

Liqui Scan (ES-DMA)

高分解能粒径測定

ナノ粒子分級



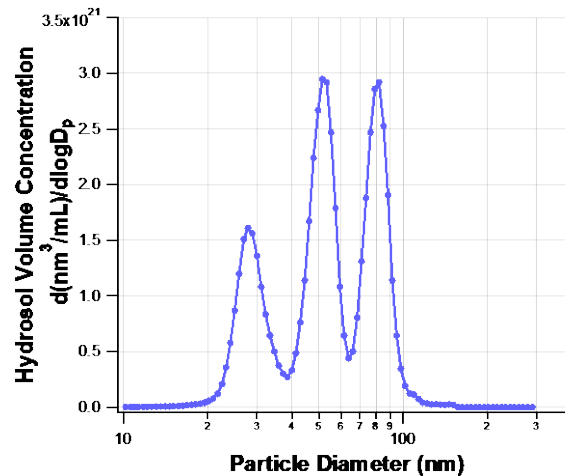
☆多分散サンプル計測

☆粒径別分散度の判別

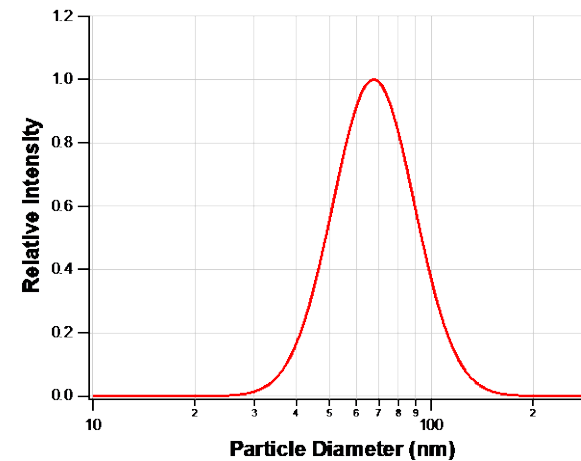
☆ナノサイズ分級抽出

☆各種コンタミ測定

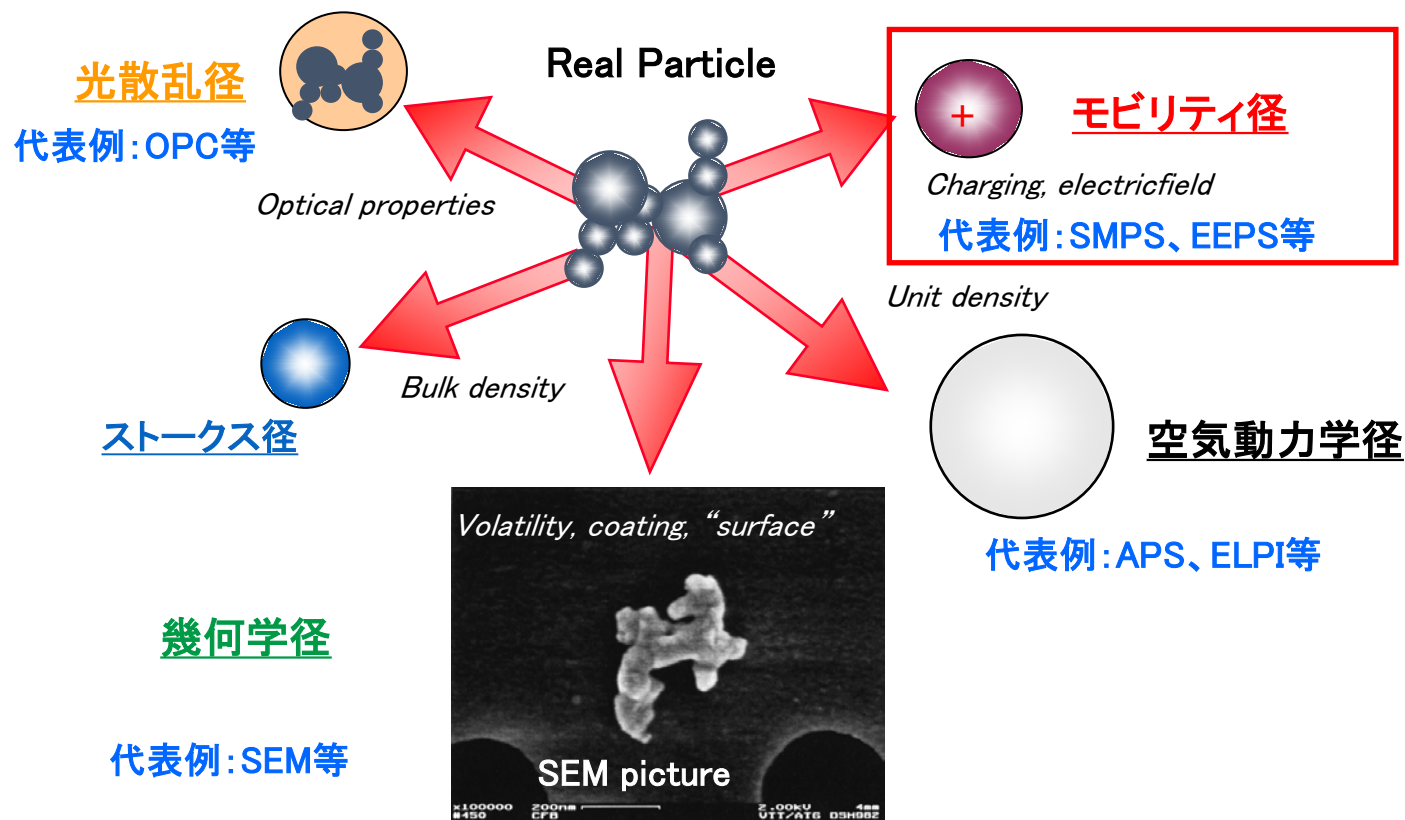
	測定原理	対象サンプル	粒子径レンジ	評価方法 (生データ)	分解能	測定時間	対象濃度	再現性
Liqui Scan ES	電気移動度法 (DMA法)	溶液	1nm ~ 1000nm	個数濃度	128ch	1~4分	0.001wt% ~ 2wt%	基本的に高い
DLS	動的 光散乱法	溶液	0.Xnm ~ 10μm	頻度分布 (体積基準)	低い	数十秒	約1wt% 以下	低い場合がある



