減圧場での DMA を用いた Ag ナノ粒子の粒径測定と分級特性[†]

空閑良壽^{1††}・古山義幸¹・安藤公二¹・奥山喜久夫²・武内一夫³

¹室蘭工業大学工学部 応用化学科, 050-8585 室蘭市水元町 27-1

²広島大学工学部 第三類化学工学講座, 739-8527 東広島市鏡山 1-4-1

³理化学研究所 レーザー反応工学研究室, 351-0198 和光市広沢 2-1

窒素気流中で大気圧場で発生させた Ag ナノ粒子を対象として, 分級部の短い新しいタイプのウィーン大学型の減圧用微分型静電分級器 (Low Pressure Differential Mobility Analyzer, LPDMA) を用いて, Ag ナノ粒子のその場サイズ測定および分級特性試験を 123~300 Torr の減圧場において系統的に行った. 160 Torr の減圧場で本 LPDMA で測定した体積平均径 $D_{V,DMA}$ は, Ag ナノ粒子の粒径 6~15 nm の範囲において, LPDMA 入口でサンプリングした粒子を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察して求めた体積平均径 $D_{V,TEM}$ よりも約 7% 程度大きいものの, 良い相関を示した.

また, 160 Torr の減圧場において本 LPDMA を用いて 6~25 nm の範囲で, シースガスとエアロゾルガス流量比を 5:1 で分級した際の設定径は, 分級後サンプリングして TEM 観察した粒子から求めた粒径よりも約 14% 程度大きいものの, 同様に良い相関を示した. その際, 分級前のサンプリング粒子の TEM 像から求めた粒径から算出した幾何標準偏差は 1.34~1.50 の範囲であるのに対して, 分級後のサンプリング粒子像から算出したそれは 1.08~1.17 の範囲であり, ブラウン拡散による分級のブロードニングを無視して LPDMA 流量比から算出した理論値 (1.093) とほぼ一致した. 以上の結果より, 123~300 Torr の減圧場における 6~25 nm のナノ粒子の粒径測定, 分級操作が, 本 LPDMA システムを用いて十分可能であることを実証した.

緒 言

二重円筒型の微分型静電分級器 (Differential Mobility Analyzer; DMA) は大気中のエアロゾル粒子の粒径分布測定器として, 1 ミクロンメートルから 10 ナノメートルオーダーの微粒子の測定に用いられてきた (Knuston and Whitby, 1975). しかし, 対象粒子径が小さくなるにつれて, 測定器内での粒子のブラウン拡散による解像度の低下, 沈着ロスによる測定感度の低下などの問題点があった (Kousaka *et al.*, 1985 a, b). 近年では, 微小粒子の沈着ロスを低減するために, 分級部を短くしたり, 流量を多くすることにより, 装置内滞留時間を短縮し, さらに装置内のシース流れを半径方向に乱れがないように整流部を工夫した DMA がウィーン大学で開発され (Winklmayr *et al.*, 1991), この新しいタイプの DMA がサブミクロンのみならずナノ粒子の測定器, 分級器として期待されている.

半導体, IC, LSI などの集積回路製造プロセスにおいては, そのプロセスの大多数が減圧の雰囲気で行われる. とくに気相化学反応 (CVD) における成膜装置内では, 操作条件によっては化学反応で発生した中間体分子が互いに凝集し, 分子の集合体であるクラスター, クラスターの集合体であるナノ粒子を経て, サブミクロン粒子に成長する. これらの粒子は成膜面に沈着し, 膜質の悪化, 歩留まりの低下, 成膜速度の減少を引き起こす. とりわけ, 配線間距離がサブミクロン以下となる次世代 ULSI 製造プロセスにおいては, 微粒子汚染はさらに深刻な問題となる (Adachi *et al.*, 1999). したがって, 減圧場における CVD 膜の生成と粒子発

