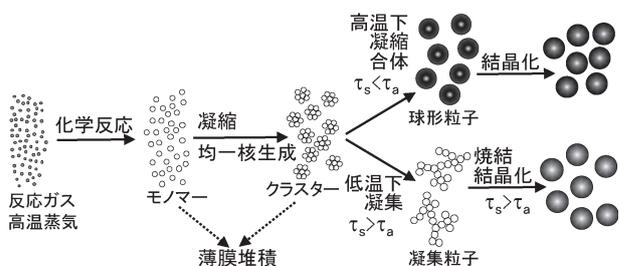


図 1 気相からの薄膜・微粒子の生成過程 (τ_a , τ_s は、それぞれ、凝集特性時間および焼結特性時間)。文献 1) 中の図をもとに作成。

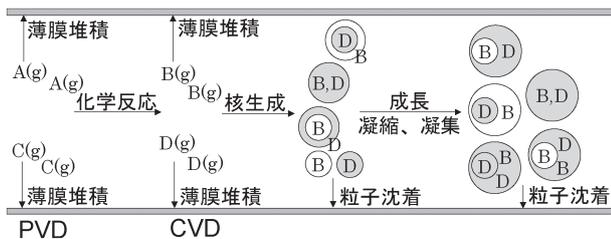


図2 気相プロセスによる多成分粒子の生成過程。文献1)中の図をもとに作成。

の粒子は、凝集、およびBまたはDの蒸気の凝縮により成長し、さまざまな様相をもった複合粒子が生成する。代表的なものとして、B粒子とD粒子の混合物、成分Bと成分Dが混じり合った複合粒子、成分DにコーティングされたB、あるいは成分BにコーティングされたDからなるコアシェル型の複合粒子があげられる。

図2を見てわかるように物理的な方法により生成した気相種がそのまま冷却・凝縮したものがPVD法(図には示せなかったが、化合物の蒸発凝縮も含まれる)、気相種間の反応により化合物が生成するのがCVD法である。気相種の凝縮による核生成、粒成長により微粒子が生成するという観点からは、2つのプロセスの進行は同様に理解することができる。

気相法における粒子の生成過程には、次のような現象が相互に影響する¹⁾。

- ・ガス相、液相および固相内での核生成現象と成長。
- ・単一粒子の表面反応および粒子内での反応。
- ・粒子群の凝集、蒸発および凝縮現象。
- ・反応容器内の不均一なガス速度・温度場での熱および物質の移動現象。
- ・ガスおよび微粒子の拡散、沈着などの現象。

また、これらの現象を利用して合成された微粒子の特徴は以下の通りである。

- ・不純物が少なく、純度が高い。
- ・単結晶から多結晶まで、さまざまな結晶性をもつ。
- ・同一の化学組成で、結晶構造が制御できる。
- ・単成分系、多成分系、コアシェル、複合粒子など、化学組成と微構造の制御が可能。
- ・多孔性あるいは中の詰まった緻密粒子が生成。
- ・非凝集体および空隙のある凝集体粉末が得られる。

気相法を用いると特徴的な微粒子合成が可能になる。よく知られている工業化された気相法微粒子としては、フランス法として知られている亜鉛蒸気の空気酸化を利用した酸化亜鉛粉末(亜鉛華)、 SiCl_4 あるいは TiCl_4 等の金属塩化物の蒸気を酸素-水素炎中で酸化して合成した SiO_2 および TiO_2 ナノサイズ微粒子

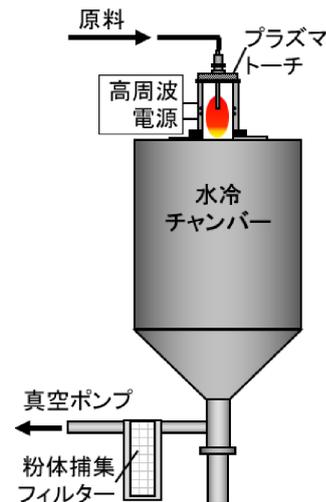


図3 RF熱プラズマ反応装置の概略図。

(フェームドシリカとフェームドチタニア)があげられる。亜鉛華の合成は、ガス中蒸発法に酸化反応を組み合わせた広い意味でのPVD法、 SiO_2 および TiO_2 ナノサイズ微粒子合成はCVD法の応用例である。