• LiquiScanデータ例



• DLSデータ例



・幾何学径以外の評価は、
真球と仮定した評価径となる

溶液サンプル
ナノミスト発生



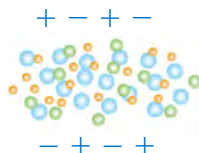
帯電粒子を中和し
帯電平衡状態に



最小幅1nm以下で
小粒子径から分級



分級後のサンプルを
個数濃度カウント



ナノ粒子発生器
エレクトロスプレー3482

軟X線中和器
3088

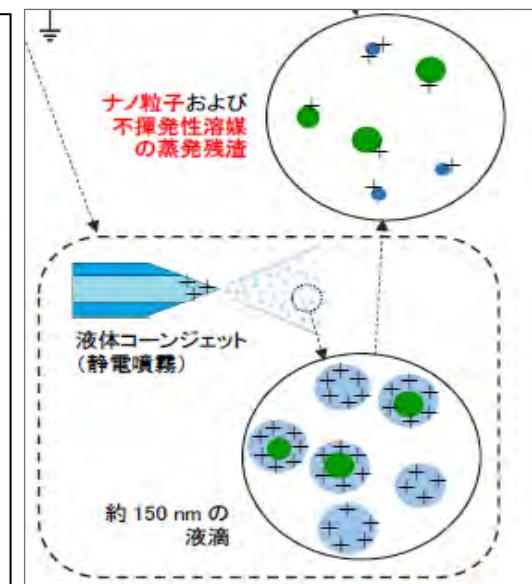
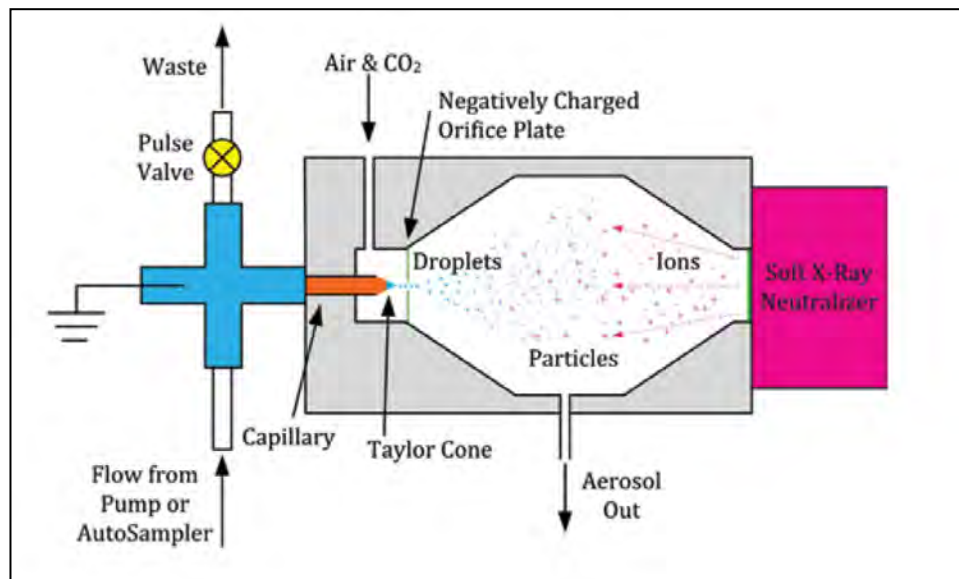
粒子分級装置
DMA3081/3085

凝縮粒子カウンター
CPC37××シリーズ

静電噴霧装置 エレクトロスプレー3482



静電噴霧装置
エレクトロスプレー3482



ナノ材料となる試料は導電性の高いバッファ液に溶解させます。溶解したサンプル試料はシリンジポンプ、オートサンプラー、液体クロマトグラフのポンプ等を用いてエレクトロスプレーに輸送されます。エレクトロスプレーにはアースに接続されたマイクロクロスという分流部があり、導入されたサンプル試料はそこでキャピラリー管と廃液ラインに分流されます。マイナスに印加されたオリフィスプレートが電場を作り出し、キャピラリー先端より発生した液滴は静電力でチャンバー内に誘導され、クリーンエアやCO₂と混合して微小液滴となります。更にチャンバー内の対面にある軟X線源より発生したイオンにより微小液滴は中和され、最終的には安定した単分散ナノ粒子を発生することができます。

軟X線型中和器 Model 3088

正確な粒子分級測定のために必要な中和器

モデル3088は以下のような特徴があります。

- Am241等の放射性中和器の代替
- インターロックスイッチを有した可搬型の中和器
- 軟X線中和器からの粒子生成なし
- TSI社製の静電分級器（モデル3082及び3080）と互換
- 電源のOn/Offが可能
- 正イオンと負イオンを発生する両極式中和器
- 運転可能時間は約8760時間
- 最大で 10^7 個/cm³の個数濃度に対応

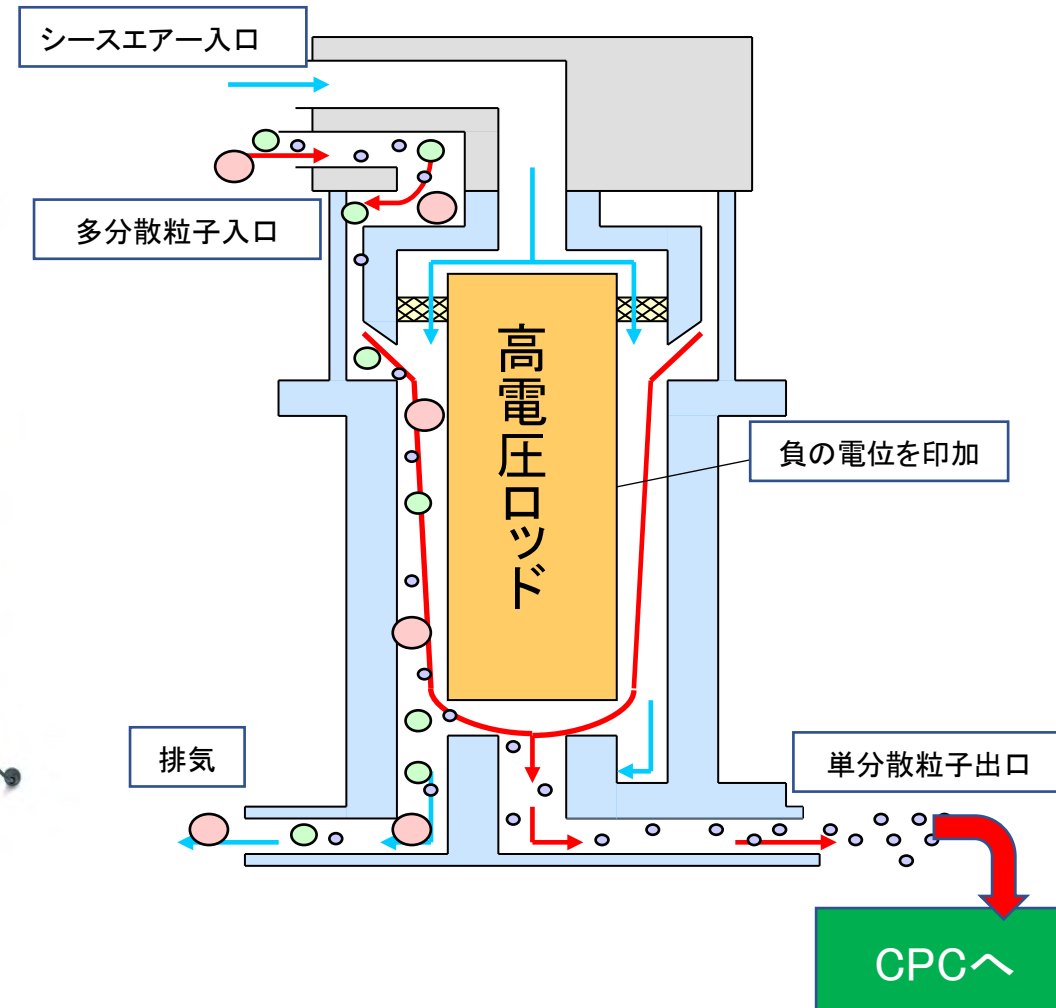


静電分級装置 DMA3081/3085

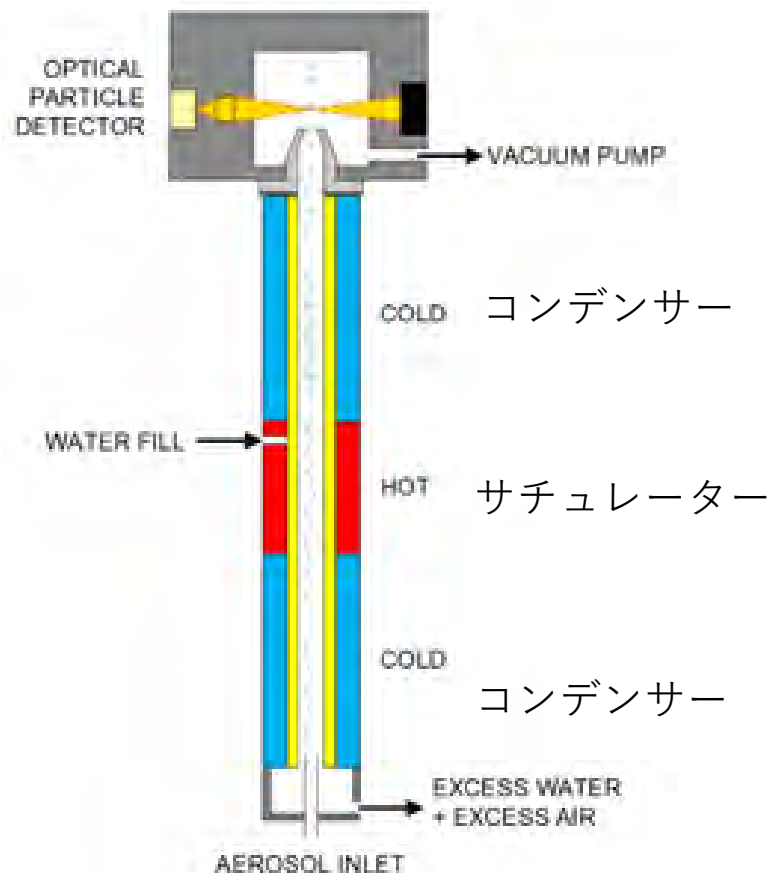
- ① サンプル粒子(多分散)がDMA内に入ってくる。
- ② 粒子が二重管構造の外壁に沿って導入される。
- ③ 正の電荷を持った粒子は中央にある負の高電圧ロッドに引き付けられながら移動する。(この時、電荷を持たない粒子および負の電荷を持った粒子はそのまま外壁に沿って移動し、排出される。)
- ④ 高電圧ロッドに印加された電圧に応じた移動度(Mobility)を持つ粒子のみが、ロッド下部にあるスリットに導入される。※(ロッドの印加電圧を変える事によって、スリットに導入される粒子の粒径を変える事ができ、電圧を徐々に変える事によって、精度の高い粒径分布測定が可能となる。)
- ⑤ 分級された単分散粒子をCPCにてカウントする。



