レーザ回折・散乱法における青紫色レーザの応用

Application of Violet Laser to Laser Diffraction and Scattering Method

木下 健

Takeshi Kinoshita

Received 21 September 2001 ; Accepted 9 January 2002

Development of a new laser diffraction particle size distribution analyzer is discussed. One new feature is the laser source and the other is the light detection system. The laser employed is a short wave length violet laser, which improves the measuring ability down to ultra-fine particle region. The detection system adopting wide bore lens increases the measuring accuracy in fine particle range. The combination of the violet laser and the detection system makes the measuring range of the laser diffraction particle size analyzer wider.

Keywords : Particle size distribution, Particle size measurement, Laser diffraction method, Violet laser

1. 緒 言

レーザ回折・散乱法を原理とする粒子径分布測定装置において、測定下限粒子径を決定する主たる要因の一つとして、使用レーザ光源の波長がある。より微細な粒子を測定しようとすれば、より短波長の光源を採用する方が有利となる。従来のレーザ回折・散乱法を原理とする粒子径分布測定装置では、光源として、波長 630nm~780nm の赤色レーザが採用されていたため、測定下限粒子径は 0.02~0.1 μm であった。測定装置メーカーや機種により測定下限に差が生ずるのは、散乱光をどの程度の角度まで測定しているか、といったことによる。

著者らは、0.1 μm より小さい超微粒子領域での粒子径検出性能向上を目指し、光源として 405nm という短波長半導体レーザを、さらに前方から後方まで広角度で散乱光を検出できる検出システムを検討してきた。その結果、これら新機軸を採用することにより、超微粒子領域の測定性能を従来装置に比べ大幅に向上させることができた。

本報では、赤色レーザ光源を採用した従来方式と青

紫色レーザ光源を採用した新方式との光学系の違いを述べると共に、それぞれの方式で測定される散乱光強度分布パターンの違いをシミュレーション、および実試料の測定結果によって明確にし、微粒子領域での測定における青紫色レーザ光源の優位性を示したい。

2. 理論的背景と装置構造

レーザ回折・散乱法の基礎理論である Mie の散乱理論においては、単一粒子に光を照射した場合の散乱光強度分布は、Eq. (1) によって定義される粒子径パラメータ α によって決定される^{1, 2)}。

$$\alpha = \frac{\pi D}{\lambda} \quad (1)$$

ここに、 D は粒子径（直径）、 λ は光の波長、 π は円周率である。Eq. (1) によれば、ある粒子径と波長の組み合わせに対して、例えば粒子径と波長が共に 2 分の 1 になった場合を考えると、その前後で散乱光強度分布はまったく変化しないことがわかる。

Fig. 1 は波長 405nm の青紫色レーザ光と波長 680 nm の赤色レーザ光を、粒子径 1.0 μm から 0.1 μm の単独粒子に照射したときの散乱光強度分布を Mie の散乱理論式^{1, 2)} によって計算した結果である。それぞれの図の中心に粒子が置かれており、左方から横軸に沿ってレーザ光が照射されている。中心（粒子位置）からそれぞれのパターンの縁までの距離が、その方向

第 38 回粉体に関する討論会（2000 年 10 月、富山）にて発表

（株）島津製作所

〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町 1）TEL 075-823-1094

Shimadzu Corporation

（1, Nishinokyo-kuwabaracho, Nakagyo-ku, Kyoto 604-8511）

Fig. 1 The scattered light intensity distribution of violet laser and red laser by small particle

Fig. 2 Optical system of present instrument

での散乱光強度を示している。

二つの光源波長の比は $405\text{nm}/680\text{nm} \approx 0.6$ であり、約 1 対 2 と見れば、例えば青紫色レーザー光による $0.1\mu\text{m}$ のパターンと赤色レーザー光の $0.2\mu\text{m}$ のパターンは非常に似通ったものになるはずである。実際、Fig. 1 の計算結果はそれを表している。レーザー回折・散乱法はこのパターンの違いによって粒子径を識別する方法であるので、粒子が微細になっていき、粒子径の違いによる散乱光強度パターンの違いが無くなる粒子径領域 (Rayleigh 散乱領域) になると、そこが原理上の測定下限ということになる。したがって、微粒子側での散乱強度パターンの差が出やすい波長の短い光を使用すれば、原理上は微粒子側の測定下限を伸ばすことができる。

