シングルナノ粒子の粒径測定のための光子相関装置の開発

Development of Photon Correlation Spectroscopy Instrument for Size Analysis of Nanometer-Sized Particles of below 10nm

山口 哲司^a, 阿妻 靖史^b, 奥山 喜久夫^c

Tetsuji Yamaguchi, Yasushi Azuma, Kikuo Okuyama

Received 23 June 2004 ; Accepted 3 September 2004

A photon correlation spectroscopy (PCS) instrument for the size measurement of nanometer-sized particles below 10nm in diameter has been developed. This instrument incorporates a correlator that utilizes a novel digital signal processing technique. The correlator uses a rapid, multi-bit, photon counting technique with correlation channels of equal time intervals. The instrument is able to measure accurate size distributions of nanometer-sized particles. The accuracy in size measurement is confirmed by using the standard particles of polystyrene latexes, gold, and silica. Almost all of the measured size distributions agreed with the values determined by image analysis using an electron microscope. Rapid measurement with PCS technique may provide a distinct advantage over other measurement techniques for nanometer-sized particles of below 10nm.

Keywords : Photon correlation spectroscopy, Nanometer-sized particles, Size distribution, Correlator, Digital signal processing, In-situ measurement

1. 緒 言

近年、次世代のエレクトロニクス、バイオテクノロジー、新エネルギーや新素材の分野で、ナノ粒子の合成と機能化技術の研究が盛んにおこなわれている¹⁾。特に、大きさが100ナノメートル以下のナノ粒子材料は、量子効果などにより、バルク材料と違った性質を持つことが知られている。粉体工学の分野では、合成されたナノ粒子のサイズや分布の測定は、通常、電子顕微鏡による画像解析評価でおこなわれてきた²⁾。この方法はあくまで乾燥処理後の結果であり、実際は、

液中に分散している粒子を in-situ 測定できる有力な手段の開発が望まれている。この課題を解決する一つのアプローチとして、短時間に簡便に測定が可能な光子相関法 (Photon Correlation Spectroscopy, 以下、PCS と言う)^{3,4)}の原理に基づく粒子計測法があるが、10nm 以下の1桁ナノ粒子 (以下、シングルサイズナノ粒子と言う)の範囲までの平均径と分布幅の測定精度についての報告はない。本論文では、測定場の情報欠落のない高速マルチビットコリレータを用い、シングルサイズナノ粒子の動きを高速サンプリングで正確に捕え、高速演算処理での瞬時測定が可能となる光子相関装置を開発した。この計測装置の有効性を、金、シリカ、ポリスチレンラテックスのナノ粒子を計測することで検討し有用性が明らかとなったので、その結果を報告する。

2. PCS の原理と相関装置の開発

山口は、以前に報告したように⁵⁾、動的光散乱理論 (Dynamic Light Scattering Theory) の中の周波数解析法 (アナログ法) に基づく装置を開発し、さまざまな種類のナノ粒子の測定を行い、装置の性能評価を

^a 株式会社堀場製作所

(〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2) TEL 075-313-8121
HORIBA, Ltd.

(2 Miyano Higashi, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510)

^b 財団法人化学技術戦略推進機構

(〒739-8530 東広島市鏡山1-3-1) TEL 0824-24-5547

Japan Chemical Innovation Institute

(1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8530)

^c 広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

(〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1) TEL 0824-24-7716

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University

(1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527)

検討した。この装置は、光を波として捕えるため、散乱光強度の強い、すなわち、大きな粒子のサンプルに対して有効な粒径計測手段として設計されている。しかし、ナノ粒子の場合は、光は光子としてしか得られないために、同一理論の中の PCS に基づいた装置設計が必要になる。PCS の原理は、成書に詳述されており良く知られているので、詳細はここでは省略する。