3. 熱プラズマプロセスを用いたナノ粒子合成

本節では、アーク放電プラズマ(通常は熱プラズマと呼ばれる)を利用した材料プロセッシングを取り上げる。大気圧近くで発生する熱プラズマは、1万度以上の高い温度を持っている。熱プラズマの代表的な発生法としては、直流アーク放電と高周波誘導法があげられる。直流アーク放電では、数十kW以上の電力を供給して陽極・陰極間にアーク放電を発生させ、陽極ノズルから長さ100mm以上のプラズマを噴出させる²⁾。高周波誘導法では、高周波コイルを通して周波数、数MHz、入力、数十kW以上の高周波電力を供給すると、図3に示したようにプラズマ発生トーチの内部に直径30~40mmのプラズマが発生する。高周波熱プラズマの流速は数十m/s以下、高温領域の滞留時間は10~20msであり、熱プラズマ中に原料を供給すると十分に加熱される。また、高周波電力はプラズマと接していない高周波コイルから供給されるので、酸化、還元、反応性といった各種雰囲気でのプラズマを発生することができる。したがって、高周波誘導(RF)プラズマは、高融点化合物の溶融、球状化といった高温熱源としての使い方から高濃度ラジカルソースとしての使い方まで、幅広い材料プロセッシングに応用することができる^{2)~4)}。

微粒子合成への応用でも、固体微粒子原料を蒸発して生成した気相種が凝縮して微粒子化すればPVD法合成となる。あるいはプラズマ中に導入された原料の

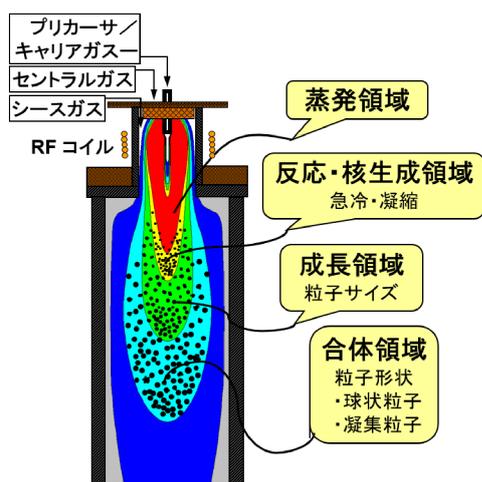


図4 RF熱プラズマ法におけるナノ粒子生成。

化学反応を経て微粒子が生成すれば、CVD法合成となる。

さらに、高周波誘導プラズマのもう一つの大きな特徴は、プラズマ流がプラズマ尾炎部で高速で急冷されることである。プラズマ流の温度および流れの分布をもとめる数値解析によれば、 10^{5-7} K/sの超急冷プロセスが実現する。超急冷プロセスを利用すると、ナノ粒子合成や非平衡相物質の合成が可能となり、高周波誘導熱プラズマは材料合成にとっても適したツールといえる。

高温熱源としての熱プラズマの利点を活かすと、ナノ粒子の高速合成が可能になる。また、気相からの核生成に引き続く粒子成長プロセスが高温の熱流体中で進行するので、高結晶性でクリーンな表面をもつナノ粒子生成が期待される。図4に高周波熱プラズマを利用したナノ粒子合成の概念図を示した。高温の熱プラズマ中にプリカーサーを供給すると瞬時に蒸発する。プラズマの温度は尾炎部で急激に低下し、気相は過飽和状態になる。引き続き、高濃度の結晶核が生成する。この付近は、急冷速度が大きく粒成長が抑制され、粒子径50 nm以下のナノ粒子として回収することができる。また、急冷プロセスを活用すると非平衡組成、非平衡結晶構造の導入が期待できる。