生条件との関係を工学的に把握することが不可欠となり, 減圧場でのナノ粒子のサイズをその場測定することが重要な研究課題の一つとなっている. また, 光化学反応を用いたレーザー同位体分離プロセスの代表例である分子法ウラン濃縮においては減圧場で光反応が進行し, 目的の ²³⁵U を濃縮した生成物がナノメートルサイズの UF₆ 超微粒子として得られる (Kuga *et al.*, 1991, 1995; Takeuchi *et al.*, 1998). 我々は小型セルを用いた回分実験を行い, UF₆ ナノ粒子の成長が α 線イオン化により促進されることを, サンプリング粒子の透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) 観察により実証したが (Kuga *et al.*, 1996), その粒子成長過程の十分な把握には, 減圧場でのナノ粒子のサイズをその場観察することが不可欠である. この目的のために, 我々のグループでは, 減圧用微分型モビリティアナライザ (Low Pressure Differential Mobility Analyzer; LPDMA) を開発し (Seto *et al.*, 1997), 減圧場において, レーザー反応によるナノ粒子発生装置の装置特性および生成したナノ粒子のその場サイズ測定に関する実験的検討を行っている (Kuga *et al.*, 1999).

DMA を用いた分級の健全性を確認するために, DMA 分級設定値と分級後の粒子の顕微鏡観察結果との比較がいくつか報告されている. 我々が対象としている二重円筒型 DMA とはその構造が異なるが, 円盤型のラジアル DMA (Radial Differential Mobility Analyzer; RDMA) に関しては, シリコン粒子を 3~11 nm の範囲で分級し, TEM 観察結果との比較を行い, RDMA 分級設定値と TEM 観察値とはほぼ一致すること, 分級後の TEM 観察粒子の幾何標準偏差 σ_g が 1.2~1.3 となり, 分級前の値 1.4~1.6 より小さくなり, 分級が可能であることが報告されている (Camata *et al.*, 1996).

二重円筒型 DMA については, 分級部が数 10 cm と比較的長い従来型の DMA に関して, Ag 粒子および NaCl 粒子を対象とし

[†] 1999 年 12 月 27 日受理

化学工学会第 32 回秋季大会 (1999 年 9 月, 金沢) にて一部発表

^{††} kuga@mmm.muroran-it.ac.jp

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

て、DMA 設定径が 27.5~4.8 nm の範囲で DMA 設定径と分級後の TEM 観察結果との比較が行われており、粒径が小さくなるにつれて、DMA 設定径のほうが TEM 観察径よりも、10~45% 程度大きくなっていることが報告されている (Scheibel and Porstendorfer, 1983)。また、分級部が比較的短い TSI-short 型 DMA (分級部 11.6 cm) に関しては、Ag ナノ粒子を用いて 10 nm の設定値で分級したところ、TEM 観察径は 4.4~9.2 nm の範囲で分布しており、その平均径は約 6 nm であり、DMA 設定値ほうが約 70% 大きく、また TEM 観察より得た粒径分布が DMA の伝達関数の設定値から予測される値よりもより大きく広がってしまったことを報告している (Hummers *et al.*, 1996)。Deppert *et al.* (1996) は、GaAs 粒子を DMA で分級したところ、DMA 設定径 12.0 nm に対して、TEM 径は 8.0 nm となり、DMA 径のほうが約 50% 大きくなってしまったが、シースガスの窒素中に水素が含まれた混合ガスを用いたため、粒子の電気的移動度から DMA 径へのデータ変換が十分な精度で行えなかったことによると報告している。

上述の報告は、いずれも大気圧場での DMA の性能に関する研究である。また、その構造がラジアル型であったり、二重円筒型でも分級部が比較的長い従来型の DMA であり、本研究で対象としている分級部が短い (1~2 cm オーダー) ウィーン大学型の新しいタイプの DMA に関して、減圧場における LPDMA 測定結果と電子顕微鏡による粒径測定値の系統的検討、さらには LPDMA の分級特性の系統的検討は十分行われているとは言えない。そこで本研究では、窒素気流中大気圧下で発生させた Ag ナノ粒子を、我々のグループが開発した分級部が 1.8 cm と短い新しいタイプの DMA (Seto *et al.*, 1997) を用いて、123~300 Torr に減圧した雰囲気において粒径をその場測定する。その結果と、LPDMA 上流でサンプリングした粒子の TEM による観察結果との比較を行い、測定値の健全性について実験的に検討する。さらに、本 LPDMA の減圧場での分級特性を実験的に把握することを目的