PCS では、ある時刻 t における粒子からの散乱光子数 $n(t)$ と、時間 τ 後の散乱光子数 $n(t+\tau)$ との自己相関関数をとる。実際には、測定場には種々の粒子が存在するので、統計的に集合平均をとると、自己相関関数は次式のように与えられる。

$$G_2(\tau) = \langle n(t) \cdot n(t+\tau) \rangle / \langle n(t) \rangle^2 \quad (1)$$

$$G_2(\tau) = 1 + |G_1(\tau)|^2 \quad (2)$$

$$G_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (3)$$

$$\Gamma = q^2 D \quad (4)$$

$$q = 4\pi n_0 / \lambda_0 \cdot \sin(\theta/2) \quad (5)$$

$$D = kT / (3\pi\eta_0 d) \quad (6)$$

ここで、Eq. (1) より、二次の自己相関関数 $G_2(\tau)$ が観測され、一次の自己相関関数 $G_1(\tau)$ は、Eq. (2) の関係で表せる。一般的に $G_1(\tau)$ は、Eq. (3) のような特性減衰時間 Γ を指数とする指数関数となるので、これを測定結果から求めると、Eq. (4) と Eq. (5) の散乱ベクトル q を用いて、粒子のブラウン拡散数 D が算出でき、Eq. (6) の Stokes-Einstein 式からナノ粒子の粒径 d が算出できる。

自己相関関数からナノ粒子の粒径分布を求める演算手法は、平均径と分散を簡単に求めることができるキュムラント法⁶⁾や、分布形状にあらかじめ情報がない場合には非線形最小自乗法の繰り返し演算を用いたヒストグラム法⁷⁾が使われる。本研究では、ブラウン運動しているナノ粒子の粒径計測を目的としているので、高速で動作し、高精度・高分解能のコリレータを製作することとした。従来のコリレータは、受光量が任意に決めた閾値を超えるか否かで、1 か 0 を出力し、コリレータにおける乗算をなくして回路の簡易化と高速化を図ったシングルクリップ方式⁸⁾や、サンプリングレートを順次長くして、少ないチャンネル数で観測時間のダイナミックレンジを拡大する指数サンプリング方式⁹⁾やマルチタウサンプリング方式¹⁰⁾等の種々の方式が考案されて実用化されている。しかし、これらの方式に対しては、それぞれ情報量の欠落やベースラインが不安定となる問題等が指摘されてい

Fig. 1 Schematic diagram of the photon correlation spectroscopy system

る¹¹⁾。本研究では、最近の半導体技術やデジタル信号処理技術の進展で、これまで実用化に至っていなかった、全チャンネルで同一のサンプリングレートを持ち、マルチビットで測定場の情報欠落が無く、Eq. (2) を原理どおりに実行するコリレータを開発した¹²⁾。本コリレータを使うことにより、シングルサイズナノ粒子についても、ブラウン運動の動きを高速サンプリングで正確に捕え、高速演算処理による瞬時測定が可能となった。

3. ナノ粒子のサイズ計測

光子相関装置の性能を評価するために、Fig. 1 に示す 90° 散乱観測 PCS 用の実験光学系を製作した。また、装置の性能評価のためのシングルサイズナノ粒子の標準粒子が市販されていないことから、市販のトレーサビリティのとれたポリスリレンラテックス粒子（以下、PSL 粒子と言う）を用いて、測定可能な粒径、濃度、精度、及び分散状態を把握することを目的として実験をおこなった。

3.1 試験試料の調整

使用したナノ粒子の試料は、ポリスチレンラテックス (PSL) 粒子、シリカ粒子、金粒子の 3 種類である。PSL 粒子としては、Table 1 に示す Duke 社製の PSL 粒子 (3020A, 3030A, 3040A, 3070A, 3100A, 3200A, 3400A, 3800A, 4010A 各 1wt %) を用いた。分散希釈液は、リン酸二水素ナトリウム 0.25 % 水溶液 (pH4.7) を、超純水を用いて作製後、フィル