熱プラズマ法による気相微粒子合成の長所を、他の方法と比較しながら説明する。気相プロセスを利用した微粒子合成法の代表的なものとしては、噴霧熱分解法、フレームスプレー法があげられる。いずれも高温プロセスを利用するので高結晶性微粒子が一段プロセスで合成される。溶液プロセスのように結晶化のためのポスト加熱処理が不要なのは、共通の特徴である。1000℃以上の高温に保った電気炉中に液滴を吹き込んで、溶液を蒸発分解させ微粒子を得る噴霧熱分解法

は高速合成が可能なプロセスであるが、通常はサブミクロン～ミクロン程度の大きさの微粒子合成に適している。また、生成粒子の凝集を押さえることが難しかった。そこで、粒子径を小さくするために、減圧下での噴霧熱分解の試みが行われた。さらに、フラックスとなる塩を添加した噴霧熱分解法を用いると、数nmから100 nmの大きさの凝集の少ないナノ粒子合成が可能になった⁵⁾。この方法では、数ミクロンのフラックスを含む原料液滴中での均一な核生成と粒成長抑制という有利な状況が得られる。フラックス塩の洗浄除去と分散処理を同時に行うことにより再凝集防止も可能となる。さらに、塩添加噴霧熱分解法の利点は、生成粒子が液滴径、量に依存しない点にあり、100 g/hr以上の大量合成が可能となった。

気相原料の化学反応を利用するCVD法としても、熱プラズマ法は、金属酸化物などセラミックス材料のナノサイズ粒子の大量合成に適している。CVD法酸化物ナノ粒子合成では、時として問題になるのが原料の選択、経済性であるが、この点を解消するのがフレームスプレー法と考えられる。この方法では大量のエタノール、キシレンなどの有機溶媒中に金属塩溶液を溶解させ、燃焼フレームにより酸化させた金属の気相酸化反応により酸化物ナノ粒子を合成する。粒子径を高度に制御したフレームスプレー法の実用スケールナノ粒子合成も報告されている^{6),7)}。

以上の二つの気相合成法と比較したときの熱プラズマ法の利点は、塩添加噴霧熱分解法のように合成後のフラックス洗浄除去が不要であり、高純度なナノ粒子が直接得られること、フレームスプレー法では有機溶媒からの残留炭素分をなくすため完全燃焼させるような酸素雰囲気が必要であるが、熱プラズマ法では外部から電気エネルギーを供給するので雰囲気への制約がないことが挙げられる。著者らは、酸化チタンナノ粒子合成中の雰囲気酸素分圧を下げると、生成相がアナターゼからルチルに変化することを見出した^{8),9)}。

高温熱源としての熱プラズマの利点を活かしてナノ粒子の高速合成を行うには、固体プリカーサーである粉体を熱プラズマ中に供給して、蒸発、凝縮プロセスにより、ナノ粒子合成を行うことが考えられる。固体プリカーサーを用いたときの問題点は、粗大粒子の混入が避けられない点にある。温度分布を持つプラズマ中に固体粒子の供給を行う本プロセスでは、未蒸発の粗大粒子が少量残ってしまい、合成後の分離プロセスが必要になることが欠点となる。そこで、液体プリカーサーを霧状にして熱プラズマ中に注入し、蒸発・凝縮プロセスにより、ナノ粒子合成を行った¹⁰⁾。通常の

電気炉中の噴霧熱分解法においても同様に、硝酸塩等の水溶液を噴霧するが、溶媒である水の蒸発と塩の熱分解により酸化物微粒子が生成する。一方、1万度以上の高温を有する熱プラズマ中への噴霧熱分解プロセスでは、液体プリカーサーが熱分解して気相化学種(分子・原子、および荷電イオン)となり、冷却・凝縮して酸化物ナノ粒子が生成する。

複数の金属種が均質に混合した液体プリカーサーの利用は、仕込み組成通りのドーピング濃度の精密制御、単一相複合酸化物の微粒子合成を可能にした^{10),11)}。気相原料を用いたドーピングは、従来、想像以上に難しかった。酸化チタンのナノ粒子合成では、常温では液体である四塩化チタン $TiCl_4$ をアルゴン等のキャリアガスでバブリングし、同様に液体である $SiCl_4$ をキャリアガスでプラズマ中に搬送して、均質にSiをドーピングした酸化チタンナノ粒子合成が可能になった。この場合、2種類の原料ガスの蒸気圧に応じた混合比ということになりドーピング組成を合わせるのが難しい¹²⁾。