として、LPDMA の分級後にサンプリングした粒子の系統的 TEM 観察を行う。

1. 実験装置及び方法

Fig. 1 に本実験で使用した実験装置システムの概略図を示す。二重円筒型石英ガラス管からなる Ag ナノ粒子発生部に設置した Ag のメッシュを電気炉で 870~940°C に加熱し、昇華後に冷却、凝縮させることにより、Ag ナノ粒子を発生させた。Ag ナノ粒子を N₂ ガスに同伴し、マスフローコントローラ (MFC, STEC-MK 3) を用いて質量流量を設定値 ($Q_a = 1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, 1 s/m) に制御し、 α 線源 ²⁴¹Am (82 μCi , 3.03 MBq) をセットした平衡荷電装置に導入する。Ag ナノ粒子は荷電器内で平衡荷電状態に達した後、LPDMA 分級部へ導入される。減圧場でのナノ粒子の平衡荷電状態に関する詳細は既報に述べられている (Seto *et al.*, 1997; Adachi *et al.*, 1999)。なお、Ag ナノ粒子を LPDMA 分級前に TEM 観察するためのサンプリングを行う際には、入口バルブを切り替えることにより、LPDMA 入口にセットした TEM 用静電捕集器に Ag ナノ粒子は導入される。マスフローコントローラ (STEC, SEC-500) で設定された流量 ($Q_{sh} = 8.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, 5 s/m) のシースガス (N₂) が LPDMA 上部から導入され、LPDMA 内の整流部を通過し、分級部へ流入する。

使用した LPDMA は電氣的に絶縁された二重円筒型のステンレス 306 製ハウジングからなり、内部円筒外半径 $R_1 = 2.5 \text{ cm}$ 、外部円筒内半径 $R_2 = 3.3 \text{ cm}$ 、分級部長さ 1.8 cm であり、その構造の詳細は既報で述べた (Seto *et al.*, 1997; Kuga *et al.*, 1999)。DMA 内分級部で N₂ ガスに同伴された Ag ナノ粒子 (荷電粒子) は LPDMA 軸方向にはシースガスの流速、 Q_{sh} で移動し、半径方向には、二重円筒内の電場により受ける静電気力と逆方向に働く流体抵抗力とがバランスするときの終末速度で移動する。その結果、軸方向にちょうど分級部長さ L だけ移動する時間と、半径方向に $\Delta R = R_2 - R_1$ だけ移動する時間が等しい粒子のみが次式の

Fig. 2 Effect of the pressure at LPDMA inlet on the size distribution of the silver particles produced in the electric furnace heated to 940°C

Fig. 3 Size distribution of silver particles formed at various temperatures. The pressure at the LPDMA inlet was fixed at 160 Torr

関係に従って、静電分級される (Knuston and Whitby, 1975).

$$D = \frac{2LC_c \cdot p \cdot e}{3\mu Q_{sh} \ln(R_2/R_1)} V \quad (1)$$

ここで、 V は二重円筒内筒への印加電圧[V]、 μ はガスの粘度[Pa s]、 p は粒子の荷電数、 C_c はカニンガムの補正係数であり、次式で与えられる。

$$C_c = 1 + Kn \left\{ 1.257 + 0.40 \exp \left(-\frac{1.10}{Kn} \right) \right\} \quad (2)$$

$$Kn = 2\lambda/D \quad (3)$$

ここで、 Kn はクヌーセン数であり、ガス分子の平均自由行程と粒径の比で与えられる。本測定レンジ (1~25 nm) では、平衡荷電状態で粒子が二重荷電する確率は、 10^{-3} 以下のオーダーであり、荷電数 p はすべて 1 とみなせる。この一定サイズに分級された粒子のみがファラデーカップエレクトロメーター (FCE, TSI-3068) に取込まれ、その電流値よりそれぞれのサイズに対応する粒子の濃度を算出した。LPDMA 入口圧力は静電容量型圧力計 (MKS-122 A) を用いて測定し、出口バルブを調節して 123~300 Torr の範囲で一定圧力に保った。なお、LPDMA 入口上流の平衡荷電器、LPDMA 内の圧力損失はそれぞれ 3 Torr 以下であり、LPDMA 入口圧力は、サンプルガス用マスフローコントローラー下流から、LPDMA 下流部までの圧力を代表していることを確認した。また、LPDMA 下流にも TEM 用静電捕集器をセットし、分級後粒子の TEM 用サンプリングも随時行った。