Table 1 Results of the particle sizing of the standard PSL

PSL Catalog No.	3020A	3030A	3040A	3070A	3100A	3200A	3400A	3800A	4010A
Nominal Mean Diameter (nm)	21.0	32.0	41.0	73.0	102.0	204.0	404.0	804.0	1020.0
Measured Mean Diameter (nm)	20.6	31.8	40.4	71.4	101.2	198.4	398.2	818.4	1023.0
Relative error (%)	-2.1	-0.5	-1.5	-2.2	-0.8	-2.8	-1.4	1.8	-0.3
Repeatability (%)	0.3	0.5	0.9	0.5	1.0	0.7	0.8	2.5	2.4

タ (Whatman 社製 Anotop™, 孔径 0.02 μm) でろ過して使用した。超純水は、超純水装置 (ヤマト科学社製 WE21) にて得た超純水 (pH6.0, 比抵抗値 26.3 MΩ・cm) を使用した。シリカ粒子はイソプロピルアルコール (IPA) 分散のもの、金粒子は水分散のものを使用した。pH メータは、堀場製作所製 TWINpH (BU-212) を使用した。シリカおよび金のナノ粒子は、NEDO の「ナノ粒子の合成と機能化技術」プロジェクトで製造されたものを使用した。

3. 2 実験装置

Fig. 1 のように、実験装置は、液体分散媒中に分散した微小粒子にレーザを照射する「照射部」、粒子からのごく微弱な散乱光を検出するための「受光部」、試料を望ましい状態で設置するための「セルユニット部」、さらに、自己相関関数の演算を行う「演算処理部」から構成されている。特に特徴となる点のみを以下に説明する。

3. 2. 1 照射部

レーザ光源は、CW 発振、波長 532nm、発振出力強度変更可能 (最大 2W) な高出力レーザ (Coherent 社製 Compass Verdi2) を使用した。集光光学系は、散乱光の揺らぎが平均化されないように観測体積を小さくするため、100 μm 径でセル中心部に集光するように設計した。

3. 2. 2 セルユニット部

セルは、セル壁面での迷光を検出しにくくするために、観測スポットに対して十分大きい φ20mm 径の丸セルを使用した。セルは液浸チャンバに浸す構造とした。また、チャンバ内壁から反射した迷光を検出器へ導かないために、内壁はバッフル構造とした。

3. 2. 3 受光部

受光部は、75 μm 径の散乱体積で、90° 散乱光だけを検出器で検出した。検出器は、冷却機能付光電子増倍管 (浜松ホトニクス製 H7421) を使用した。

3. 2. 4 カウンタ

検出器で検出した光電子信号は、アンプで増幅し、ディスクリミネータでノイズカットした後、高速デジ

タル回路の標準信号である TTL パルス信号に変換した。このパルス信号は、データサンプリング時にデッドタイム (基板回路上の各制御信号の伝達の遅れによるカウンタの不感時間) を完全になくすため、8 ビットクワッドカウンタ¹³⁾でカウントした。サンプリングレートは、最高速 10ns から 160 μs まで約 2 倍ずつ段階的に設定可能とした。

3. 2. 5 コリレータ

コリレータは、サンプリングレートが全チャンネルで一定の 128 チャンネルのレジスタから構成した。各チャンネルのレジスタ内の計数値は最新の観測計数値と乗算器 (Multiplier) で掛け合わされ、その結果と累算器 (Accumulator) 内の累積値を加算器 (Adder) で加算し、その結果をストレージメモリ (Storage Memory) に保存した。この演算フローは、常にサンプリングタイム内に演算を完了する必要があるため、回路内で演算を高速化するために FPGA (Field Programable Gate Array) による基板内でのデジタル処理をおこなった。これにより、最速サンプリングレートが 10ns で、チャンネル数が 128ch、最大カウント数が 8 ビットの高速マルチビット実時間処理を実現した。