4. 熱プラズマ中のナノ粒子合成における組成制御

例として、熱プラズマ中のNbドーピング TiO_2 粒子の生成メカニズムを核生成理論から説明する¹³⁾。均一核生成速度 I は古典理論に基づいて次のように定式化できる^{14)~16)}。

$$I = \frac{\beta_{11} n_s S}{12} \sqrt{\frac{\Theta}{2\pi}} \exp\left[\Theta - \frac{4\Theta^3}{27(\ln S)^2}\right] \quad (1)$$

ここで n_s は温度 T におけるモノマーの平衡過飽和濃度、 β_{11} はモノマー間の衝突頻度関数、 S は過飽和度である。表面張力に関係する無次元数 Θ は次式で表される。

$$\Theta = \frac{\sigma s_1}{kT} \quad (2)$$

ここで σ は表面張力、 s_1 はモノマーの表面積である。粒子の大きさが気体中の分子衝突の平均自由行程よりずっと小さいとき、衝突頻度関数 β_{11} は(3)式で表される。

$$\beta_{ij} = \left(\frac{3v_1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{6kT}{\rho_p} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j}\right)} \times \left(i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}}\right)^2 \quad (3)$$

ここで ρ_p は粒子の質量密度、 v_1 はモノマーの体積である。このモデルでは核生成はモノマー間の衝突によるので $i=j=1$ である。核生成速度は表面張力と過飽和度に大きく依存することがわかる。核生成速度が $1.0 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ になるとき粒子生成が実際観察されることに

なる。このときの過飽和度が臨界過飽和度と定義される。

ジエタノールアミンで安定化した $Ti(OC_4H_9)_4$ と $Nb(OC_2H_5)_5$ を含むエタノール溶液を噴霧してプラズマ中に注入すると、原料溶液はおおむね主成分であるTi、NbとOに分解する。生成したガス種はプラズマ流とともにプラズマ尾炎部に運ばれる。尾炎部では温度が急激な低下するので、飽和蒸気圧は急速に減少する。(1)~(3)式に示したように均一核生成には、過飽和度が大きく影響する。臨界過飽和度に達する核生成温度を計算すると、Nbは約3200 Kという比較的高い核生成温度を持つが、Nb核はすぐに酸化され気相種 NbO_2 となり、その核生成温度は約1790 Kと比較的低い温度となる。まず、約2230 K、約2300 Kと比較的高い核生成温度を持つ TiO_2 とTiが核生成する。Ti核はすぐに TiO_2 核に酸化される。それから、過飽和状態になった NbO_2 が、成長しつつある TiO_2 核上に Nb_2O_5 として不均一凝縮し、ドーピングプロセスが進行する。

Nbの TiO_2 中へのドーピングプロセスは凝縮相で進行する。簡単のために、固相で進行することを想定する。Nbは TiO_2 母相結晶中でTi原子と置換しながらはいりこむ。この原子移動の拡散係数 D と時間 t の積の二乗根 \sqrt{Dt} は拡散長であり、時間 t の間に動く距離を示すので、この拡散長と粒子サイズと比較することにする。 TiO_2 中のNbの不純物拡散係数の報告はないので、代わりにイオン半径の近い Fe^{3+} (Fe^{3+} : 0.0645 nm, Nb^{5+} 0.064 nm¹⁷⁾) の不純物拡散係数 (1500 °Cにおいて $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ¹⁸⁾) を用いる。熱プラズマ尾炎部での粒子の滞在時間は数十ミリ秒なので、 $t=30 \text{ ms}$ に対する拡散長 \sqrt{Dt} は 50 nm $\sqrt{Dt} < 500 \text{ nm}$ となり、生成するナノ粒子の径より大きな値となる。Nb濃度は粒子中で均一と見なすことができる。

