電気移動度分級法による微粒子粒径絶対測定法の エアロゾル流量依存性*

榎原研正** ネルソン P. ブライナー*** ジョージ W. マルホランド***

The Effect of the Aerosol Flow Rate on Apparent Particle Sizes
Measured by the Electric-Mobility-Classification Method

Kensei EHARA, Nelson P. BRYNER and George W. MULHOLLAND

The use of the electric-mobility-classification method for sizing $0.1\ \mu\text{m}$ mono-disperse particles was examined experimentally. It was suggested in a recent study that, in contradiction to the well-established theory of the electric mobility classification, the experimentally observed particle size depended slightly on the sample aerosol flow rate. In order to investigate this phenomenon, a statistically designed experiment was conducted in which precise setting of the air flow rates was made possible through a newly devised air flow configuration. It was confirmed that the measured particle size did decrease as the sample aerosol flow rate increased. The observed variation in the apparent size was about 0.7%, when the aerosol flow rate was varied from 0.3 L/min to 2 L/min.

Key words: differential mobility analyzer, particle size measurement, electric mobility, polystyrene latex spheres, particle size standard

1. はじめに

半導体、精密機械、医薬品などの生産工程において広く使われるようになっているクリーンルーム中での浮遊微粒子の管理、あるいは作動油、洗浄液、プロセス用薬液などの液中の不純物微粒子の管理などの目的で、光散乱式粒子計数器、液中粒子計数器、コールターカウンタ、凝縮核式計数器といった各種の粒子測定器が用いられている^{1)~3)}。これらの測定器の粒径校正にあたっては、PSL (Polystyrene Latex) 粒子のようなあらかじめ粒径がわかった標準粒子が用いられるが、この標準粒子の粒径の値付けの正確さについては、しばしば問題点が指摘されてきた⁴⁾⁵⁾。

直径にして $0.1\ \mu\text{m}$ 前後の標準粒子の粒径絶対測定技術としては、現在のところ微分型電気移動度分級装置 (Differential Mobility Analyzer; 以下では DMA と略称する) の利用以外に実用的な方法が見当たらず、1990 年代に入ってから、この方法による PSL 粒子の粒径絶対測定が向阪ら⁶⁾ や Kinney ら⁷⁾ により試みられるようになった。向阪らは $0.5\ \mu\text{m}$ 程度までの比較的大きな粒径範囲で他の測定方法との比較を行い、良好な一致を得たと報告している。一方、Kinney らは $0.1\ \mu\text{m}$ 前後の粒径範囲で誤差伝播の観点からの誤差評価を行ったが、その実験の中で、測定した粒径値が DMA に吸引される試料エアロゾル流量にわずかながら依存する現象がみられたと報告している。この現象はいまだ定量的に評価されておらず、また再現性の確認もないが、実際に存在するとすると、Knutsen と Whitby によって確立された DMA の分級理論⁸⁾ の帰結に反することとなり、DMA を用いて粒径絶対測定を行おうとするときの大きな問題となる可能性がある。

本研究では、上記の現象の真偽の確認を試みた。粒径変動の正確な検出を可能とするため、統計的な実験計画とデータ解析

の方法を活用するとともに、DMA 内を流れる空気の流量設定精度を向上する流体回路系を新たに工夫した。以下では、まず DMA の動作原理について簡単に触れたのち、流体回路系の構成について述べる。次に統計的な計画にもとづく実験とデータ解析について述べ、最後に、得られた結果について議論を加える。

2. DMA の動作原理

DMA の本体は図 1 に模式的に示すような二重円筒型電極より構成される²⁾⁷⁾⁸⁾。電極間の円環状間隙には、軸方向にシースイア (さや状空気) と呼ばれる粒子を含まない清浄空気が、流量 Q_s で整流状態を保って流される。粒子を含んだ試料エアロゾルは、外円筒上部のスリットより流量 Q_a で導入され、シースイアの流に合流する。粒子は荷電装置への通過や自然帯電によって様々な量の電荷を帯びており、空気流に乗って軸方向に運ばれると同時に、帯電量に応じて動径方向に運動する。この動径方向運動速度は静電場強度に比例し、その比例係数は次式で与えられる⁸⁾。