NanoDMA / LongDMA
静電分級装置



水タイプ核凝縮粒子カウンターWCPC原理



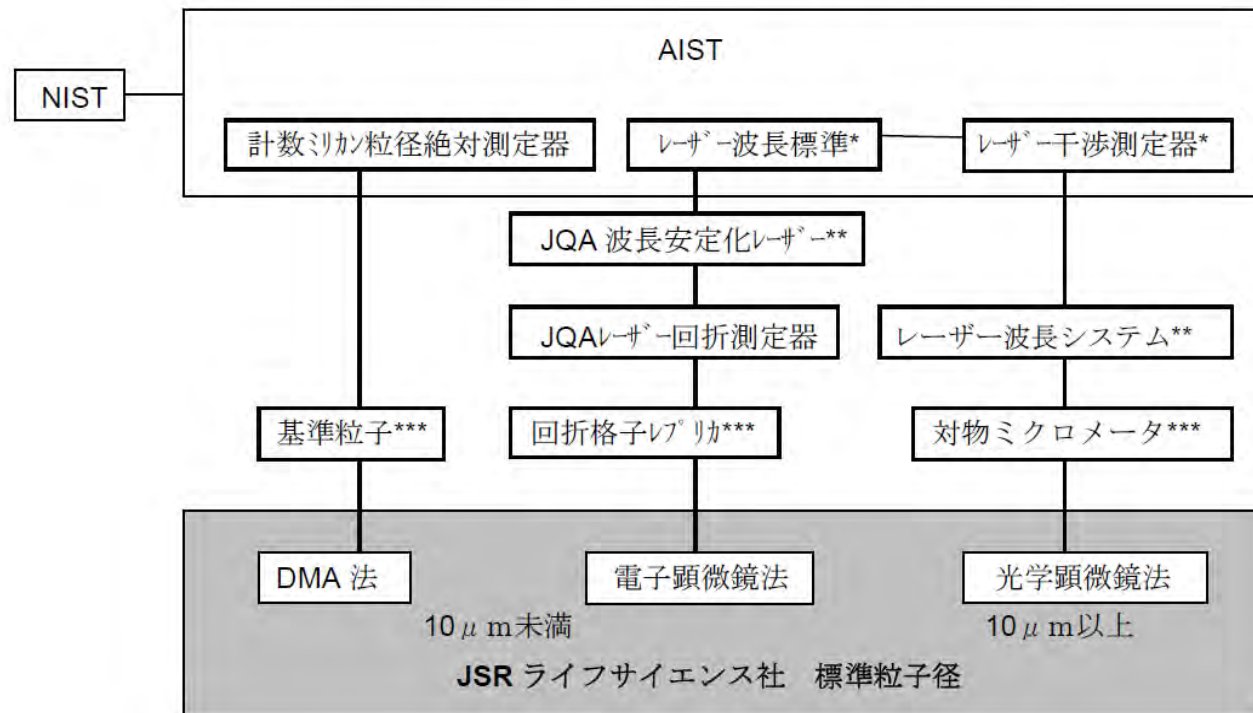
Growth チューブ

- ◆ Growthチューブ: 冷却されたサチュレーター部と保温されたコンデンサー部から成る。
- ◆ サチュレーター部: インレットから吸引された粒子は、水蒸気と飽和する。
- ◆ コンデンサー部: 水蒸気はチューブ壁からチューブ中心へ粒子が加熱される前に拡散するため、粒子は過飽和状態となり、凝縮を始める。
- ◆ 光学部: 凝縮成長により大きな液滴となった粒子を検出する。



粒径標準について ①

標準粒子製品 粒径のトレーサビリティ体系図

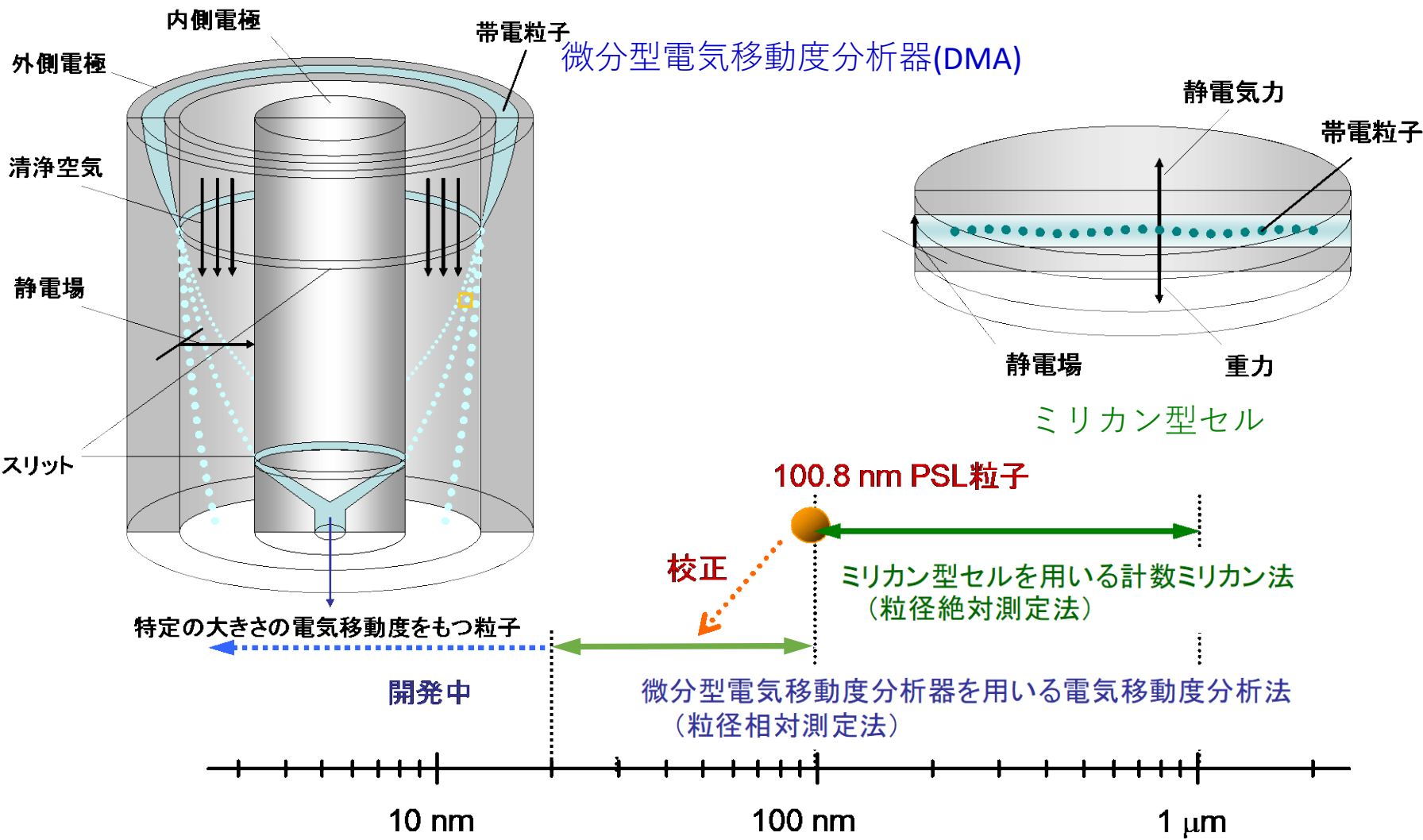


- AIIST 及び NIST のレーザー波長標準は BIPM を中心に精度管理が行われて、国際的な長さの定義にトレーサブルです。
- 基準粒子の粒径は、AIIST の特定標準器、計数リカ粒径絶対測定器により値付けされたもので、AIIST と NIST の間の国際比較で一致していることが確認されています。

