イオン誘発核生成によるナノ液滴とナノ粒子の生成

Generation of Nanodroplets and Nanoparticles by Ion-Induced Nucleation

足立 元明, 楠見 真隆, 津久井 茂樹

Motoaki Adachi, Masataka Kusumi, Shigeki Tsukui

Received 7 January 2004 ; Accepted 1 March 2004

Generator for charged nanodroplets with sonic-jet ionizer was developed. The size distributions of ions and nanodroplets were measured as well as the electrical currents generated by ions and charged nanodroplets. The sonic-jet ionizer produced $O_2(H_2O)_n$ ions with high density of $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. When tetraethylorthosilicate (TEOS) and H_2O vapors were added in the oxygen gas, the generator formed negatively charged nanodroplets with average diameter of 1.3–1.8 and 1.3 nm, respectively. SiO_2 nanoparticles synthesized from the charged TEOS nanodroplets were non-agglomerated. The size distributions measured at various furnace temperatures indicated that the formation mechanism of nanoparticles was ion-induced nucleation. In order to investigate the sterilization effects of negatively charged H_2O nanodroplets, yeast fungi were exposed to the gas flow from the charged nanodroplet generator. Survival rates of yeast were clearly reduced by the discharge.

Keywords : Charge, Corona discharge, Ion, Nucleation, Nanodroplet, Nanoparticle

1. はじめに

粒子の大きさが 10 nm 以下 (シングルナノメータ) になると, 電子エネルギー順位の離散化¹⁾ や帯磁率の原子数依存性¹⁾, 原子震動スペクトルの離散化²⁾, 単電子トンネリング³⁾ などの量子サイズ効果や格子震動のソフト化⁴⁾, 粒子表面のソフト化⁵⁾ などの表面効果が発現することから, シングルナノサイズ粒子の合成が精力的に試みられている。気相プロセスでは, CVD 法⁶⁾ や PVD 法^{7, 8)} がよく用いられているが, 粒子同士が凝集しておらず, 球形で, かつ粒径がそろったシングルナノサイズ粒子の合成法は, まだ, 確立していない。著者たちは, 非凝集シングルサイズナノ粒子の合成を目的として, イオンに各種蒸気を凝縮させて帯電ナノ液滴を生成し, これらナノ液滴を原料にして CVD 法により粒子を合成するイオン化 CVD プロセスの研究を行ってきた⁹⁻¹²⁾。

本研究では, 帯電ナノ液滴発生装置の放電特性と, 得られた帯電ナノ液滴の粒度分布の測定, および, ナノ液滴を用いた非凝集ナノ粒子の CVD 合成と殺菌への応用について検討した。なお, 本論文で用いる帯電ナノ液滴という名称は, キャリアガス中に蒸気を添加した場合に生じる, 電荷を持つ蒸気分子の集合体全てを指して使っている。このため, 一般には, クラスターイオンと呼ばれる分子が数個集ったイオンも, この中には含まれる。これは, 現時点ではクラスターイオンとナノ液滴を明確に区別することができないためである。

2. 帯電ナノ液滴発生装置

Fig. 1 に, 著者たちが開発した帯電ナノ液滴発生装置を示す。発生装置は, 蒸気を供給する蒸発器と音速ジェットイオナイザー⁹⁾ よりなる。蒸発器で供給された原料蒸気は, 0.1~0.3 MPa に加圧されたキャリアガスにより音速ジェットイオナイザーに導入される。イオナイザーは, 針電極と臨界オリフィス電極よりなり, 針電極に直流高電圧を印加することにより, 接地された臨界オリフィス電極との間でコロナ放電を発生する。導入された蒸気分子は, コロナ放電場において

大阪府立大学先端科学研究所
(〒599-8570 大阪府堺市学園町1-2) TEL 072-254-9815
Research Institute for Advanced Science and Technology,
Osaka Prefecture University
(1-2 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8570)