Fig. 1 Operating principle of the differential mobility analyzer

* 原稿受付 平成 6 年 3 月 7 日

** 正会員 計量研究所 (つくば市梅園 1-1-4)

*** National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD 20899, USA)

$$Z_p = \frac{qC(D_p)}{3\pi\mu D_p} \quad (1)$$

ここで、 q は粒子の帯電量、 D_p は粒子直径、 $C(D_p)$ は Cunningham の補正係数⁹⁾、 μ は空気粘性係数である。 Z_p は電気移動度と呼ばれる。内側電極（センタロッド）の下部には出口スリットが設けられており、電極間を流れる空気の一部はこのスリットより流量 Q_m で排出される。残りの空気（以下では余剰空気と呼ぶ）は流量 Q_e で排出される。試料空気に含まれる粒子の内、特定の範囲の電気移動度を持った粒子のみが出口スリットに至る軌跡上を運動し、 Q_m に含まれて取り出されることになる。

Knutson と Whitby の理論によると、このように分級して取り出される粒子の電気移動度の中心 Z_p 、および範囲 ΔZ_p （最大値と最小値の差）はそれぞれ

$$Z_p = \frac{(Q_s + Q_e) \ln(r_2/r_1)}{4\pi VL} \quad (2)$$

$$\Delta Z_p = \frac{(Q_a + Q_m) \ln(r_2/r_1)}{2\pi VL} \quad (3)$$

で与えられ、また ΔZ_p が一定の条件のもとでは、

$$Q_a = Q_m \quad (Q_s = Q_e \text{ と等価}) \quad (4)$$

の流量設定条件のもとで分級分解能が最も高くなる。

ここで、 r_1 , r_2 はそれぞれ外側電極内径および内側円筒外径（いずれも半径）で、 L は入口スリット中心と出口スリット中心の間の軸方向距離、 V は印加電圧である。また、 Q_a から Q_e までの流量はすべて体積流量である。 Q_m 中の粒子数濃度を印加電圧 V の関数として観測すれば式 (2) より電気移動度の分布がわかり、さらに帯電量が何らかの方法でわかっているれば式 (1) より粒径分布が求まる。

PSL のような粒径がよくそろった粒子の場合、分級粒子の粒子数濃度は印加電圧の関数として幾つかのピークよりなり（以下の図 4 を参照）、おおよその粒径があらかじめわかっているれば、ピークごとの帯電量が容易に推定できる。従って、ピーク電圧を求めることにより PSL の粒径 D_p を絶対測定することができる。

通常、DMA は式 (4) の条件下で運転されることが多く、以下の実験でもこれに従う。この場合、式 (2) および (3) より電気移動度の中心と相対分解能 $\Delta Z_p/Z_p$ は以下になる。

$$Z_p = \frac{Q_s \ln(r_2/r_1)}{2\pi VL} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p} = \frac{2Q_a}{Q_s} \quad (6)$$

式 (5) から、Knutson-Whitby の理論が厳密に成立するならば、分級粒子の中心粒径はシースエア流量のみで決まり、エアロゾル流量には依存しないことになる。

3. 実験

3.1 実験装置

本研究で用いた実験装置の配置を図 2 に示す。噴霧乾燥タイプのエアロゾル発生器（日本合成ゴム（株）製 Aeromaster）により発生した PSL 浮遊空気を試料エアロゾルとし、これを DMA（TSI 社製 Model 3071）により分級した後、凝縮核式計数器²⁷⁾（TSI Model 3020）を用いて粒子数濃度を求める。試料 PSL としては、粒径の値づけに現在関心が持たれている $0.1 \mu\text{m}$ 前後のもの（表示値 $0.100 \mu\text{m}$ ；日本合成ゴム（株））

Fig. 2 Experimental setup for particle size measurement using a differential mobility analyzer

を用いた。

式 (2)～(4) から明らかなように分級特性は Q_a , Q_s , Q_m , Q_e の流量に依存しており、これらの流量設定の精度は非常に重要である。DMA の通常の使い方では、シースエアとしてコンプレッサ等から供給された空気を高性能のエアフィルタ等で粒子除去して用い、余剰空気はそのまま排気するという使い方がなされる²⁷⁾。この場合、 $Q_a \sim Q_e$ までの流量が設定目標値に収束するまで図 2 中の 4 つのバルブ V_a , V_s , V_e , V_m の内の 3 つ、通常は V_a , V_s , V_e を反復調節する。ところが、これらのバルブの内のどの一つの調節も DMA 内部の圧力変化を引き起こすため、 Q_a から Q_e までのすべての流量は相互依存する。そのため、これらの流量を各々目標値に正確に収束させるためには大きな労力と熟練を要し、しかも高い設定精度が得られない。