	AIIST 測定値	NIST 測定値
基準粒子 : No11	0.1008 μm	0.1007 μm

参考文献 : Mulholland, G.W., et al :Aerosol Science and Technology 31:39-55(1999)

粒径標準について ②



粒径標準について ③

粒子標準物質製造事業者に対し、粒径校正サービスを実施

校正範囲

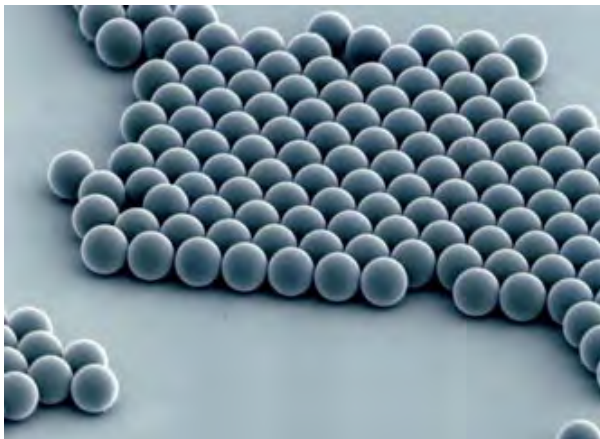
20 nm ~ 1 μ m

粒径測定法

- 計数ミリカン法 (絶対測定法)
100 nm ~ 1 μ m
- 電気移動度法 (相対測定法)
20 nm ~ 300 nm

粒径分布幅も校正可能

(粒径20 nm ~ 300 nmにて、2015年~)



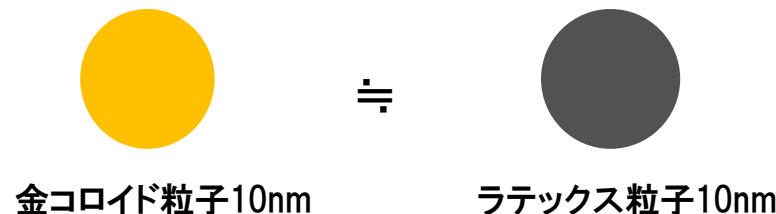
JSR Life Sciences JSR MATERIALS INNOVATION								
								2012.7
標準粒子製品一覧表								
下表の製品の粒子径は、AIST((独)産業技術総合研究所)、NIST(米国立標準技術研究所)に対して、トレーサビリティを有しています。								
STADEX / JSR SIZE STANDARD PARTICLES ¹⁾								
(※: 参考値)								
品番	粒径平均値 μ m	拡張不確かさ (k=2) μ m	CV値 [※] %	比重 [※]	屈折率 [※] n_D^{20}	粒子数 [※] 個/mL	固形分 %	粒径測定法
SC-0030-A	0.029	0.001	13.74	1.115	1.550	7.0×10^{14}	0.5	DMA
SC-0050-D	0.048	0.001	15.57	1.061	1.592	1.6×10^{14}	1	DMA
SC-0055-D	0.055	0.001	14.43	1.065	1.585	1.1×10^{14}	1	DMA
SC-0060-D	0.061	0.001	9.04	1.065	1.582	7.8×10^{13}	1	DMA
SC-0070-D	0.070	0.001	6.22	1.066	1.587	5.3×10^{13}	1	DMA
SC-0080-D	0.080	0.002	4.80	1.065	1.590	3.5×10^{13}	1	DMA
SC-0100-D	0.100	0.003	2.47	1.060	1.592	1.8×10^{13}	1	DMA
SC-0120-D	0.123	0.002	1.54	1.054	1.595	9.7×10^{12}	1	DMA
SC-0140-D	0.143	0.002	1.39	1.054	1.595	6.2×10^{12}	1	DMA
SC-016-S	0.152	0.007	2.46	1.069	1.592	5.1×10^{12}	1	TEM

<http://www.jsrlifesciences.com>

産業技術総合研究所 桜井 博様
コロイド実用化技術講座資料より

評価方法として粒子表面に帯電している静電気量を利用して
サイジングを行なう。
粒子の大きさによる帯電量の違いは、非常に大きなファクターとなり、
物質の違いによる帯電性の違いよりも遥かに大きな影響を与える。