2. 実験結果と考察

2.1 LPDMA による粒径分布測定

Fig. 2 には電気炉での加熱温度 940°C で発生させた粒子を LPDMA 入口圧力 123, 160, 200, 300 Torr で測定した際の粒径分布を示した。図より、LPDMA 分級部における粒子の標準状態 (0°C, 1 気圧) 容積換算の個数濃度は圧力が増加するにつれて減少する傾向があることがわかる。ただし、粒径分布のピーク値はいずれの条件においても約 11 nm とほぼ一致しており、また分布の形

状も対数正規分布として表現でき、その広がりも同様であることがわかる。従って、本結果より、本実験範囲においては、LPDMA 内の圧力によらず、ほぼ同一な粒径測定が可能であることがわかる。

つぎに Ag 粒子発生部の電気炉温度を 870~940°C の範囲で変化させたときの粒径分布の測定結果の一例を Fig. 3 に示す。LPDMA 入口圧力は 160 Torr の場合である。LPDMA 分級部の粒子個数濃度は発生部温度の上昇につれて、増加し、粒径のピーク値も増大することがわかる。この結果は、発生部の温度上昇に伴い、昇華する Ag 分子の濃度が急激に高くなり、生成する Ag ナノ粒子の濃度も増加し、さらに成長する粒子径も大きくなったためと考えられる。ただし、核発生速度や粒子成長過程のメカニズムの詳細などは、発生した Ag 分子の初期濃度や発生 Ag ナノ粒子の濃度の実測を行っていないので、ここでは言及しない。

Fig. 4 には、発生させた Ag ナノ粒子を LPDMA 入口部で、静電捕集器により印加電圧 -1,200 V で捕集した際の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真の一例 (Fig. 4(a) 870°C で生成した粒子, Fig. 4(b) 920°C で生成した粒子) を示した。図より、いずれの場合も粒子はほぼ球形であり、多くの粒子が単一粒子として存在していることがわかる。ただし、一部には写真上で楕円形をしていたり (例えば図中の →①)、2 個の粒子が融合した、だるま形状をした粒子 (例えば図中の →②) も存在することがわかる。このような TEM 写真をスキャナーでパソコン上に取り込み、その Feret 径を測定した。その際、明かに融合体と見なせる粒子に関しては Feret 径の測定を行ったが、だるま状粒子や、2 個以上の一次粒子が凝集した凝集体粒子に関しては、サンプリング時間を長くするにつれてその割合が増加したため、気相中で既に凝集体として浮遊していたのか、あるいは TEM 用サンプリングメッシュ上で凝集したのかの明確な判別が不明であり、ここでは測定粒子の対象からは除外した。したがって、気相中で凝集粒子が存在していた場合には TEM 観察結果には、その粒径が反映されないことになり、気相中の粒子の電気的移動度を測定する LPDMA の値よりも、その程度

100 nm

(a) Silver particles formed at 870°C

100 nm

(b) Silver particles formed at 920°C

Fig. 4 Typical TEM images of silver particles (before classification by LPDMA)

(a) Formed at 870°C

(b) Formed at 920°C

Fig. 5 Comparison of size distribution of silver particles measured by LPDMA and by TEM. The symbols (○) and (△) show the data obtained by LPDMA and those by TEM observations, respectively

は明確ではないが、小さめの値を与えることになる。このことは後述する Fig. 5 に示す粒径分布の比較結果の傾向とも定性的には一致する。また、Fig. 4(a), (b) の比較から、温度の上昇につれて、明かにその粒子径が大きくなっていることが一見してわかり、Fig. 3 で示した LPDMA 測定結果の粒子径の温度依存性と同様の結果が得られていることがわかる。

各発生温度において LPDMA 入口でサンプリングした Ag ナ

ノ粒子の Fig. 4 に示したような TEM 写真から、それぞれについて粒子数 400~1000 個の粒子の Feret 径を測定した。その頻度分布の一例を Fig. 5(a) には電気炉温度 870°C で発生した粒子像から算出した結果を、Fig. 5(b) には電気炉温度 920°C で発生した粒子像から算出した結果を示した。図中には、その発生粒子の粒径を LPDMA で測定したときの頻度分布も示した。ここで、本 LPDMA での測定時には 4 nm より小さな粒径では、FCE の電流