Fig. 1 Charged nanodroplet generator

電子付着あるいは電荷移動によりイオン化される。このようにしてイオン化された蒸気は、オリフィス孔より音速で噴出する。加圧場から音速で噴出したイオン化蒸気とキャリアガスの混合ガスは、臨界オリフィスの下流側が断熱材で覆われているため、断熱膨張し、蒸気の過飽和雰囲気を形成する。この過飽和場で、イオン化された蒸気分子の周りにイオン化されていない蒸気が凝縮（イオン誘発核生成）し、ナノ液滴を形成する。

本イオナイザーの特徴は、放電場に水などの導電性の蒸気を導入しても安定したコロナ放電ができることである¹²⁾。イオナイザーの接地電極に開けられた臨界オリフィスは、音速でしかガスを流すことができないため、ガスは一定の流量でしか流れない。このため、イオナイザー内部を容易に加圧することができる。放電場が加圧されると、絶縁体である気体分子の密度が高くなる。たとえば、圧力を2気圧に上げることは、絶縁物が2倍の密度で存在することになる。その結果、導電性蒸気が少々加わっても、コロナ放電が破壊されアーク放電（気体の絶縁破壊）に移行することはない。さらに、加圧された絶縁気体は、アーク放電の開始電圧（絶縁破壊電圧）を上げることから、高電圧でのコロナ放電が可能となり、その結果、高密度イオンを発生することができる。

3. 放電特性

3.1 コロナ放電電流

イオナイザーの臨界オリフィス電極と接地との間に電流計（アドバンテスト、Model TR6844）を接続し、針電極との間に流れるコロナ放電電流を測定した。キャリアガスとして酸素を用いた場合の結果を

Fig. 2 I-V characteristic for corona discharge in sonic-jet ionizer

Fig. 2 に示す。放電距離が2および4mm、いずれの場合も、針電極にかける印加電圧が高くなるにしたがい、コロナ電流は増加する。放電距離が4mmの場合は、電界強度が弱いため-12kVの電圧を印加してもアーク放電は起こらないが、2mmでは-12kV以下の電圧でコロナ放電はアーク放電に移行する。この絶縁破壊電圧は、酸素圧0.1MPaでは、-0.9kVであるのに対し、0.2MPaでは-1.1kVと高くなっている。これは、ガス圧力が高くなることにより、気体密度が増加し、絶縁破壊が起こりにくくなったことを示している。

Fig. 3 は、ガス圧力とオリフィスサイズが放電電流に与える影響を示す。酸素圧力が高くなるにしたがい、コロナ電流は減少し、かつ、オリフィスの影響も少なくなる。圧力が増加すると、電流値が低くなるのは、ガス圧力が高くなることにより、気体密度が増加し、ガス中を移動するイオンの移動度が遅くなるためである。ガス圧の低い領域で、オリフィスサイズの影響がでるのは、オリフィスサイズが大きいとき、オリフィス内の気流は音速に達しておらず、オリフィス入り口近傍、すなわち、放電場の圧力は、臨界流量（音

Fig. 3 Effects of gas pressure on corona discharge currents

Fig. 4 Measurement system for current of ions ejected from sonic-jet ionizer

速に達したときの流量)のときに到達する圧力より低くなる。この局所的な圧力の低下は、オリフィスサイズが大きくなるほど、大きくなる。この結果、本来の高密度ガス中での放電ができず、イオンの移動度が大きくなり、コロナ放電電流が高くなると思われる。

3. 2 イオン電流

音速ジェットイオナイザーから気流により噴き出されるイオン濃度の計測を行った。Fig.4に示すように、測定システムは、平行平板電極、直流電源(栄光電気, Model DHS-52PN)および電流計(Keithley, Model485)で構成される。また、平行平板電極は、イオナイザーの放電ノイズ等の外部ノイズを遮蔽するため、接地されたステンレス容器内に置かれている。シールド容器の上下壁面は、気流が流入、流出できるよう孔が開いており、上部開口部より平行平板電極の間に導入されたイオンは、電極間にかけての直流電界により電極に捕集され、電流が測定される。