例 金コロイド粒子10nmとラテックス粒子10nmは導電率としては全く異なるが、粒子の持てる静電気量は表面積に依存する



⇒金/シリカ/ラテックス/タンパク質など帯電性が全く違うサンプルでも、係数やファクターなどの変更の必要性がない。

1, 多分散サンプル対応

1、2-1000nmを
最大128CHで測定

2、複数の粒子径に対して、
個数評価が可能（ポリマー
も測定可能）

3、アスペクト比の高いサ
ンプルも測定可能

2, コンタミ計測

1、半導体ウェハ洗浄にお
いて使用されるIPA/過酸化
水素水/洗浄後の水に対す
るシングルナノに及ぶ粒子
測定

2、ナノバブルに影響を受
けない再現性の高い個数
評価測定手法

3, 有機溶媒サンプル

1、有機溶媒中の各種無機
粒子検出

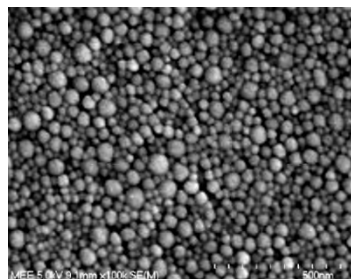
2、溶媒などの色に左右さ
れない測定

1、単分散性 / 多分散性の確認



UNDERSTANDING, ACCELERATED

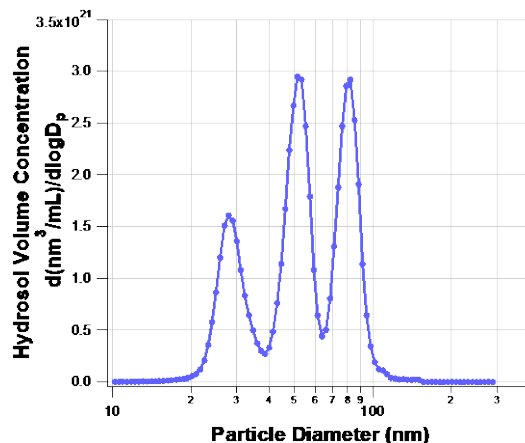
複数の粒径が混在する場合



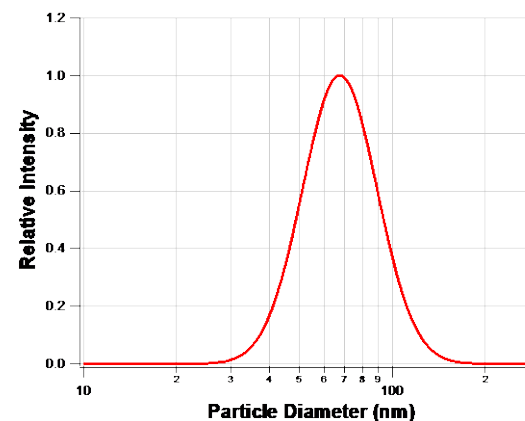
SEMによるシリカのスラリー写真

Liqui Scanによる
粒径情報データ

数nm単位での粒径の
ピーク異なるサンプル
でも分別して測定



動的光散乱測定装置(DLS)
による動的光散乱評価データ



DLSなどでは1つのピークデータのみ検出になるサンプルでも
LiquiScanではサンプルに含まれる粒子径毎のピークを複数で捉えることが可能！

サンプルが単分散状態？ 多分散状態？を精度良く確認

複数の粒子が混在する際の測定例



UNDERSTANDING. ACCELERATED

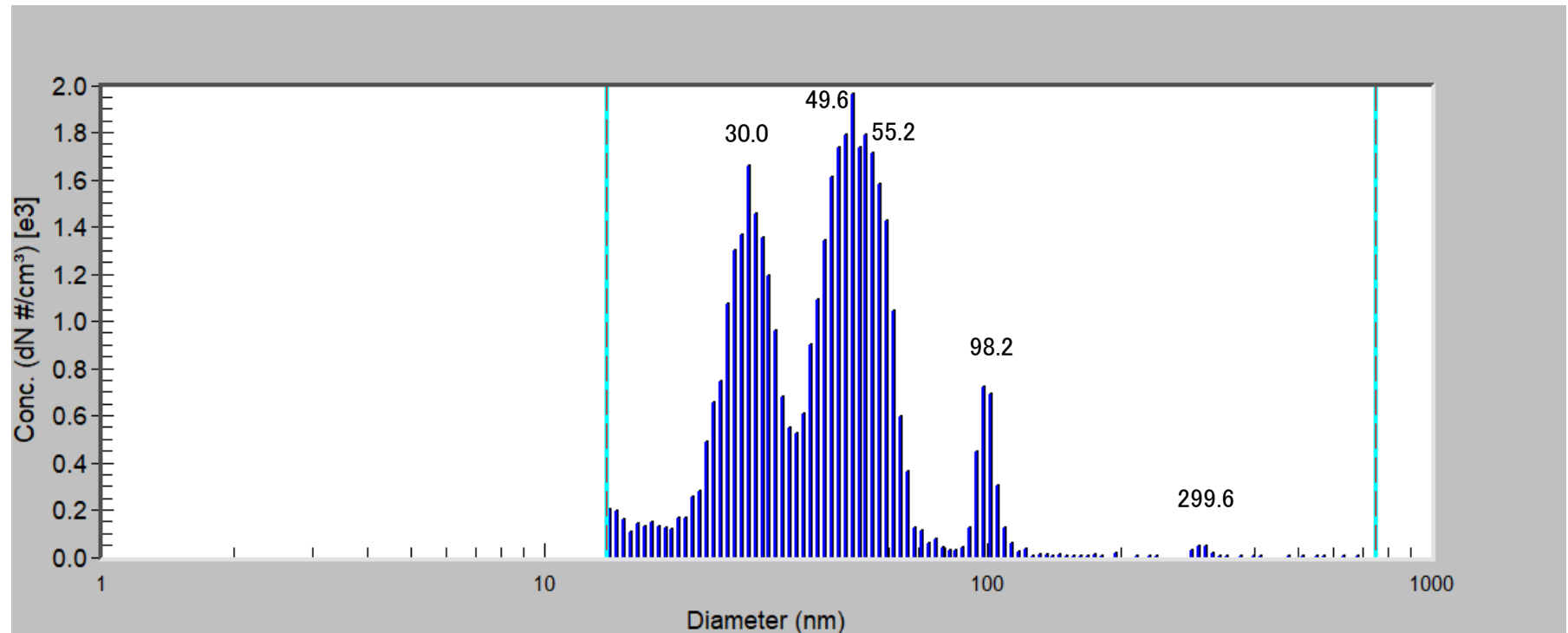


標準粒子ポリスチレンラテックス(PSL)
29nm, 48nm, 55nm, 100nmを1滴ずつ
309nmを3滴同時混入させ計測

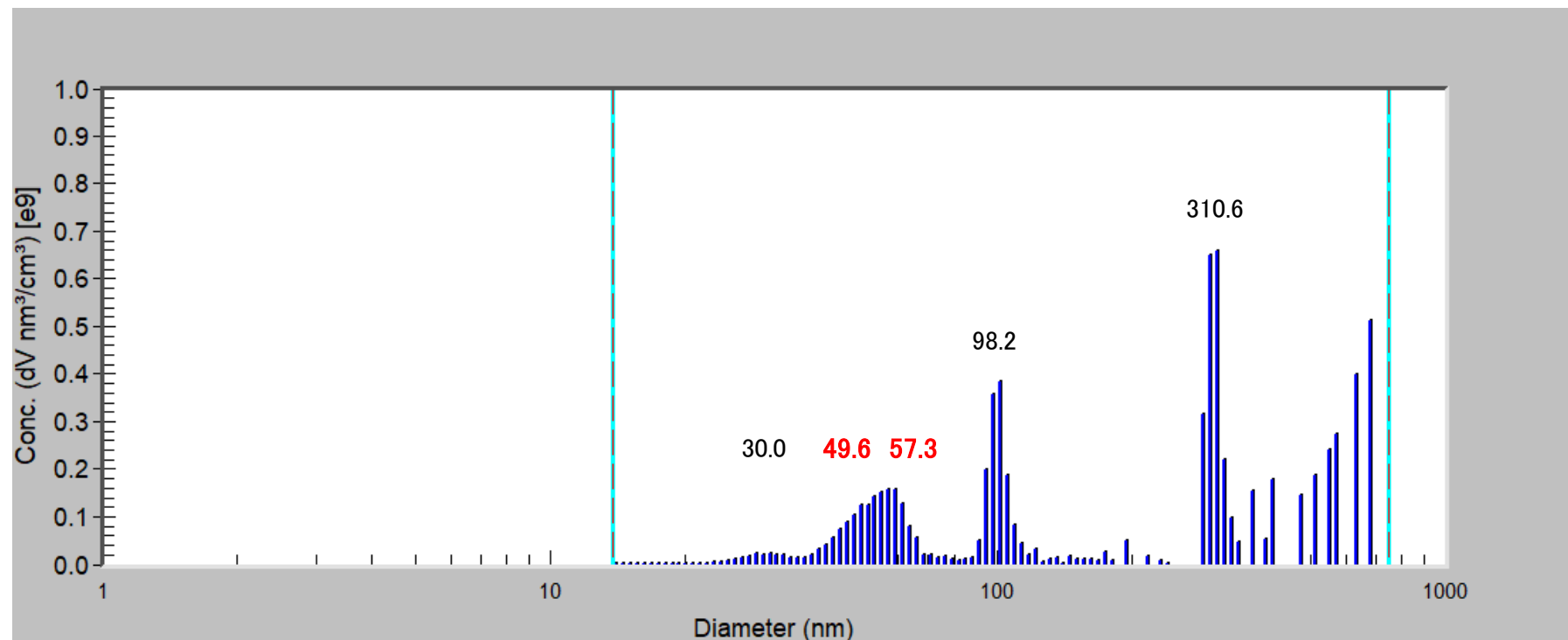


動的光散乱(DLS)等では通常測定しづらい
複数のピークを検出可能

<個数評価>



<体積評価>

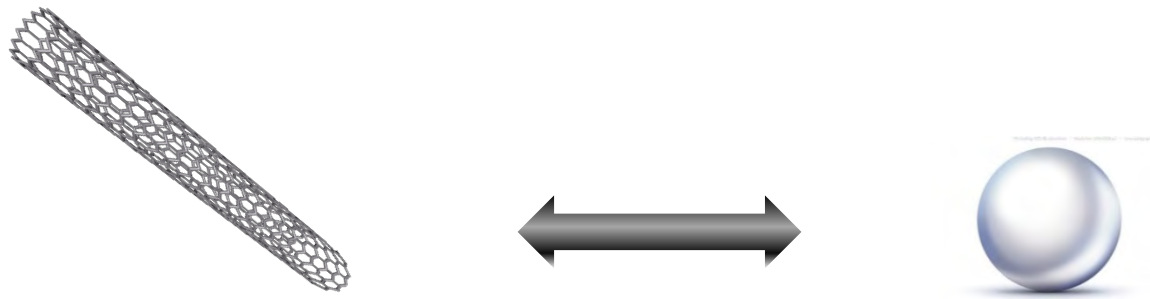


体積評価に変換した場合、個々の濃度は個数評価と割合が逆転する様な形になる。

49.6nm (48nm)と57.3nm(55nm)のピークは個数での評価の際は隠れていた55nmの方が体積評価によって逆転して見えている。

アスペクト比が高いサンプルは粒子径測定が困難

⇒ DMA法は粒子の表面にかかる**帯電量(静電気量)**によって、粒子サイジングを行う

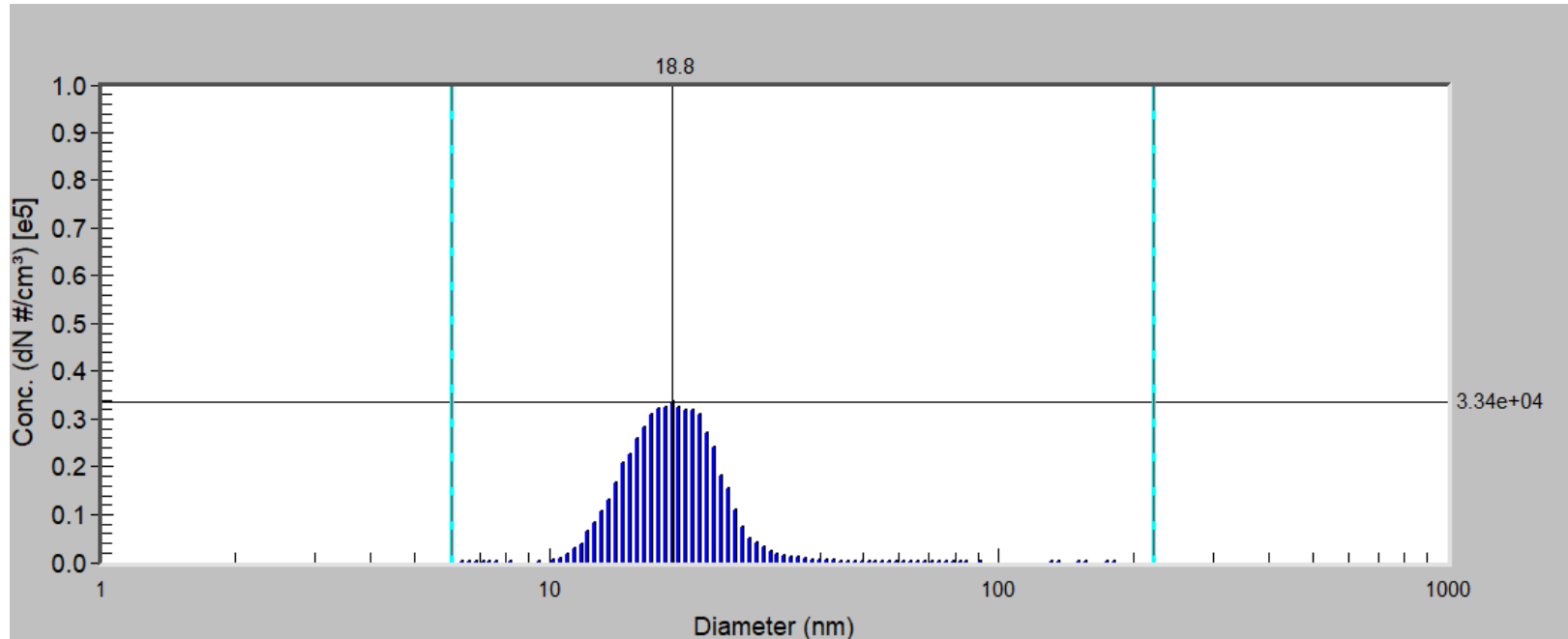


形は違うが同一の表面積を持った場合のサイズ

細長い粒子の表面積が真球と仮定するとどのサイズになるかを計算して粒径測定

⇒CNTなどの表面積の情報が分かり、個々のサイズ毎の濃度の計測が可能

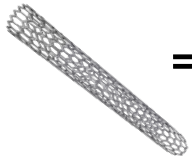
表面積はタイミングによる違いが出にくい為、再現性が高い測定が可能に



※CNT測定例



⇒ 通常データは球換算として計算するため、球の表面積に持てる静電気量から粒子径を換算する為、上記データの場合、球体と仮定した粒子ピークの直径は18.8nm