Fig. 6 Relationship between $D_{V,DMA}$ and $D_{V,TEM}$. TEM particles were collected at the LPDMA inlet. The pressure at the inlet of LPDMA was controlled at 160 Torr

信号とバックグラウンドのノイズレベルとがほぼ同等となり判別できなくなること、また TEM 観察においては使用した TEM の分解能と写真撮影の限界から、2 nm 以下の領域での粒子の判別が困難となるため、図中にはこれらのデータは示されていない。図より、いずれの温度においても、両頻度分布のピーク値の粒径には若干の差異があり、LPDMA で測定した分布のほうが TEM 径よりもやや大きめにでているものの、両者の分布形状は類似していることがわかる。

つぎに、TEM 写真から求めた粒子の Feret 径より体積平均径 $D_{V,TEM}$ を算出し、LPDMA で測定した分布から算出した体積平均径 $D_{V,DMA}$ との関係をもとめて両対数プロットした結果を Fig. 6 に示した。図より $D_{V,DMA}$ の方が約 7% ほど大きい、両者には、両対数プロット上で傾き 1 の良好な相関関係があり、実験範囲内 (TEM 径 6~15 nm) で良い一致を得ていることがわかる。この若干の差異が単なる両者の測定誤差に由来するものであるのか、両測定法の本質的な差異によるものであるかについては、LPDMA 分級後にサンプリングした粒子の TEM 観察と LPDMA 分級設定値との関係について検討する必要があるため、次節では LPDMA 分級後実験の結果について述べる。

2.2 LPDMA の分級特性

電気炉温度 940°C で Ag ナノ粒子を発生させて、LPDMA を用いて設定分級径で粒子を分級した後、LPDMA 下流部でサンプリングした粒子を TEM 観察した写真の一例を Fig. 7 に示した。Fig. 7(a) には参考のために、同一条件で発生させた分級前の Ag ナノ粒子の TEM 像を示した。(b) は LPDMA 設定径 24.8 nm、(c) は LPDMA 設定径 16.5 nm、(d) は LPDMA 設定径 8.94 nm で分級した粒子の TEM 写真例である。図より、Fig. 7(a) に示した分級前の TEM 写真と比較すると、分級前は大粒子から小粒子まで広く分布しているのに対して、分級後はいずれの場合も、粒径が揃った単分散に近いほぼ球形の粒子であることがわかる。また、その粒子サイズは明らかに LPDMA 設定径が小さくなるにつれて、小さくなっている。また、分級後の粒子写真である Fig. 7(b)、(c) 中には一部、凝集している粒子群が見うけられる。このような凝集体が気相中で存在する場合にはその移動度は、明らかに孤立粒子のそれよりも小さいため、凝集体の状態で分級され

る可能性は小さく、またこの凝集体の一次粒子径が単粒子で孤立している粒子径とほぼ一致すること、さらに LPDMA 分級設定値ともほぼ一致することから、これらの粒子は、孤立した単粒子の状態で分級された後、サンプリング時間が長すぎたために、TEM サンプリングメッシュ上で粒子を捕集しすぎて重なり、結果的に凝集体状になったものと考えるのが妥当である。

この点に考慮して、TEM 写真より Feret 径を測定したヒストグラムを Fig. 8 に示した。Fig. 8(a) は Fig. 7(a) に示した分級前粒子の粒径のヒストグラムであり、(b)~(d) は Fig. 7(b)~(d) に対応するヒストグラムであり、LPDMA 入口圧力 160 Torr の条件で、それぞれ LPDMA 設定径が 24.8 nm、16.5 nm、8.9 nm で分級したサンプルの結果である。分級前は分布がブロードであるのに対し、分級後はいずれの場合もその分布が分級前と比較して、非常にシャープになっており、DMA により十分に分級できていることがわかる。また、分級後の粒子のヒストグラムのピーク値は、DMA 設定値と良く相関していることもわかる。