5. 熱プラズマ合成ナノ粒子の粒子径制御

微粒子を材料として用いるとき、粒子サイズのナノスケール制御は、反応活性化、電磁気、光学機能の発現に大いに影響する。また、粒子径分布をシャープにすることで、応用分野が拡大する。均質なナノ粒子を合成する最も簡単で有効な方法は、希薄な系で反応を進行させることである。これに対し、実用的な高度プロセス制御とは、大量の原料供給下で行う必要がある。(1)式で表された核生成に引き続き、粒子成長が進行する。粒子成長プロセスを理論的に扱った報告例は、反応場(温度、流れ、化学種濃度)の不均質性、温度依存性を含む物質定数の未整備から、Siや金属ナノ

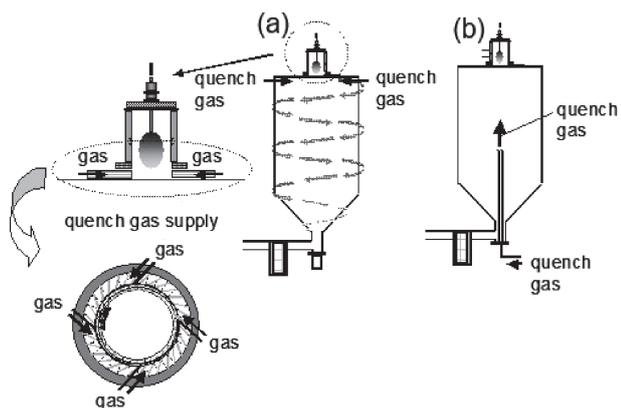


図5 2種類の冷却ガス流入，(a)旋回流と(b)対向流によるプラズマ尾炎部の冷却度の増進¹⁹⁾。

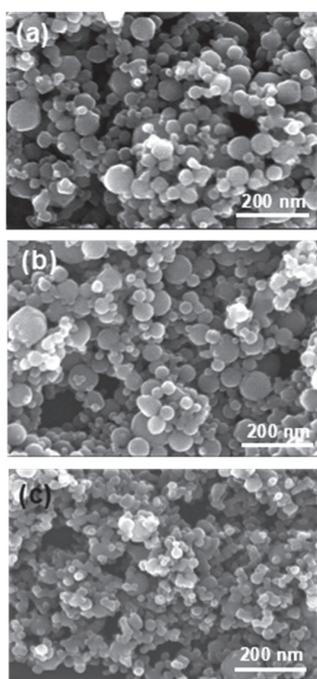


図6 急冷法によるTiO₂粒子の変化：(a)冷却ガスの注入なし，(b)旋回流の注入，(c)対向流の注入¹⁹⁾。

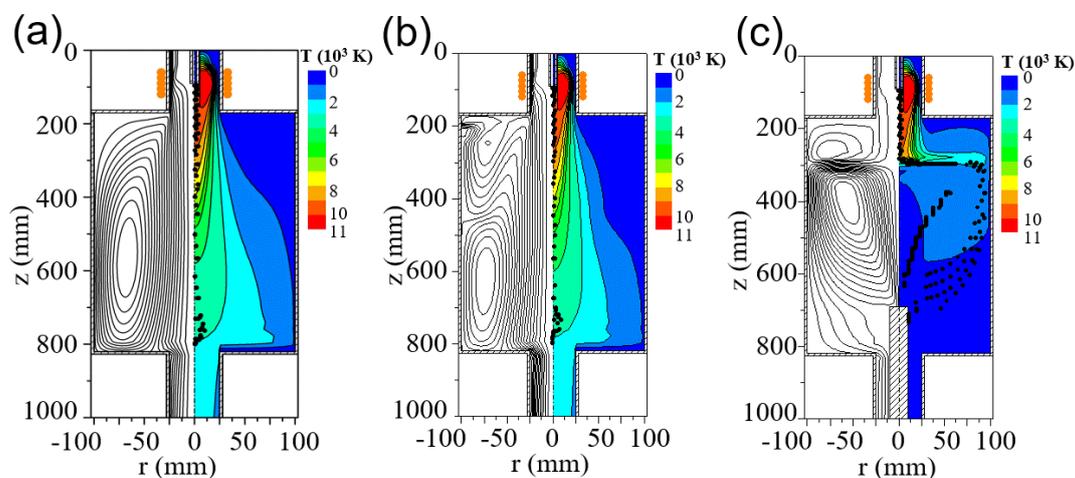


図7 急冷法による温度分布と流線の変化：(a)冷却ガスの注入なし，(b)旋回流の注入，(c)対向流の注入¹⁹⁾。

粒子などに限られている。

プラズマ尾炎部は、気相からの核生成、粒成長が進行する粒子径制御に重要な領域である、この尾炎部へのガス供給を行って冷却を増進し、粒成長領域の温度と流れの分布を制御した¹⁹⁾。周波数2 MHz、プレートパワー25 kW、圧力400 Torrで発生させたアルゴン-酸素プラズマ中に液体プリカーサーをミストとして供給し、酸化チタンナノ粒子を合成した、プリカーサーには、チタン源であるチタンテトラブトキシドと、安定化剤としてのジエタノールアミンを混合したものをを用いた。冷却ガスとして、反応容器上部からの旋回流(図5(a))、あるいは装置下部から対向流(図5(b))として100 L/minと同じ量のアルゴンガスを注入した。