そこでここでは、ダイアフラムポンプを利用し、図 2 に示すように余剰空気をシースエアとして循環使用するようにした。シースエアは DMA の内部でのみ外気と接触する準閉回路を流れることになる。ポンプ通過時にシースエアが温度上昇し、体積流量が変化するのを避けるため、ポンプ後段に冷却部を設けて室温よりやや低温にまで冷却し、その後長い真ちゅう管を通過させることにより室温に戻す。さらにポンプの脈動の影響を避けるため容積は 20 L のバッファタンクをポンプ前後に設けた。またバルブ V_s を絞って使用する際、ポンプ出口側が高圧になり、ポンプ自体からの空気漏れが生じやすくなるため、図 2 に示すバイパス回路を設けて空気漏れを避けた。

以上の配置では分級分解能の点で有利な式 (4) の条件が必然的に満たされる。流体回路の内、バルブ V_e からポンプを経てバルブ V_s に至るシースエア供給部分が大気圧から隔離されているため、 V_s および V_e の調節は、DMA 内部での空気流れから生じる無視し得る圧力損失を除いて DMA の内部圧に影響を与えない。従って、流量 $Q_s (= Q_e)$ と $Q_a (= Q_m)$ の設定を、各々 V_s と V_a で独立に行うことができるようになった。この結果、流量の反復設定作業が不要になるとともに、設定精度を DMA 組込みの流量計の測定精度まで向上させることが可能と

Table 1 Factors to be investigated and their levels

Factor	Level 1	Level 2	Level 3
Q_s : Sheath air flow rate L/min	12	20	—
Q_a/Q_s : Flow rate ratio	1/40	1/20	1/10
C : Particle concentration (relative to level 3)	1/5	1/2	1
P : Pump pressure	low	medium	high

Fig. 3 Level settings for the flow rates Q_a and Q_s

なった。

3.2 粒径測定

実験で考慮した因子とその水準を表1に示す。エアロゾル流量 Q_a の効果を異なるシースエア流量 Q_s において評価するため、 Q_s として 12 L/min, 20 L/min の2水準を設定した。 Q_a の効果を調べるのに、 Q_a 単独ではなく流量比 Q_a/Q_s を因子とした。このようにすると、式(6)からわかるように異なる Q_s においても相対分解能の点で平等に Q_a の効果を調べることが可能となる。 Q_a についての実際の測定点は、図3に示すように 0.3 L/min から 2 L/min の範囲の6点となる。さらに様々な条件下での試験を行うため、 Q_a 同様に理論的に効果を持たないと予想される他の因子も実験に取り入れた。表1の下2つの因子がそれで、粒子数濃度 C はPSL懸濁液の希釈により、またポンプ圧力 P はバイパス回路に設けたバルブの開度を調節することにより、それぞれ水準を設定した。

これらの因子のすべての組合せにおいて測定すると実験の規模が極めて大きくなってしまったため、表2に示す直交配列表¹⁰⁾ L_{18} を用いて、18通りの組合せでの実験を行うことにした。表中の1から3までの数値は、上段に記した因子についての水準を表す。 L_{18} では、交互作用は第1列と2列間でのみ評価できる構造となっているため¹⁰⁾、重要度の高い Q_s と Q_a/Q_s を第1および第2列に割り付けた。

測定結果の例として、表2の測定順序1(直交表第9行)での結果を図4に示す。 Q_m に含まれるPSL粒子濃度を、印加電圧の関数として描いたものである。2400 V付近に見える主ピークはマイナス1価帯電のPSL粒子に相当し、これ以外にマイナス2価粒子、マイナス1および2価のダブレット(2個の粒子が凝着したもの)に相当するピークが見られる。

Kinney らはピーク電圧の値を求めるのに、スペクトル分布を度数分布とみなしたときの平均電圧で代用して

Table 2 Assignment of the factors to the L_{18} orthogonal array and the observed mean diameters

No.	Factors				Order of run	Observed mean diameter μm
	Q_s	Q_a/Q_s	C	P		
1	1	1	1	1	18	0.1105
2	1	1	2	2	6	0.1100
3	1	1	3	3	13	0.1097
4	1	2	1	1	7	0.1100
5	1	2	2	2	17	0.1098
6	1	2	3	3	10	0.1095
7	1	3	1	2	8	0.1099
8	1	3	2	3	14	0.1096
9	1	3	3	1	1	0.1092
10	2	1	1	3	4	0.1099
11	2	1	2	1	5	0.1099
12	2	1	3	2	2	0.1098
13	2	2	1	3	11	0.1096
14	2	2	2	1	3	0.1093
15	2	2	3	2	16	0.1098
16	2	3	1	2	15	0.1096
17	2	3	2	3	9	0.1097
18	2	3	3	1	12	0.1090