この TEM 観察結果に基づくヒストグラムから算出した体積平均径 $D_{V,TEM}$ と LPDMA 設定径 D_{DMA} との関係をもとめて両対数プロットした結果を Fig. 9 に示した。図より、LPDMA 設定径 D_{DMA} の方が TEM 観察径よりも約 14% 程度大きいものの、LPDMA 設定径 6~25 nm の範囲で、両者は傾き 1 のよい相関がある。分級部が比較的短い DMA を用いた大気圧下での分級に関する既往の報告 (Hummers *et al.*, 1996; Deppert *et al.*, 1996) では差異が 50% 以上と本研究での差異よりも大きいものの、DMA 径の方が大きいという傾向は定性的には同様である。また後述するように、本 LPDMA の分級特性も理論的に予測される特性をほぼ満たすことを考慮すると、14% の差異に関しては、LPDMA を用いた測定上、大きな問題ではないことがわかる。現段階では、厳密な原因は不明であるが、(1) 使用した TEM の測定誤差が 5~10% はあること、(2) DMA シースガス流量 Q_{sh} 、エアロゾルガス流量 Q_a に関する誤差、(3) 1 nm~10 nm 領域のカニングムの補正係数に由来する誤差などが考えられ、さらなる詳細な検討は今後の課題と考えている。

つぎに、TEM 像から測定した粒径分布の広がり、すなわち幾何標準偏差 σ_{gTEM} について考察する。Fig. 10 には分級後のサンプルの TEM 観察による粒径分布の測定値から算出した σ_{gTEM} と DMA 分級設定径との関係をもとめてプロットした結果を示した。分級前の TEM 観察による粒径分布の σ_{gTEM} は、粒子発生温度や、再現実験においてもややバラツキがあり、おおよそ、1.34~1.50 の範囲であったので、図中にはこのレンジを点線で示した。分級後の σ_{gTEM} の値は、1.08~1.17 の範囲でややバラツキがあるものの本実験範囲ではほぼ一定となり、分級前の値と比較すると十分に小さくなっていることがわかる。またこの結果は、構造が異なるが、Camata *et al.* (1996) が円盤型 RDMA で大気圧下で分級して得た σ_{gTEM} の値 1.2~1.3 よりも小さくなっている。以上の結果より、LPDMA により低圧場で、ナノサイズレンジで十分に分級が可能であることが実証された。なお、図中の $\sigma_g=1.093$ の直線は、DMA 内でのナノ粒子のブラウン拡散による沈着の影響を無視して、エアロゾル流量 Q_a とシースガス流量 Q_{sh} との比、 $Q_a/Q_{sh}=1/5$ に相当する二等辺三角形型の伝達関数を仮定したとき (Kousaka *et al.*, 1985 b) の DMA 分級による理論的な幾何標準偏差の値である。本実験の TEM 観察から得た幾何標準偏差の値はこの理論値よりもわずかに大きい程度 (1.08~1.17) であり、本実験で用いた LPDMA により、若干のブラウン拡散の影響があ

100 nm

(a) Before classification

100 nm

(b) The classification size by LPDMA was set at 24.8 nm

100 nm

(c) The classification size by LPDMA was set at 16.5 nm

100 nm

(d) The classification size by LPDMA was set at 8.94 nm

Fig. 7 Typical TEM images of silver particles formed at 940°C (before and after classification by LPDMA at 160 Torr)

ると考えられるものの、十分に理想的分級に近い性能をもった分級が行われていることがわかる。

結 言

123~300 Torr の減圧場において、LPDMA を用いた Ag ナノ粒子のその場サイズ測定および分級実験を行い、以下の結論を得た。

1) 160 Torr の減圧場で本 LPDMA で測定した粒径 $D_{V,DMA}$ は粒径 6~15 nm の範囲において、LPDMA 入口でサンプリングした

粒子の TEM 観察より得た粒径 $D_{V,TEM}$ よりも約 7% 程度大きいものの、良い相関を示した。

2) 160 Torr の減圧場において本 LPDMA を用いて分級した際の設定径は 6~25 nm の範囲で、分級後サンプリングして TEM 観察した粒子から求めた粒径よりも約 14% 程度大きいものの、同様に良い相関を示した。