本測定システムの評価は理論と実験両面より行なった。理論的には、電界によるイオンの移動速度と気流の速度(音速を仮定)の比から、平行平板電極の長さ50mmと電極間距離30mmを決定した。この平行平板電極の粒径10nmのナノ液滴に対する理論捕集効率、印加電圧200Vのとき100%である。実験的には、実際に印加電圧を0から500Vまで上げたときの、電流値を測定し、I-Vカーブを求めた。全ての測定において、印加電圧80V以下で電流値は飽和電流値に達した。以上の結果から、本イオン濃度測定システムは、イオナイザーから噴出する全てのイオンおよび帯電ナノ液滴を測定していると考えられる。

測定結果をFig.5に示す。イオナイザー内のガス圧力を0.1, 0.15, 0.2MPaと変えた。イオナイザーの印

Fig. 5 I-V characteristic of ions ejected from sonic-jet ionizer

加電圧を上げていくと、コロナ放電が始まり、イオナイザーから噴出するイオン電流値は増加する。電圧の増加に対し電流値はある値(飽和電流値)で一定となり、さらに電圧を上げ続けると、放電はアーク放電に移行する。ガス圧力を上げると、コロナ放電の開始電圧、飽和イオン電流およびアーク放電開始電圧は、それぞれ高くなる。圧力0.1, 0.15, 0.2MPaのときに得られたイオン濃度の飽和値は、それぞれ、 6.8×10^9 , 9.1×10^9 , $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であり、通常のコロナ放電の2~3桁高い濃度のイオンが得られている。これらの測定は、4ヶ月に1回程度不定期に行なっている。現時点で最も長く用いている装置、使用時間約100時間(2年間)の装置では、この間のイオン濃度の変化は最大で5%程度であった。このことにより、長時間使用によるイオン発生への影響は、使用時間100時間までは無視できると考える。

4. ナノ液滴合成

帯電ナノ液滴発生装置(Fig.1)で発生するナノ液滴およびイオンの粒度分布を測定するため、音速ジェットイオナイザーから噴出するイオンおよび液滴の電気移動度を微分型モビリティアナライザー/ファラデイカップ-電流計システム(DMA/FCEシステム:ワイコフ興業, Model DMAⅢ)で測定した。本DMAの分級部の長さは、16mmである。酸素をキャリアガスとし、Tetraethylorthosilicate (TEOS)および水を凝縮蒸気として用いたときの、マイナス放電の結果をFigs.6,7に示す。Fig.6では、TEOS濃度がゼロのとき、粒度分布のピークは1.1nmにある。このサイズでの電気移動度は、 $1.65 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、 $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンの移動度に一致する^{13,14)}。TEOSを添加すると、ピークは粒径1.3nmに移動している。これは、イオンが $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンから分子量のより大きいイオン、すなわち唯一の添加物である

Fig. 6 Size distributions for negatively charged TEOS nanodroplets

Fig. 7 Size distributions for negatively charged H₂O nanodroplets

TEOS イオンに変化したことを示唆する。さらに、TEOS 濃度を増やすとピークは 1.8nm にまで大きくなり、TEOS ナノ液滴が生成したことがわかる。この TEOS ナノ液滴の成長は (1) $O_2(H_2O)_n$ イオンを核とする TEOS 蒸気の凝縮と、(2) $O_2(H_2O)_n$ イオンから TEOS 分子への電荷移動により発生した TEOS イオンを核とする凝縮の二つの過程が考えられるが、本データからその何れによるものかを、判断することはできない。