いる⁷⁾が、このようにすると、得られるピーク電圧が電圧設定値の選択に影響される危険性がある。ここでは、これを避けるため、ガウス分布への線形化あてはめ法¹¹⁾を適用した。測定順序2(直交表第12行)のデータに対しこのあてはめ法を適用して得られたGauss分布曲線を、図5に実線で示す。副次ピークの影響を避けるために主ピーク高さの半分以上の高さを持つスペクトル部分をあてはめの範囲とした。この範囲で測定データがよく再現されており、ピーク電圧の値を推定するのに適当な方法であることがわかる。

実験結果の信頼性をあげるため、以下のような配慮を行った。

- (1) 測定系の時間的ドリフトが結果に系統的誤差を与えないよう、18回の測定は表2の測定順序の欄に記したようにランダム化した。
- (2) PSL粒子発生器からの発生濃度に時間的ドリフトがあるとピーク電圧が見かけ上シフトする可能性が考えられるので、これを避けるためDMA印加電圧を、増加、減少、増加と方向を変えて往復設定した。復路では往路の設定値

Fig. 4 Particle number concentration of the mono-dispersed aerosol as a function of the DMA center rod voltage

Fig. 5 Least square fitting to a Gaussian distribution curve

Table 3 Analysis of variance of the observed mean diameters nm^2

Source	Sum of squares	d. f.	Variance	F
Q_s : Sheath air flow rate	0.155 12	1	0.155 12	2.69
Q_a/Q_s : Flow rate ratio	0.752 94	2	0.376 47	6.53*
$Q_s \times (Q_a/Q_s)$	0.001 11	2	0.000 55	—
C : Particle concentration	0.457 90	2	0.228 95	3.97
P : Pump pressure	0.236 19	2	0.118 10	2.05
Error	0.461 15	8	0.057 64	—
Total	2.064 42	17	—	—

d. f. : degrees of freedom

Fig. 6 Effects of the four factors on the observed mean particle diameter

のほぼ中間点に設定した。図5中の数字はこの電圧設定順序の例を示す。

- (3) DMA に組み込まれている質量流量計の表示値から、式(5)で必要な体積流量を求める際に、各測定の前後でシースエア温度、および大気圧を測定し、これらを用いて質量流量を体積流量に補正した。また、このためバルブ V_m を全開位置で運転し、DMA 内部圧と大気圧の差を補正において無視し得る程度 (150 Pa 以下) にまで下げた。

実験全体は延べ4日にわたり、PSL 懸濁液は3水準の濃度ごとに各々2日間分をあらかじめ準備して使用した。式(1)における Cunningham 補正係数 $C(D_p)$ として、本論文では Allen と Raabe の表式¹²⁾を用いた。この場合、式(1)は D_p について解析的に解けないため、反復法により数値的に解を求めた。式(5)中の装置定数 r_1, r_2, L として、DMA メーカーにより与えられている 1.874 cm, 3.916 cm, 44.44 cm をそれぞれ用いた。18回の各測定について以上の方法で求めた粒径値 D_p を表2の最右欄に示す。

4. 解析と検討

表2の18個の D_p に対して分散分析¹³⁾を行った。その結果を表3に示す。表中の F 値¹³⁾につけたアステリスクは、95%の信頼率で統計的に有意であることを示しており、流量比 Q_a/Q_s のみが有意であることがわかる。図6には各因子の水準ご

Fig. 7 The effects of the aerosol flow rate on the observed mean particle diameter

との D_p の平均値を示した。縦棒は95%信頼限界である。図より Q_a/Q_s が増加するに従い、見かけの粒径が減少していることがわかる。他の因子は統計的に有意でないものの、その内の粒子濃度は比較的大きな効果を持っており、濃度増加に従い見かけの粒径は減少している。その他の因子の効果は小さい。

図7は、2つの因子 Q_s と Q_a/Q_s の各水準組合せにおける粒径平均値を Q_a を横軸として整理したものである。データ点が Q_s の2つの値にかかわらず同一曲線によく乗ることから、

見かけの粒径は、分級分解能に比例する Q_a/Q_s ではなく、 Q_a 単独に依存している可能性が高い。ただし、図中縦棒で示した信頼限界の大きさからみて、断定的な結論を下すことは困難である。 Q_a が 0.3 L/min から 2 L/min に増加するに従い、見かけの粒径が 0.7% 程度減少していることがこの図よりわかる。