3) LPDMA で分級したナノ粒子の TEM 像から求めた粒径から算出した幾何標準偏差は 1.08~1.17 の範囲であり、ブラウン拡散による分級のブロードニングを無視して LPDMA 流量比から

Fig. 8 Typical histograms of the particles before classification and the particles after classification by LPDMA at 160 Torr

算出した理論値 (1.093) とほぼ一致した。

4) 以上の結果より, 123~300 Torr の減圧場における 6~25 nm のナノ粒子の粒径測定, 分級操作が, 本 LPDMA システムを用いて十分可能であることを実証した。

[謝 辞] 本研究の一部は平成 10, 11 年度文部省科学研究費 (基盤研究 (C) 10680485) の補助を得て行なった。Ag ナノ粒子の TEM 観察に御協力いただいた室蘭工業大学川村悟氏, 実験遂行に御協力いただいた室蘭工業大学大平勇一氏, 湯口実氏, 木村孝君, 金一肇君, 横田正輝君, 斎藤友則君に感謝の意を表します。

Nomenclature

C_c = Cunningham correction factor	[-]
e = elementary electrical charge	[C]
D = particle diameter	[nm]
D_v = volumetric average diameter	[nm]
Kn = Knudsen number	[-]
L = length of classification zone in DMA	[m]
n = number of particles	[-]
n_T = total number of particles	[-]
p = number of electric charges	[-]
Q_a = flow rate of aerosol at 0°C and at atmospheric pressure	[m³/s]

Fig. 9 Relationship between the classification size by LPDMA, D_{DMA} and $D_{V,TEM}$. TEM particles were collected at the LPDMA outlet. The pressure at the inlet of LPDMA was controlled at 160 Torr

Fig. 10 Relationship between σ_{gTEM} of the particles classified by LPDMA and their classification size, D_{DMA} . In the figure, the region for the σ_{gTEM} values of the particles before the classification are also shown as dotted lines

Q_{sh} = flow rate of sheath gas at 0°C and at atmospheric pressure	[m³/s]
R_1 = inner radius of the DMA	[cm]
R_2 = outer radius of the DMA	[cm]
V = applied voltage	[V]
λ = mean free path of gas	[m]
μ = gas viscosity	[Pa s]
σ_g = geometric standard deviation of particle size distribution	[-]

Literature cited

- Adachi, M., O. Suto and T. Takahashi; "Charge Measurement of Nanometer-Sized Particles at Low Pressure," *J. Aerosol Res. Japan*, **13**, 94-102 (1998)
- Adachi, M., T. Fujimoto, K. Nakaso, T. O. Kim and K. Okuyama; "Control of Particle Generation in CVD Reactor by Ionization