Fig. 2 には赤色レーザー光源を使用した従来の装置の光学系を、**Fig. 3** には青紫色レーザー光源を使用した新しい装置の光学系を示す。

著者らの新しい装置では、青紫色レーザー光源の採用

Fig. 3 Optical system of new instrument

Fig. 4 Wing sensor

Fig. 5 The light intensity distribution by present instrument

Fig. 6 The light intensity distribution by new instrument

に加えて、従来と同じ形状、同じ寸法の変形同心円センサを使用しつつも、より広角度の散乱光まで捉えることができるように大口径レンズを使用することにした。この方法により、微粒子領域の測定精度向上が可能となった。**Fig. 4** は、変形同心円センサをレーザー光

Table 1 The samples used for experiment

Name of samples	particle size	CV	Distributor
Spherical polystyrene latex	34nm	n/a	Duke scientific co. ltd.
	50nm	13.4 %	
	300nm	1.4 %	
	802nm	1.2 %	
	2.013 μ m	1.1 %	
Spherical silica particle	19-30nm	—	Catalysts & chemical ind. co., ltd.
	35-55nm	—	
	70-90nm	—	

照射方向から見た図である。扇形と短冊型の白い部分は絶縁部、黒い部分が感知部である。

Fig. 5 および **Fig. 6** は、公称値 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 μ m のラテックス標準球を、赤色レーザ（波長 680 nm）を採用した従来装置と、青紫色レーザ（波長 405nm）を採用した新型装置で測定したとき的前方散乱光強度分布である。

Fig. 5, **Fig. 6** の縦軸は光強度、横軸は **Fig. 4** のセンサの扇形感知部の中心から短冊状の外側へ向かって与えた番号を示してある。すなわち、横軸を右に行くほど高角度での散乱光ということになる。また、**Fig. 1** に示した散乱光強度分布は点強度の分布であったが、**Fig. 5** および **Fig. 6** の強度分布は、それを各センサ素子の面上で積分したものになるため、**Fig. 1** の分布とは異なったものになっている。さらに、光強度分布のピーク（極大点）位置が図上で右（高角度）に行くほど、粒子径は小さいということになる。**Fig. 5** および **Fig. 6** からわかるように、赤色レーザを採用した従来装置では、1.0 μ m のパターンに極大点が存在しているが、0.5 μ m のパターンには存在していない。言い換えると、変形同心円センサの 65 番目の素子上、または、それよりも外側に極大点があるということになる。これに対し、青紫色レーザを採用した新型装置では 0.5 μ m のパターンにも極大点が存在している。青紫色レーザの波長が赤色レーザの 6 割程度に短いことに加えて、受光部で捉えられる角度範囲が広がったことにより、前方散乱光センサ（変形同心円センサ）だけでカバーする測定範囲が微粒子側に大きく広がっていることがわかる。

3. 実験方法

青紫色レーザを使用した新しい装置の測定下限値と微粒子領域での分解能を、いくつかの試料を測定する

Fig. 7 Particle size distribution of polystyrene latex measured by SALD-2100 and SALD-7000

ことにより検討した。

本研究においては、青紫色レーザ光源を含めた新型光学系を採用した実験用測定装置として、(株)島津製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置 SALD-7000 を用いた。また、比較対象用の赤色レーザ光源を採用した従来装置として、同社 SALD-2100 を用いた。

実験用の試料を **Table 1** に示す。

4. 実験結果と考察

4.1 ラテックス標準球 2 種

公称値 34nm と 50nm のポリスチレンラテックス標準球を、SALD-7000 と SALD-2100 で測定した。その結果を **Fig. 7** に示す。

SALD-2100 では、この 2 種の粒子は共に、90nm から 100nm の中心径の粒子として計測されており、公称値から大きくずれると共に 2 試料間の差も小さい。これに対し SALD-7000 では、その中心粒子径は公称値に近く、かつ、2 試料の識別も十分できている。

ところで、ここに使用したポリスチレンラテックス標準球は、ほぼ完全な単分散粒子といってよいもの

Fig. 8 Particle size distribution of spherical silica particles measured by SALD-7000