4. 粒子径の計測結果と比較

4. 1 測定精度の確認

Table 1 に PSL 粒子の測定結果を示した。サンプルは 10ppm に希釈して 293.16K にて測定をおこなった。使用したサンプルの公称算術平均径 (Nominal Mean Diameter) と測定算術平均径 (Measured Mean Diameter) と相対誤差 (Relative Error) を示した。結果としての測定算術平均径は、5 回連続測定時の平均値を示した。誤差は、測定算術平均径と公称算術平均径との相対誤差で表示した。PSL サンプルの公称値は、3020A / 3030A / 3040A については、PCS により求められた値であり、それ以外のサンプルは、顕微鏡観察法によって求められた値である。結果として、20nm から 1000nm までの全サンプルに関して ±3 % の相対誤差で測定することが可能であ

Table 2 Effect of the solvent conditions for the standard PSL

PSL Catalog No.	3020A	3030A	3040A	3050A	3070A	3100A
Nominal Mean Diameter (nm)	21.0	32.0	41.0	50.0	73.0	102.0
Measured Mean Diameter in acid solvent (nm)	20.6	31.8	40.4	50.6	71.4	101.2
Measured Mean Diameter in ultra pure water (nm)	22.8	34.2	46.0	57.8	74.0	108.4
Results of Duke et al. ¹⁵⁾ in ultra pure water (nm)				57.0		112.0

Fig. 2 Influence of the concentration of 20nm PSL

った。平均径はキュムラント法にて算出した。5回連続測定時の繰り返し再現性 (Repeatability) は3%以下であった。

4. 2 測定可能粒子濃度の確認

Fig. 2に、20nmのPSL粒子の分散液濃度を希釈し、どれだけ弱い散乱光強度での測定が可能かを確認した結果を示した。測定濃度は1000ppmから、0.3ppmまで変化させた。1000ppm測定時のレーザーパワーは20mWで、0.3ppm測定時のレーザーパワーは2Wとした。結果として、0.3ppmの濃度まで測定が可能であることが分った。レーリー領域にあるナノ粒子において、粒子径の違う1個ずつの粒子が存在した場合、粒子径比の6乗に反比例して散乱光強度が弱くなる¹⁴⁾。また、同じ質量で比較すると、粒子径比の3乗に反比例して散乱光強度が弱くなる。このことから換算すると、直径20nmで0.3ppmと、直径5nmで19.2ppmは同等の散乱光強度を持つと考えることができる。すなわち、本装置では、直径5nmのシングルサイズ粒子であれば、PSL換算濃度約20ppmでの測定が可能であることが推測できる。

4. 3 PSL粒子の拡散状態変化の測定

液相中でのナノ粒子の測定では、凝集による粒子径の変化や、分散状態の変化によるブラウン拡散係数のわずかな変化の測定が重要となる。Dukeらにより、分散媒のpHの違いによる、粒子ブラウン運動への影響が報告されている。つまり、PSL粒子の表面で、表面電荷が充分でなくなると、粒子間に一時的に疎水

性相互作用が発生し、粒子の動きが悪くなり、粒子径が大きく計測されると報告されている¹⁵⁾。あるいは、レーザー照射による表面プラズモン励起が生じ、ナノ粒子がイオン化したようになり、その周りの媒質分子との相互作用が働くなどとも言われているが、明確にはなっていない。しかし、定性的には、このような現象が起こることが十分考えられる。そこで、この現象による粒子のブラウン運動の状態変化を捕えることが可能かどうかを確認した。分散媒として、pH調整水 (pH4.7) と pH無調整 (pH6.0) の超純水を使用した。**Table 2**に、pH調整水中でのPSL粒子測定結果と、pH無調整超純水中でのPSL粒子測定結果と、Dukeらの結果を示した。pH無調整超純水使用時は、公称粒子径から10%程度大きくなる結果を得た。pH無調整超純水使用時の結果は、Dukeらの結果と良く一致していることが分る。以上の結果より、今後の更なる研究が必要であるが、媒質中のイオンの状態がブラウン運動に影響を与えることが分る。