TEOS を添加したときの液滴が TEOS であるかどうかを確認するための実験は、行っていない。しかし、イオナイザーで発生したイオンを電界中で Si 基板上に捕集し、その基板を酸素雰囲気中で 873K、10 分間の加熱処理した後に基板上に析出した物質を FT-IR スペクトロメータで測定したことがある。その結果は、析出物が SiO_2 であることを示した。このことから、TEOS を添加したときに発生しているイオンやナノ液滴には、少なくとも TEOS が含まれているものと考えられる。しかし、これらイオンやナノ液滴の同定は、厳密には、四重極マススペクトロメータを用いて行なわれるべきであり、さらなる研究が必要と考えられる。

ところで、液滴が大きくなるにしたがい、ピークの高さも増加している。この原因として、二つの仮説が考えられる。一つは、TEOS の増加によりナノ液滴の発生が単に増えただけの場合、他はナノ液滴が成長することにより沈着ロスが減少した場合である。TEOS を添加したときの音速ジェットイオナイザーの放電特性は、Fig. 5 の結果とほとんど変わらない。このことは、DMA に導入される帯電ナノ液滴とイオンの総濃度も、TEOS 濃度にかかわり無く一定であることを意味する。したがって、液滴径が変化しても

沈着ロスが変わらないとすると、粒度分布のピーク位置だけが移動し、イオンおよび液滴の濃度すなわちピーク高さは変化しない。以上は、ナノ液滴が、イオンを核とした凝縮により生成したと仮定した場合の解釈である。もし、ナノ液滴がイオンとは無関係に無核自己凝縮で発生し、そこにイオンが付着した場合を仮定すると、TEOS の増加によりナノ液滴の量も増加する。しかし、この場合には、ナノ液滴のピークは TEOS 濃度ゼロのイオンピークより高くなることはない。これは、イオンの発生量が TEOS 濃度にかかわらず一定であるため、イオンがナノ液滴に捕まえられると、イオンのピークが減少し、その減少分しかナノ液滴のピークは増加できないためである。以上の考察から、液滴サイズの減少による粒度分布ピークの減少は、測定システムおよび搬送ライン内における帯電ナノ液滴の拡散沈着による消失が原因と考えられる。

Fig. 7 は、水液滴の結果である。キャリアガスである酸素への水の添加は、バブリングによって行なった。水を添加しない (水濃度 100ppm) 場合は、Fig. 6 の TEOS 濃度ゼロの場合と同じ $O_2(H_2O)_n$ イオンが発生しているのに対し、水を 6000 および 12000ppm 添加すると粒径 1.3nm の液滴が発生している。水を添加しない (水濃度 100ppm) ときのナノ粒子の粒度分布と Fig. 6 の TEOS 無添加の分布は、同じである。これは、どちらもキャリアガスに同一の酸素を用いているためである。元々の酸素に水は 5ppm 以下しか含まれていないが、ガス供給ラインの一部にビニールチューブを用いており、この部分からの水分の浸透により、100ppm という高い濃度の水が酸素ガスに混入した可能性が高い。このため、 O_2 イオンではなく O_2 イオンに水分子が凝縮した $O_2(H_2O)_n$ イオンが生成したと考えられる。

Fig. 8 Ionization CVD nanoparticle generator

5. ナノ液滴の応用

5.1 非凝集ナノ粒子の合成

TEOS/O₂ 酸化熱分解反応を用いた SiO₂ ナノ粒子発生装置を Fig. 8 に示す。発生装置は、音速ジェットイオナイザーと赤外線炉で加熱された反応管、粒子を基板上に捕集する捕集電極よりなる。音速ジェットイオナイザーで発生した TEOS ナノ帯電液滴は、反応管内で酸化加熱分解し気相中間体を合成する。この中間体は、蒸気圧が低い核生成を起し、ナノ粒子を生成する。中間体はナノ液滴の電荷を保持していることから、生成したナノ粒子も、また、電荷を持っている。気相中においてナノ粒子は、非常に速いブラウン運動速度を持つため、そのままでは互いに衝突し凝集体を形成するが、粒子が同符号の電荷を持つときは電荷間に働くクーロン反発力により凝集が抑制される^{15, 16)}。さらに、外部電場をかけることにより、帯電ナノ粒子は電極上に強制的に沈着する。