合成した粉体のSEM写真を図6に示す。粒子は、ほぼ球状で、酸化チタンTiO₂のルチルおよびアナターゼ相から構成されていた。画像解析によりもとめた粒子径の平均は、(a)冷却ガス注入なし、(b)旋回流注入、(c)対向流注入で、それぞれ、約55 nm、53 nm、35 nmであった。冷却ガスがない場合と比較して、旋回流注入プロセスで得られたナノ粒子の粒子径はほぼ同じであるが、対向流プロセスでは粒子径が減少した。

数値解析によりもとめるプラズマの温度、流れの分布は、装置デザイン、プロセス条件の最適化に利用できる(図7)。図7(c)の対向流ガス注入の解析を見ると冷却ガス注入による尾炎部の冷却がはっきりと見られる。これに対し、図7(b)の旋回流注入ではあまり大きな変化は見られない。むしろ、尾炎部が少し長くなっており、旋回流注入では冷却速度の上昇効果はなかった。図中、黒い点は生成したナノ粒子の軌跡を示しており、この黒い点をおっていくと、冷却された部分を生成ナノ粒子が流れに乗って移動していくのが示されている。対向流プロセスでは、冷却ガスの効果に

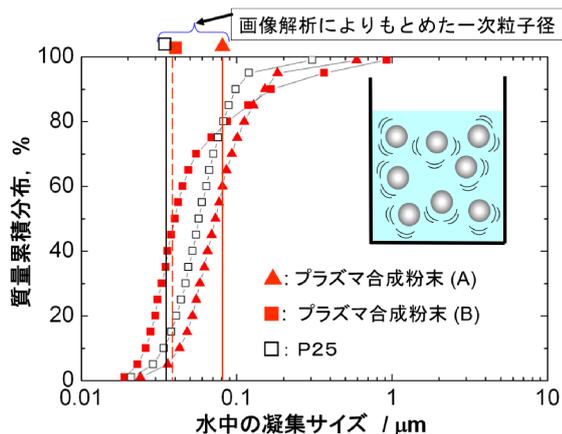


図8 水中に分散したTiO₂ナノ粒子(プラズマ合成粉末AおよびB, 日本アエロジル製P25)の凝集径。文献20)中の図をもとに作成。

より、高温領域での粒子滞留時間が減少し、粒成長が抑制され粒子が減少した。

6. 熱プラズマ合成ナノ粒子の分散性

ナノサイズの微粒子はサブミクロン粒子と比較して強く凝集し、時には強く固結凝集している。ナノ粒子の応用分野の拡大には、易分散性も重要な性質である。図6に見られる熱プラズマ合成ナノ粒子の特徴は、固結凝集が少なく、一次粒子がはっきりと区別できる点にある。分散性に優れる兆候を見せており、ナノ粒子を高度に分散した多機能材料への応用が大いに期待できる。