4. 4 シリカナノ粒子の測定

Fig. 3に、使用したシリカナノ粒子の電子顕微鏡画像を、**Fig. 4** (a)に、電子顕微鏡画像から算出した個数基準粒径分布を示した。算術平均径は7.3nm、変動係数 (分布幅) は30%であった。**Fig. 4** (b)に、IPA中3%シリカナノ粒子をPCS装置で測定した結果を個数基準分布で示した。測定条件は、測定温度293.46K、粘度2.35mPas、溶媒屈折率1.38で解析

Fig. 3 An electron micrograph of SiO₂ nanoparticles

Fig. 4 (a) a number distribution of SiO₂ nanoparticles calculated from the microscope images, (b) a number distribution of SiO₂ nanoparticles in isopropyl alcohol by the PCS method. The experiment was performed under $T=293.46\text{K}$, $\eta=2.35\text{mPas}$, $n_0=1.38$, and the sample concentration was 3mass %.

をおこなった。粒径分布はヒストグラム法にて算出した。解析した結果、算術平均径が7.4nm、変動係数(分布幅)が17%であった。PCS装置で演算される粒径分布は光強度基準粒径分布である。測定した粒子の粒子径がレーリー領域にあることを考慮して、粒子径の違う1個ずつの粒子が存在した場合、粒子径比の6乗に反比例して散乱光強度が弱くなる¹⁴⁾。この関係から、個数基準粒径分布を算術的に換算した。このように、平均径に関しては、電子顕微鏡の画像解析結果とPCS結果に比較的良好一致が見られたが、変動係数(分布幅)の結果にはかなり大きな差があった。

4.5 金ナノ粒子の測定結果

Fig. 5 に、金ナノ粒子の電子顕微鏡画像を、**Fig. 6** (a) に、電子顕微鏡画像から算出した個数基準粒径分布を示した。算術平均径は12.0nm、変動係数(分布幅)は9.0%であった。**Fig. 6** (b) に、水中金ナノ粒子のPCS装置で測定した結果を個数基準分布で示した。測定条件は、測定温度293.46K、粘度1.00mPas、屈折率1.33で解析をおこなった。粒径分布演算方法と個数基準分布への換算方法は、シリカナノ粒

Fig. 5 An electron micrograph of Au nanoparticles

子と同一の方法でおこなった。解析結果は、算術平均径が12.7nm、変動係数(分布幅)が14%であった。平均径は、電子顕微鏡の画像解析結果とPCS結果との間で、良好一致が見られたが、変動係数(分布幅)の結果にはやはり差があった。

Fig. 6 (a) a number distribution of Au nanoparticles calculated from the microscope images, (b) a number distribution of Au nanoparticles in isopropyl alcohol by the PCS method. The experiment was performed under $T=293.46\text{K}$, $\eta=1.00\text{mPas}$, $n_0=1.33$, and the sample concentration was 3mass %.

5. 結 言

本研究では、ナノ粒子の粒径測定のために、光子相関装置を開発し、その性能評価をおこなった。本システムで、直径 20nm の標準 PSL 粒子が $\pm 3\%$ の精度で 0.3ppm まで測定ができることが実証された。また、シングルサイズナノ粒子の ppm オーダでの測定が可能であり、ナノ粒子の合成過程での粒径測定にも有効であることを示唆する結果を得た。標準粒子ではないが、シリカや金のナノ粒子を用いての計測結果より、約 20nm 以下の領域の測定が可能であることを実証した。これらの結果より、PCS は、従来の電子顕微鏡による観察が中心であった各種のナノ粒子材料の合成と応用研究に対し、より簡便で正確なリアルタイム分析手法となることが期待される。特に、粒径や溶液濃度にもよるが、測定時間が数ミリ秒から数