以上で明らかになったエアロゾル流量の効果を説明する理論は現在存在しない。Knutsen と Whitby の理論では、(1) 粒子の慣性およびブラウン運動の影響は無視できる、(2) 空気は軸対称の層流状態を保って流れ、非圧縮性とみなせる、(3) 粒子が運ぶ電荷による空間電荷および鏡像電荷の効果は無視できる、の 3 点が仮定されており、これらの仮定のどれかが現実には崩れているものと思われる。DMA の電極間距離と内部平均空気流速をそれぞれ代表長さおよび代表流速として求めたレイノルズ数はおよそ 200 前後であるため、DMA 内部での層流状態が保たれていることは疑いないが、シースエアと試料エアロゾルが合流するところに形成されるせん断層の近傍での粒子の拡散など、DMA 内部での粒子の拡散が上記現象の原因である可能性が考えられる。また、図 6 に多少うかがえる粒子濃度の効果は、上記仮定 (3) で無視されている空間電荷による粒子間の相互反発が何らかの寄与をしている可能性がある。

5. お わ り に

0.1 μm 領域の PSL 粒子について、DMA を利用した絶対測定法で得られる粒径値のエアロゾル流量依存性を実験的に評価した。これを行うため、統計的な実験計画と解析方法を利用するとともに、高精度流量設定が可能な流体回路系を新たに工夫した。その結果は以下のように整理される。

- (1) エアロゾル流量 Q_a が増加するに従い、見かけの粒径 D_p は減少する。この変化の方向は Kinney らが示唆している方向と一致する。
- (2) Q_a の 0.3 L/min から 2 L/min までの実験範囲での変化に対し、 D_p の変化は 0.7% 程度である。
- (3) D_p は分級分解能に比例する Q_a/Q_s ではなく、 Q_a 単独に依存する可能性が高い。ただし信頼限界幅が比較的広いため、確実ではない。
- (4) この現象は Knutsen-Whitby の理論が、わずかにではあるが破れていることを示す。

- (5) ここで用いた流体回路系は、流量設定精度が向上するだけでなく、設定作業が極めて簡単化されるため、DMA の一般的な使用においても有用と考えられる。

実験で見られた 0.7% の変動は、DMA の通常の利用では大きな妨げにならないと思われるが、標準粒子の値付けのように 1% 程度の高精度が要求される場合は無視し得ない大きさといえる。この変動はばらつきではなく系統的なものであることから、真の粒径値が 0.7% の範囲内に存在する保証はないことに注意する必要がある。従って DMA による粒径の絶対測定方法の確立のためには、この現象の原因説明が今後必要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) K. T. Whitby and K. Willeke: Single Particle Optical Counters - Principles and Field Use, in *Aerosol Measurement*, ed. by Lundgren et al., University Press of Florida, Gainesville, (1979) 145.
- 2) 高橋幹二: 応用エアロゾル工学, 養賢堂, (1982) 第 5 章.
- 3) 早川一也, 松本美韶編: クリーンルームの運転管理ハンドブック, NTS, (1987) 46.
- 4) R. G. Knollenberg: The Measurement of Latex Particle Sizes Using Scattering Ratios in the Rayleigh Scattering Size Range, *J. Aerosol Sci.*, 20, (1989) 331.
- 5) Y. Yamada, K. Miyamoto and A. Koizumi: Size Determination of Latex Particles by Electron Microscopy, *Aerosol Sci. Tech.*, 4, (1985) 227.
- 6) 向阪保雄, 奥山喜久夫, 島田一学, 大島賢太郎: ポリスチレン系ラテックス粒子の気中浮遊状態における準絶対的検定法, エアロゾル研究, 2 (1987) 200.
- 7) P. D. Kinney, D. Y. H. Pui, G. W. Mulholland and N. P. Bryner: Use of the Electrostatic Classification Method to Size 0.1 μm SRM Particles - A Feasibility Study, *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.*, 96, (1991) 147.
- 8) E. O. Knutsen and K. T. Whitby: Aerosol Classification by Electric Mobility - Apparatus, Theory, and Applications, *J. Aerosol Sci.*, 6, (1975) 443.
- 9) E. Cunningham: On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Medium, *Proc. R. Soc., A-83*, (1910) 357.
- 10) 田口玄一, 横山巽子: 実験計画法 (経営工学シリーズ 18), 日本規格協会, (1987) 12 章.
- 11) 榎原研正, 矢野一宏, 片桐拓朗: レーザ粒子計数器試験のための PSL 粒子発生法の性能評価, エアロゾル研究, 6 (1991) 248.
- 12) M. O. Allen and O. G. Raabe: Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus, *Aerosol Sci. Tech.*, 4, (1985) 269.
- 13) 近藤良夫, 舟阪一渡編: 技術者のための統計的方法, 共立出版, (1967) 第 3 章.