⇒ CNTなどの測定の場合、粒子を円柱と仮定して考察し、円柱の直径が分かれば、表面積データから、長さ方向が見積もれる可能性がある。

$$\text{球体表面積}(4\pi r^2) = \text{円柱表面積}(2\pi rh + 2\pi r^2)$$

仮に直径4nmのCNTの長さを、球換算表面積データから見積もると約100nmの長さと考えられる。

※長さ換算を行う場合、Excel上での計算になります。

半導体製造における使用される薬液に対するコンタミネーションの問題は20nm以下へと推移しており、キラー欠陥に繋がる様な粒子の検出の必要性が高まっている。DMA法を用いた測定技術は、ナノバブルに影響のされない20nm以下そして、シングルナノレンジへの測定を可能にする。

<対象サンプル例>

- ・ IPA（イソプロピルアルコール）
- ・ 過酸化水素水
- ・ ウエハなど洗浄後の水

対象サンプルによる測定フロー

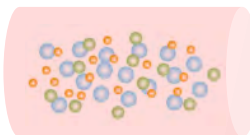


UNDERSTANDING. ACCELERATED

・IPAなど有機溶媒系サンプル



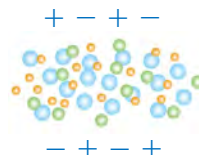
発生後のミストを
約300℃に加熱し
溶媒部分を揮発



加熱石英配管



溶媒揮発後の
溶質のみを計測



ナノ粒子発生器
エレクトロスプレー3482

軟X線中和器
3088

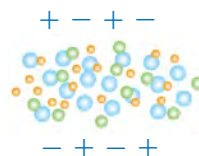
粒子分級装置
プラットフォームDMA 3082

凝縮粒子カウンター
CPC37xxシリーズ

・過酸化水素水 / ウエハなど洗浄後の水



発生後のミスト
サイズが小さい為、
加熱不要



ナノ粒子発生器
エレクトロスプレー3482

軟X線中和器
3088

粒子分級装置
プラットフォームDMA 3082

凝縮粒子カウンター
CPC37xxシリーズ

20

3、対象サンプル一覧(有機溶媒含む)



UNDERSTANDING. ACCELERATED

得意なサンプル

- ◎無機系微粒子(金属やシリカやラテックス等)
- ◎タンパク質系
- ◎高分子サンプル
- ◎濃度の薄いサンプル
- ◎粘性の低いサンプル

苦手なサンプル

- ×ナノバブル → 発生の段階で消失する可能性あり。
- ×ミセル → 発生を行うと段階で状態変化の可能性あり。
- △濃度の濃いサンプル → 希釈を行えば測定が可能。
- △粘性の高いサンプル → 水に近い粘度まで落とす必要性あり。

測定可能な溶媒

- ◎水
- ◎アルコール
- 強酸※
- 強アルカリ※
- ※脱塩処理必要な場合有

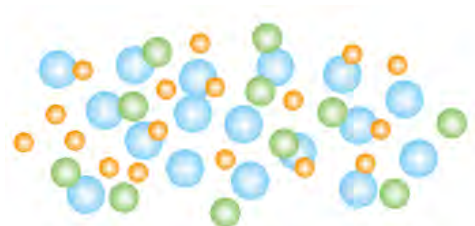
サンプル分散度等による溶媒

- △MEK
- △MIBK
- △NMP
- △シクロペンタノン
- △シクロヘキサン

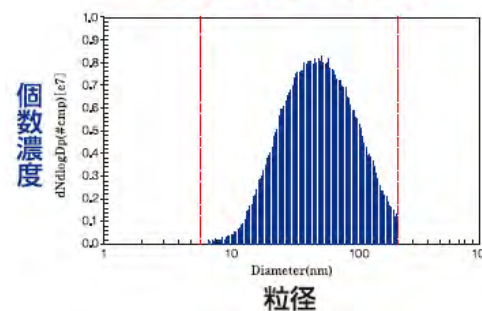
測定が難しい溶媒

- ×ヘキサン
- ×トルエン

多分散粒子発生



粒子発生(例:NaCl粒子)



希望粒子サイズへの分級



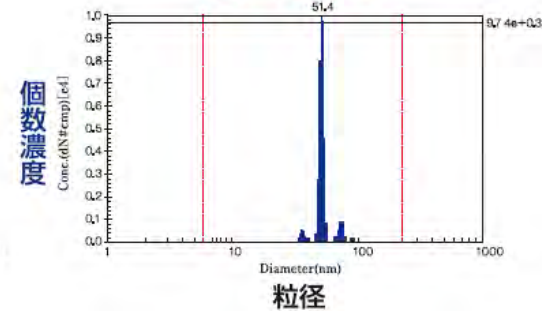
静電分級装置(DMA)
Model:3082

単分散粒子抽出



単一粒子のみを取り出します!