- Source Vapor," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **25**, 878-883 (1999)
- Camata, R. P., H. A. Atwater, K. J. Vahala and R. C. Flagan; "Size Classification of Silicon Nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3162-3164 (1996)
- Deppert, K., J. O. Bovin, J. O. Malm and L. Samuelson; "A New Method to Fabricate Size-Selected Compound Semiconductor Nanocrystals: Aerotaxy," *J. Crystal Growth*, **169**, 13-19 (1996)
- Hummes, D., S. Neumann, F. Schmidt, M. Droboom, H. Fissan, K. Deppert, T. Junno, J. O. Malm and L. Samuelson; "Determination of the Size Distribution of Nanometer-Sized Particles," *J. Aerosol Sci.*, **27S**, 163-164 (1996)
- Knuston, E. O. and K. T. Whitby; "Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory, and Applications," *J. Aerosol Sci.*, **6**, 443-451 (1975)
- Kousaka, Y., K. Okuyama and M. Adachi; "Determination of Particle Size Distribution of Ultra-Fine Aerosols Using a Differential Mobility Analyzer," *Aerosol Sci. Technol.*, **4**, 209-225 (1985 a)
- Kousaka, Y., K. Okuyama, M. Adachi and T. Miura; "Effect of Brownian Diffusion on Electrical Classification of Ultrafine Aerosol Particles in Differential Mobility Analyzer," *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 401-407 (1985 b)
- Kuga, Y., S. Endoh, S. Satooka, Y. Okada, T. Tashiro and K. Takeuchi; "Collection of ^{235}U -Enriched UF_6 Particles and Direct Measurement of Separation Factor in Laser Isotope Separation of Uranium," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **28**, 870-872 (1991)
- Kuga, Y., B. J. Jurcik, S. Satooka and K. Takeuchi; "Improvement of Multi-jet Low Pressure Impactor for High Collection Efficiency of UF_6 in the Molecular Laser Isotope Separation of Uranium," *J. Nucl. Sci. Matter.*, **224**, 43-49 (1995)
- Kuga, Y., S. Isomura, K. Takeuchi and K. Okuyama; "Growth Enhancement of UF_6 Nano-Particles Assisted by α -ray Ionization," *Appl. Phys. A*, **62**, 373-379 (1996)
- Kuga, Y., M. Hirasawa, T. Seto, K. Okuyama and K. Takeuchi; "In situ Observation of UF_6 Nanoparticle Growth in a Low-Pressure Mixed-Flow Reactor," *Appl. Phys. A*, **68**, 75-80 (1999)
- Seto, T., T. Nakamoto, K. Okuyama, M. Adachi, Y. Kuga and K. Takeuchi; "Size Distribution Measurement of Nanometer-sized Aerosol Particles Using DMA under Low-Pressure Conditions," *J. Aerosol Sci.*, **28**, 193-206 (1997)
- Scheibel, H. G. and J. Porstendorfer; "Generation of Monodisperse Ag - and NaCl- Aerosols with Particle Diameters between 2 and 300 nm," *J. Aerosol Sci.*, **14**, 113-126 (1983)
- Takeuchi, K., Y. Kuga, S. Satooka, and K. Okuyama; "Growth of UF_6 Nanoparticles Formed by Laser Photolysis in a Supersonic Nozzle," *J. Aerosol Sci.*, **29**, 1027-1033 (1998)
- Winklmayr, W., G. P. Reischl, A. O. Linder and A. Berner; "A New Electromobility Spectrometer for the Measurement of Aerosol Size Distribution in the Size Range from 1 to 1,000 nm," *J. Aerosol Sci.*, **22**, 289-296 (1991)

Nanometer-Sized Silver Particle Measurements by Low Pressure Differential Mobility Analyzer and its Classification Performance

YOSHIKAZU KUGA¹, YOSHIYUKI FURUYAMA¹, KOJI ANDO¹,
KIKUO OKUYAMA² and KAZUO TAKEUCHI³

¹*Department of Applied Chemistry, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585*

²*Department of Chemical Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8527*

³*The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Wako 351-0198*

Key words: differential mobility analyzer (DMA), low pressure, TEM, nm-sized particles, classification.

Size distribution measurements and classification performance tests under low pressure conditions ranging from 123 to 300 Torr were systematically carried out for nano-meter sized silver particles formed in a nitrogen gas flow at atmospheric pressure using a new type of differential mobility analyzer (LPDMA) based on the Vienna-type design concept which has a short classification zone. Although the values of the volumetric average diameter, $D_{V,DMA}$, are approximately 7% larger than those of the volumetric average diameter, $D_{V,TEM}$, obtained from the transmission electron microscope (TEM) observation results of the silver particles collected at the LPDMA inlet, both the DMA and TEM size measurements are found to have good correlation in the range from 6 to 15 nm. When the ratio of the sheath gas flow rate and aerosol gas flow rate is set at 5:1, the theoretical sizes calculated from the classification voltage applied to the LPDMA at 160 Torr are also found to be in good correlation with those of $D_{V,TEM}$ obtained from the TEM observation results of the silver particles collected after the classification by the LPDMA in the range from 6 to 25 nm, although the theoretical sizes set by the LPDMA are approximately 14% larger than those of $D_{V,TEM}$ measured from the TEM observation results after the classification by the LPDMA.

The geometric standard deviations of the size distributions obtained from the TEM images after classification range from 1.08 to 1.17, and they are approximately equal to the theoretical value (1.093) of the particles classified by the LPDMA, which is derived from the assumption that the broadening effects by Brownian diffusion are ignored, whereas the geometric standard deviations of the size distributions obtained from the TEM images before the classification range from 1.34 to 1.50 and are greater than those after classification. Thus, we experimentally demonstrate the validity of our LPDMA system in size measurements and classification of the nm-sized particles under low pressure conditions.