前節で示した熱プラズマ合成ナノ粒子の易分散性を示す。熱プラズマ合成粉末を水中で超音波分散したときの粒径分布を図8に示す²⁰⁾。水中の凝集径分布から求めた平均粒径 d_{50} とSEM像から算出した一次粒子径を比較すると、プラズマ合成粉末ではほぼ一致している。図8に挿入したイメージ図のように、個々の粒子はほぼ完全に分散している。

7. まとめ

気相法によるセラミックス微粒子合成について、プロセスの進行、合成微粒子の特徴について概説した。熱プラズマ合成によるナノ粒子を例として、気相合成プロセスの詳細、粒子径の制御、分散性について説明した。熱プラズマ合成粒子の詳細な内容(非平衡化学

組成と機能性、特徴的な相生成とその制御法)については、他の文献^{3), 4), 21)}を参照いただくと幸甚である。

文 献

- 1) 奥山喜久夫, 微粒子工学大系(第1巻 基本技術), 柳田博明監修, フジテクノシステム, pp.627-634 (2001).
- 2) 明石和夫, 服部秀三, 松本 修編, 光・プラズマプロセス, p.306, 日刊工業新聞社 (1986).
- 3) T. Ishigaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 462 (2008).
- 4) 石垣隆正, 粉体工学会誌, **45**, 220 (2008).
- 5) B. Xia, B., I. W. Lenggoro and K. Okuyama, *Adv. Mater.*, **13**, 1579 (2001).
- 6) R. Mueller, R. Jossen, S. E. Pratsinis, M. Watson and M. K. Akhtar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 197 (2004).
- 7) R. Jossen, R. Müller, S. E. Pratsinis, M. Watson and M. K. Akhtar, *Nanotechnology*, **16**, S609 (2005).
- 8) Y.-L. Li and T. Ishigaki, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15536 (2004).
- 9) S.-M. Oh, J.-G. Li and T. Ishigaki, *J. Mater. Res.*, **20**, 529 (2005).
- 10) X. H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, M. Katada, N. Ohashi, Y. Moriyoshi and T. Ishigaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10982 (2005).
- 11) N. Kobayashi, T. Ishigaki, T. Watanabe and J.-G. Li, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **8**, 1125 (2011).
- 12) S. M. Oh, S. S. Kim, J. E. Lee, T. Ishigaki and D. W. Park, *Thin Solid Films*, **435**, 202 (2003).
- 13) C. Zhang, "Synthesis of Functional TiO₂-Based Nanoparticles by Radio-Frequency Thermal Plasma Processing and Characterization", Doctoral Dissertation, Tokyo Institute of Technology, 2011.
- 14) S. L. Girshick, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **3**, 388 (1994).
- 15) J. Feder, K. C. Russell, J. Lothe and G. M. Pound, *Adv. Phys.*, **15**, 111 (1966).
- 16) S. L. Girshick, C. P. Chiu and P. H. McMurry, *Aerosol Sci. Technol.*, **13**, 465 (1990).
- 17) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751 (1976).
- 18) J. Sasaki, N. L. Peterson and K. Hoshino, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 1267 (1985).
- 19) J.-G. Li, T. Ishigaki, M. Ikeda, R. Ye and Y. Moriyoshi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 2348 (2007).
- 20) K. Sato, M. Ikeda, J.-G. Li, H. Kamiya and T. Ishigaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 303 (2011).
- 21) T. Ishigaki, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **37**, 783 (2017).

筆者紹介



石垣 隆正 (いしがき たかまさ)

1984年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了。工学博士。1985~2000年科学技術庁無機材質研究所 研究員, 主任研究官。2001~2009年(独立行政法人化により組織名変更)物質・材料研究機構 主任研究員, 主席研究員, グループリーダー。2009年より法政大学生命科学部 教授。
[連絡先] 〒184-8584 東京都小金井市梶野町3-7-2 法政大学生命科学部環境応用化学科
E-mail: ishigaki@hosei.ac.jp