Fig. 9 は、捕集電極上に置いた Si ウェーハに沈着したナノ粒子の SEM 写真である。イオナイザーの放電を行わなかった場合 (写真 (a)) に比べ、放電した場合 (写真 (b)) の粒子の粒径が小さくかつ個数が多いことが分かる。

Fig. 9 SEM image of SiO₂ nanoparticles prepared with and without discharge at TEOS concentration of $3.51 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ and furnace temperature of 1173K. The particles were deposited on Si wafer.

いことが分かる。写真 (a) の幾何平均径、幾何標準偏差、沈着密度は、96nm, 1.41, $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であるのに対し、写真 (b) は、それぞれ 9.8nm, 1.35, $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ である。これは、ナノ粒子の持つ電荷によるブラウン凝集の抑制および外部電場による基板への沈着が起ったためである。放電しないときの粒子は、反応管内で凝集後、熔融合体して大きな単一粒子に成長したものと考えられる。

このようにして合成されたナノ粒子の化学組成および構造は、電子線回折、フーリエ赤外スペクトル分析および熱差スペクトル分析を用いて調べ、別報⁹⁾で報告した。その結果は、放電により合成した粒子と放電せずに合成した粒子の間に組成および構造の違いはなく、何れもエトキシ基を含むアモルファス SiO₂ であることを示した。

Fig. 10 は、TEOS 濃度 N_{TEOS} を $3.15 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ で一定を保ち、反応温度 T_f を種々に変えて合成したナノ粒子の粒度分布である。この実験では、Fig. 8 中の捕集電極を取り除き、反応管より流出するナノ粒子を DMA/FCE システムに導入して測定した。反応温度が 293 および 473K での粒度分布は、それぞれ粒径 1.6, 2.0nm にピークがあり、イオナイザー出口で

Fig. 10 Size distributions of SiO₂ nanoparticles prepared with discharge at various furnace temperature

の TEOS ナノ液滴とほぼ同じサイズをもつ。温度が 673K に上がると、TEOS ナノ液滴のピークに加えナノ粒子のピークが 15.2nm に現れる。これは、673K で TEOS 分子が反応し、低蒸気圧物質（気相中間体）が生成し始めたことを意味する。さらに温度が上がると、TEOS 液滴のピークは消滅し、さらに粒子のピークはサイズの大きい側にシフトしていく。これは、温度が上昇するにしたがい、TEOS の酸化熱分解反応が進行し、より大量の低蒸気圧物質が生成した結果、核生成がさらに活発化したためである。粒子の発生にともないナノ液滴が消滅した原因として、二つの仮説が考えられる。一つは、発生した粒子にナノ液滴が付着し、粒子を荷電する場合、他の一つは、帯電ナノ液滴を核として、粒子に成長するイオン誘発核生成である。この帯電ナノ液滴を用いたナノ粒子の合成メカニズムについては詳細な実験を行い、既に発表している¹²⁾。その研究において、TEOS/O₂ 混合ガスを (1) イオン化し反応炉に導入して粒子を合成したとき、(2) イオン化した後、電界でイオンのみを除いて反応炉に導入したとき、(3) イオン化しなかったとき、について TEOS 濃度を種々に変えて発生する粒子個数濃度を測定した。その結果、(2) および (3) のイオンを導入しない場合には粒子が発生しないような低い TEOS 濃度においても、イオンを導入 ((1) の場合) すると、高濃度の粒子が発生した。これらの結果と反応炉温度、TEOS 濃度を種々に変えた DMA 測定の結果を総合的に判断し、帯電ナノ液滴を核にした粒子発生、すなわち、イオン誘発核生成が起っていると判断した。また、673K で粒子の発生が始まっているが、この温度は、通常の TEOS/O₂-常圧 CVD 成膜プロセスで観察されている粒子の発生開始温度と同じである¹⁷⁾。