単一粒子発生



モデル3080シリーズのDMAはエアロゾル研究における基準装置です。これは基本的な物理特性にもとづいた装置であり、高い再現性を持っているためです。エアロゾル生成システムとしては、多分散エアロゾルから同一粒径を選択する単分散分級器(DMA)として用いられます。

*アメリカ商務省の標準技術研究所(NIST:National Institute of Standards and Technology)では $0.1 \mu\text{m}$ 標準粒子の分級にTSI社Long-DMAを使用しております。





エレクトロスプレー
静電噴霧を行い、
ナノ微粒子化発生

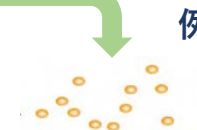


例：10-100nmのバラバラな
粒子の混合液



静電分級装置 (DMA)
Model:3082

粒径の選択は1nm刻みで任意に選択が可能であり、
粒径範囲の幅を持たせることもできる！

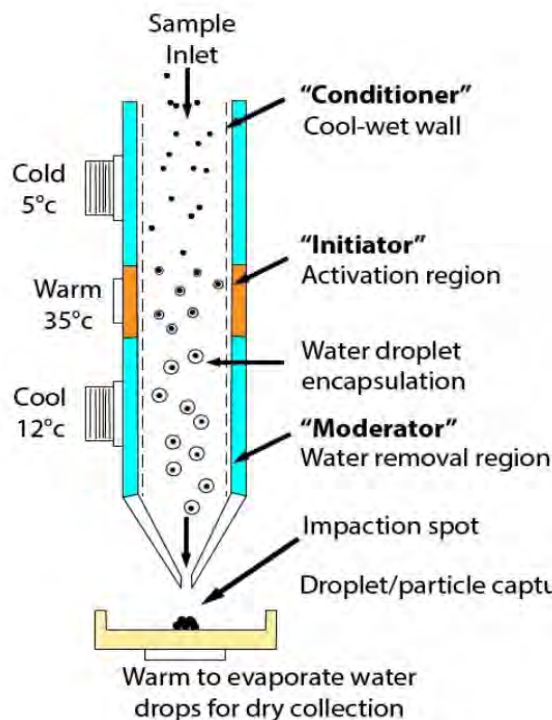


例：50nm-60nmの粒径範囲
のみを選択抽出



ADI社 スポットサンプラーを
使用する事で、元のサンプル
から選択的に欲しい粒子サイズ
のみを溶液に再回収！

スポットサンプラー SS110シリーズ



原理

「コンディショナー」

最初のコンディショナー領域は冷却されており、吸入されたサンプルエアはここで飽和水蒸気と混合します。

「イニシエータ」

次のイニシエータ領域は過飽和状態が維持されており、ここで微小粒子を核に水蒸気が凝縮します。イニシエータ領域の相対湿度は130~140%で、直径5~10nmのナノ粒子に対しても凝縮が可能となります。凝縮した液滴は約3 μ mまで成長します。
※水蒸気の拡散率は熱の拡散率よりも高く、右下の図の如くイニシエータ領域で過飽和が作られます。

「モデレーター」

最後の冷却されたモデレーター領域ではサンプルエアの温度と水蒸気量を低下させており、下流の捕集部分での凝縮を防ぎます。水滴成長を大気温度に近い状態(25~35°C)で起こすことにより、「揮発成分の高捕集」、「粒子の組成変化の軽減」、「微生物の生存を保持」を可能とします。