秒と極めて短い本装置の特性を生かして、将来的には粒子合成時の in-situ 粒径測定などへの応用も期待できる。しかし、粒径分布の変動係数（分布幅）には画像処理結果と差が見られる。この原因として考えられることは、画像処理解析が、乾燥状態の観察であるのに対して、PCS は、液中分散状態を測定していることにあり、測定条件の差や解析条件の差が変動係数（分布幅）の差として現れると考えられ、この点が今後の研究課題である。

〔謝辞〕本研究評価に使用したシリカナノ粒子と金ナノ粒子、および、電子顕微鏡画像と画像解析結果の粒径分布図は、財団法人化学技術戦略推進機構「ナノ粒子の合成と機能化プロジェクト」広島集中研究室にて作成したものを提供していただきました。ここに感謝の意を表します。

Nomenclature

D	: diffusion coefficient	(m^2/s)	$q\%$	: frequency of histogram	(%)
d	: diameter of particle	(m)	T	: absolute temperature	(K)
$G_1(\tau)$	: first order correlation function	(-)	Γ	: characteristic decay constant	(-)
$G_2(\tau)$	: second order correlation function	(-)	η_0	: viscosity	(mPas)
k	: Boltzmann constant	(J/K)	θ	: scattering angle	(deg)
n_0	: solvent refractive index	(-)	λ_0	: wavelength of light in vacuo	(m)
$n(t)$	: count number at time t	(-)	τ	: delay time	(s)
$n(t+\tau)$	: count number at time $t+\tau$	(-)	$\langle \rangle$	: ensemble average	(-)
q	: absolute value of scattering vector	(-)			

References

- 1) Okuyama, K.: "Nanoparticle Technology", *Kagaku Kogaku*, **65**, 600-603 (2001)
- 2) Asano, S. and Y. Saito: *Shokubai*, **41**, No. 6, 465-467 (1999)
- 3) Berne, J. B. and R. Pecora: "Dynamic Light Scattering", pp. 48-50, Dover Publications, Inc., N. Y. (2000)
- 4) Ito, M.: "Aerosol Measurements by Dynamic Light Scattering", *J. Aerosol Research*, **2**, 20-27 (1987)
- 5) Yamaguchi, T.: "LB-500 Dynamic Light Scattering Particle Size Analyzer", *HORIBA Technical Reports*, **20**, 34-38 (2000)
- 6) Kojima, J., Y. Nakayama, M. Takenaka and T. Hashimoto: "Apparatus for measuring time-resolved light scattering profiles from supercritical polymer solutions undergoing phase separation under high pressure", *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 4066-4072 (1995)
- 7) Sato, T. and C. C. Han: *J. Chem. Phys.*, **88**, 2057 (1988)
- 8) Cummins, H. Z. and E. R. Pike: "Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy", pp. 75-196, Plenum Press, N. Y. (1974)
- 9) Ostrowsky, N., D. Sornette, P. Parker and E. R. Pike: "Exponential sampling method for light scattering polydispersity analysis", *Optica Acta*, **28**, No. 8, 1059-1070 (1981)
- 10) Schatzel, K.: "New concepts in correlator design", *Inst. Phys. Conf.*, **77**, 175-184 (1985)
- 11) Schatzel, K., M. Drewel and S. Stimac: "Photon correlation measurements at large lag times: improving statistical accuracy", *J. Modern Optics*, **35**, No. 4, 711-718 (1988)
- 12) Ito, M. and K. Takahashi: *Tech. Rep. Inst. Atom. Energy Kyoto Univ.*, **71**, 69-70 (1987)
- 13) Ohbayashi, K. and T. Igarashi: "A Multi-Channel Photon Correlator", *Japanese J. App. Phys.*, **12**, 1606-1610 (1973)
- 14) Takahashi, M.: "Kiso Aerosol Kogaku", p. 148, Youken-dou, Tokyo (1982)
- 15) Duke, D. S., R. E. Brown and E. B. Layendecker: "Calibration of spherical particle by light scattering using photon correlation spectroscopy", *Particle Sci. and Technol.*, **7**, 223-228 (1989)