5. 2 水ナノクラスターによる殺菌

数個の水分子で構成される負電荷をもつイオンは、

Fig. 11 Experimental apparatus for sterilization by negatively charged H₂O nanodroplers

マイナスイオンと呼ばれ、生理効果やリラクゼーション効果などへの期待から、ここ数年、家電製品や衣料品などでブームとなっている。これらマイナスイオン効果の中には、その存在さえ疑わしいものもあるが、殺菌は客観的かつ定量的に評価されている数少ない効果の一つである。そこで、本法で発生した帯電ナノ液滴を用い、殺菌に与える影響について検討した。

Fig. 11 に、実験装置を示す。殺菌の対象である酵母菌を撒いた培地は、プラスチックシャーレに入れられ、プラスの直流電圧が印加された電極上に保持される。このシャーレの真上に対向して取り付けられた発生装置から噴出した水ナノ液滴は負の電荷を持つため、電極にかけられた正電位に引き寄せられ、シャーレ上に静電沈着する。このようにして所定の時間、ナノ液滴の暴露を行なった培地を、培養器で 24 時間培養し、培地上に現れたコロニーの数をカウントした。この暴露サンプルに対するコントロールサンプルは、イオナイザーの放電を行わず、酸素ガスだけを培地に吹きつけて作成した。酵母菌の生存率は、暴露サンプルのコロニー数/コントロールサンプルのコロニー数として求めた。実験結果を Table 1 に示す。暴露時間を、10~60 分まで 10 分間隔で変えた。対象とする

Table 1 Effects of charged H₂O nanodroplets on survival rates of yeast

Irradiation time (min)	H ₂ O/O ₂ mixture			O ₂ gas		
	Colony number		Survival rate (%)	Colony number		Survival rate (%)
	with discharge	without discharge		with discharge	without discharge	
10	198	374	53	39	212	18
20	45	374	12	14	212	6.6
30	36	374	9.6	2	212	0.9
40	14	265	5.3	0	60	0
60	6	265	2.2	0	60	0

コントロールの無放電酸素の暴露時間は、10分と40分である。表中の酸素のみは、バブラーに水を入れず、酸素のみを放電場に導入しイオン化した結果である。水添加の場合、酸素のみの場合とも、暴露時間が長くなるほど、菌の生存率は低くなっており、イオンおよび帯電ナノ液滴による殺菌が行なわれていることを示している。水を添加したときと、しなかったときの生存率に差が現れている。この原因を明らかにするため、イオン化後の酸素ガス中のオゾン濃度をオゾンモニター（大阪ダイレック、MODEL1700）を用いて測定した。オゾンは、酸素のみの場合には0.1ppm発生していたが、水を添加した場合には測定限界以下であった。この結果より、水添加に比べ酸素のみの場合の生存率がより低いのは、酸素のみの場合は、イオンだけでなくオゾンによる殺菌効果が加わったためと考えられる。

6. おわりに

音速ジェットイオナイザーを用いた帯電ナノ液滴発生装置を開発し、その放電特性と得られた帯電ナノ液滴の粒度分布を測定した。コロナ放電場のキャリアガス圧力を0.1~0.3MPaにすることにより、音速ジェットイオナイザーは $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の高濃度イオンを発生した。TEOS蒸気および水蒸気をキャリアガスに添加したところ、それぞれ直径1.3~1.8nmおよび1.3nmの負帯電ナノ液滴を発生した。TEOSナノ液滴を反応管に導入しCVD法により粒子合成を行ない、幾何平均径9.8nmの非凝集ナノ粒子膜をSi基板上に形成した。また、種々の反応管温度で発生したナノ粒子の粒度分布測定により、ナノ粒子がイオンを核として成長することを明らかにした。負帯電ナノ液滴の殺菌効果を調べるため、酵母菌の生存率を測定した。負帯電ナノ液滴の30分の曝露により、酵母菌生存率は、10%以下となった。