で、本報における測定結果にあるような粒子径分布を持つものではない。しかしながら、明確な粒子径分布、もしくは粒子径を持った試料がなかなか準備しづらいという現状から、粒子径分布測定装置の性能確認という目的に比較的良好に使用される。本報で示したような分布を持つ測定結果は厳密な意味では誤りということになるが、レーザ回折・散乱法という測定法の原理的な限界を踏まえた上で、粒子径の識別能力を確認するという目的には、十分に使用可能な試料であり、その測定結果にも一定の意味はある。

4. 2 球状シリカ微粒子3種

公称値 20-30nm, 35-55nm, 70-90nm の球状シリカ微粒子を SALD-7000 で測定した。その結果を Fig. 8 に示す。

70-90nm と 35-55nm の試料が公称値にかなり近いのに対し、20-30nm の試料の測定結果はやや大きめにシフトしている。この測定結果から、この装置の中心径の測定下限値が 30nm 強のところにあることが実験結果からわかる。

Fig. 9 は、Fig. 8 の粒子径分布の生データとも言うべき光強度分布である。比較を容易にするため最大強度（いずれの試料も 90 度方向の散乱光）で規格化している。三つの試料の光強度分布、主として散乱角度で 60 度以下の領域（センサ素子番号では 65 番以下の領域）には明らかに違いが見られ、試料間の差異をよく検出していることがわかる。この結果から、20-30nm, 35-55nm, 70-90nm の 3 種の試料は、光強度分布のレベルで識別がなされており、単に数学的な処理の結果として粒子径分布の差が出てきているのではないことがわかる。

4. 2 項のポリスチレンラテックス標準球と合わせて考えると、SALD-2100 の中心径としての測定下限値は 90nm 前後にあり、SALD-7000 の測定下限値は 30nm 強のところにあることがわかる。SALD-7000 のレーザ光源波長は SALD-2100 の約 6 割程度

Fig. 9 Normalized light intensity distribution of spherical silica particles measured by SALD-7000

Fig. 10 Particle size distribution of tri-modal polystyrene latex measured by SALD-7000

であるので、単純に波長の比で考えると測定下限値も 6 割程度に下がることになる。上記の二つの実験結果によれば、中心径で見た場合の測定下限は 2 分の 1 以下となっており、波長の比から期待される以上の効果が現れていることがわかる。この結果は、主には波長が短くなったことによる散乱パターンの変化と、検出系の変更による測定散乱角度範囲の拡大という二つの変更によるものである。さらに、短波長レーザを採用したことは、Mie 理論から予測されるとおり、同一の粒子径に対する散乱強度をより強くするという副次的効果も生むため、結果として散乱強度分布測定における S/N 比も向上している。このようなことが総合的に作用した結果として、測定下限値を従来の 2 分の 1 以下に引き下げることになったと考える。

測定下限の引き下げには直接影響を与えないため、ここまでは特に触れなかったが、光学系の基本構成が変化しているため、光強度分布-粒子径分布変換プログラムも、当然のことながらそれにあわせて変更されている。

4. 3 ラテックス標準球（多峰性分布）

公称値 0.3μm, 0.8μm, 2.0μm の 3 種のラテックス標準球混合物を SALD-7000 で測定した。結果

を Fig. 10 に示す。多峰性分布が明確に検出されており、サブミクロン域において高分解能測定が実現されていることがわかる。

5. 結 言

レーザ回折・散乱法を原理とする粒子径分布測定装置においては、従来、赤色レーザ光源が用いられていたが、より波長の短い青紫色レーザを光源とし、その性能を検討した。さらに、光源の変更に加えて、大口径の集光レンズを採用することで、前方散乱光測定用

変形同心円センサで捕捉する散乱角範囲を、約60度まで拡大し、粒子径分布を実際に測定した。その結果、

1) 数10nm領域で粒子の識別能力の向上。

2) 数100nmの領域での分解能の向上。

が見られ、微粒子領域におけるレーザ回折・散乱法の測定能力向上に青紫色レーザの有効であることが確認できた。また、青紫色レーザの有効性を生かすため、検出レンズの大口径化も有効である。

Nomenclature

D : particle diameter	(μm)	λ : wave length	(μm)
α : size parameter	($-$)		

References

1) Born, M. and E. Wolf : "Principle of optics III", Tokaigaigaku-shuppankai, p. 947 (1975)

2) Bohren, G. and D. Huffman : "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley & Sons, pp. 82-129 (1983)