References

- 1) Kubo, R.: "Cho Biryushi", Kotaibuturi Bessatu Tokushugo, pp. 4-11, Agune Gijyutu Senta (1984)
- 2) Nagaoka, Y.: "Cho Biryushi", Kotaibuturi Bessatu Tokushugo, pp. 27-32, Agune Gijyutu Senta (1984)
- 3) Black, D. T., C. B. Murray, R. L. Sandstrom and S. Sun: "Spin-Dependent Tunneling in Self-Assembled Cobalt-Nanocrystal Superlattices", *Science*, **290**, 1131-1134 (2000)
- 4) Allen, R. E. and F. W. de Wette: "Mean-Square Amplitudes of Vibration at a Surface", *Phys. Rev.*, **188**, 1320-1323 (1969)
- 5) Damgaard Kristensen, W., E. J. Jensen and R. M. J. Cotterill: "Thermodynamics of Small Clusters of Atoms: A Molecular Dynamics Simulation", *J. Chem. Phys.*, **60**, 4161-4169 (1974)
- 6) Kato, A.: "Preparation of Ultrafine Particles by Vapor Phase Techniques", *Seramiku*, **19**, 478-483 (1984)
- 7) Kagawa, M.: "Synthesis of Ultrafine Particles by Thermal Plasmas", *Earozeru Kenkyu*, **10**, 20-27 (1995)
- 8) Kimura, K.: "Production and Stability of Inorganic Clusters", *Earozeru Kenkyu*, **6**, 217-223 (1991)
- 9) Adachi, M., S. Tsukui and K. Okuyama: "Nanoparticle Synthesis by Ionization Source Gas in Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L77-L79 (2003)
- 10) Adachi, M., S. Tsukui and K. Okuyama: "Non-Agglomerated Nanoparticles Synthesis by Ionization CVD", Nano 2002 Conf. Proc. CD, Orland (2002)
- 11) Adachi, M., S. Tsukui and K. Okuyama: "Nanoparticle Formation Mechanism in CVD Reactor with Ionization of Source Vapor", *J. Nanoparticle Res.*, **5**, 31-37 (2003)
- 12) Adachi, M., M. Kusumi and S. Tsukui: "Ion-Induced Nucleation in Nanoparticle Synthesis by Ionization Chemical Vapor Deposition", *Aerosol Sci. Technol.* (accepted)
- 13) Morzzi, J. L. and A. V. Phelps: "Survey of Negative-Ion-Molecule Reactions in O_2 , CO_2 , H_2O , CO , and Mixtures of These Gases at High Pressures", *J. Chem. Phys.*, **45**, 4617-4627 (1966)
- 14) Snuggs, R. M., D. J. Volz, J. H. Schummers, D. W. Martin, and E. W. MacDaniel: "Mobilities and Longitudinal Diffusion Coefficients of Mass-Identified Potassium Ions and Positive and Negative Oxygen Ions in Oxygen", *Phys. Rev.* **A3**, 477-487 (1971)
- 15) Matsoukas, T.: "The coagulation rate of charged aerosol in ionized gases", *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 474-483 (1997)
- 16) Fujimoto, T., Y. Kuga, S. E. Pratsinis and K. Okuyama: "Unipolar Ion Charging and Coagulation during Aerosol Formation by Chemical Reaction", *Powder Technol.*, **135-136**, 321-335 (2003)
- 17) Adachi, M., K. Okuyama and N. Thoge: "Particle Generation and Film Formation in an Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition Process using Tetraethylorthosilicate", *J. Mater. Sci.*, **30**, 932-937 (1995)