ドライ捕集用
32ウェルプレート



液中捕集用
バイアル

✓ 元のサンプルから選択的に欲しい粒子サイズのみを回収

✓ 粒子の跳ね返りもなく、高い捕集効率

5nm~2.5 μ mのドライ捕集 >95%

5nm~10 μ mの液中捕集 >90%

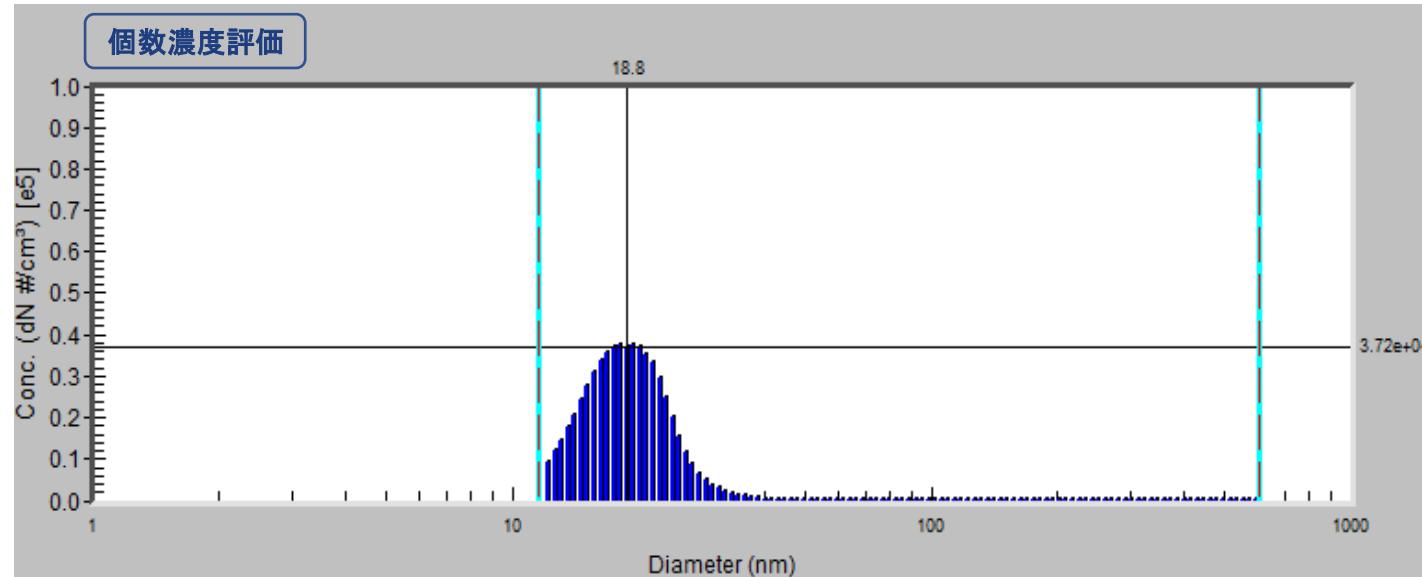
✓ 濃縮サンプルの少量抽出により、分析感度を向上(検出限界/定量下限)可能

サンプル測定データ① CMPスラリー評価

分級式個数評価により、粒子径情報のみならず、
単分散度の評価がより正確に行えます

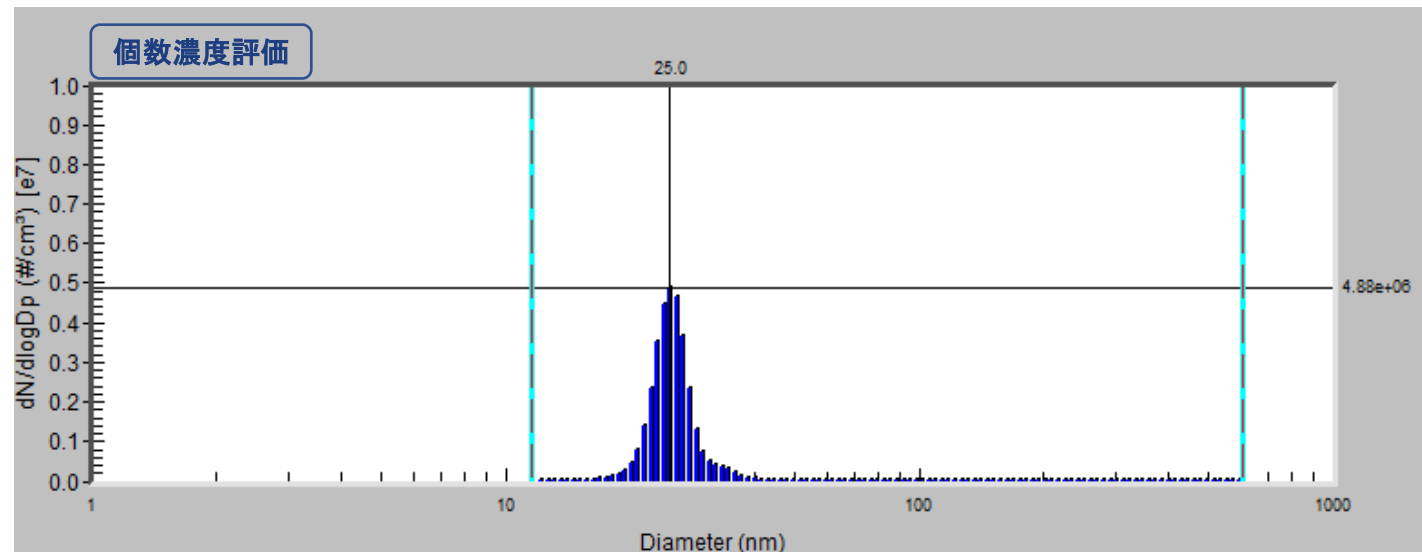
CMPスラリーA
BET評価径12nm相当
0.03wt% 分散媒: 酢酸アンモニウム20mmo

SEM測定値は平均16nm(9-21nm)
になり、DMA方式の結果の方が一致
→SEM結果からの多少ブロードな分布
を捉えている



CMPスラリーB
DLS評価径15nm相当
0.04wt% 分散媒: 酢酸アンモニウム20mmo

SEM測定値は平均22nm(19-27nm)
になり、DMA方式の結果の方が一致
→粒子それぞれをサイズ毎にカウント
している為、単分散性が高い様子も
捉えている

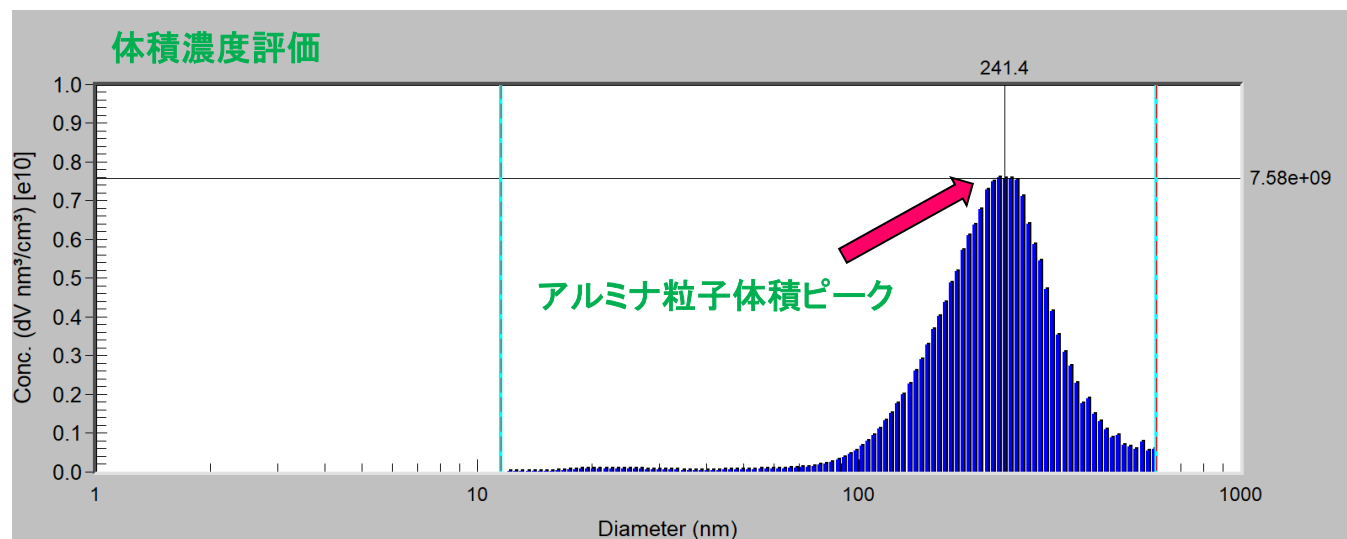
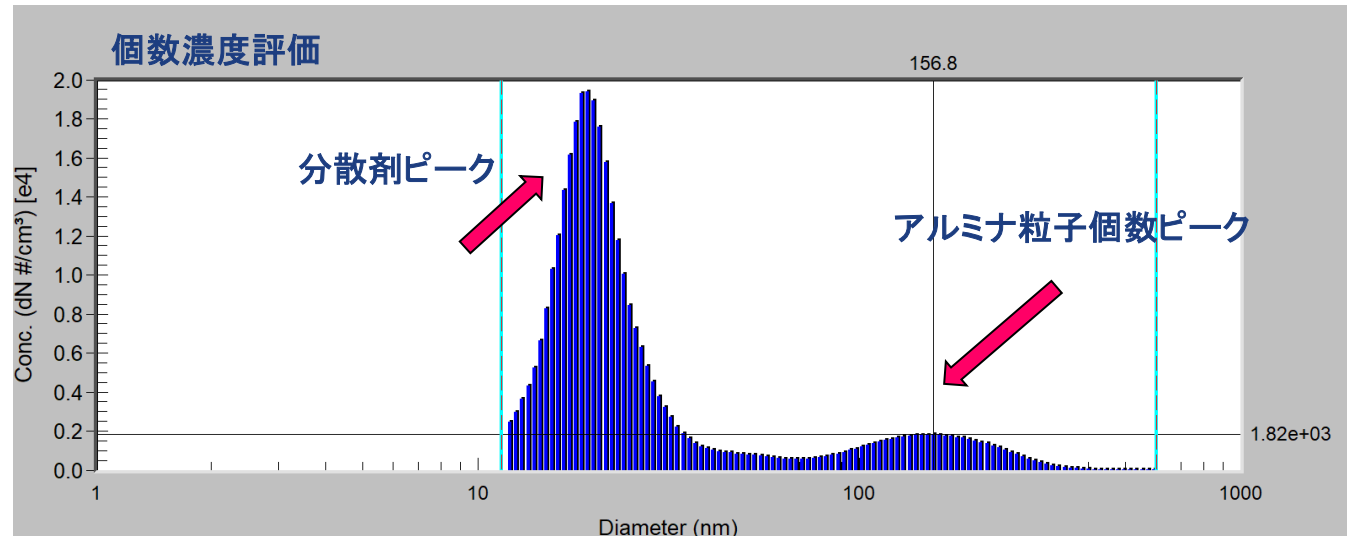


※SEM測定値は名古屋大学日影達夫先生
「SiO2ナノ粒子分散樹脂等のSEM・TEM
及び SAXS による粒子径の観察」より引用

サンプル測定データ② アルミナ分散溶液

アルミナ粉末を純粋で混合し、2wt%の水溶液を作製
レーザー回折評価径180nm相当（分散剤:ヘキサメタリン酸ナトリウム）

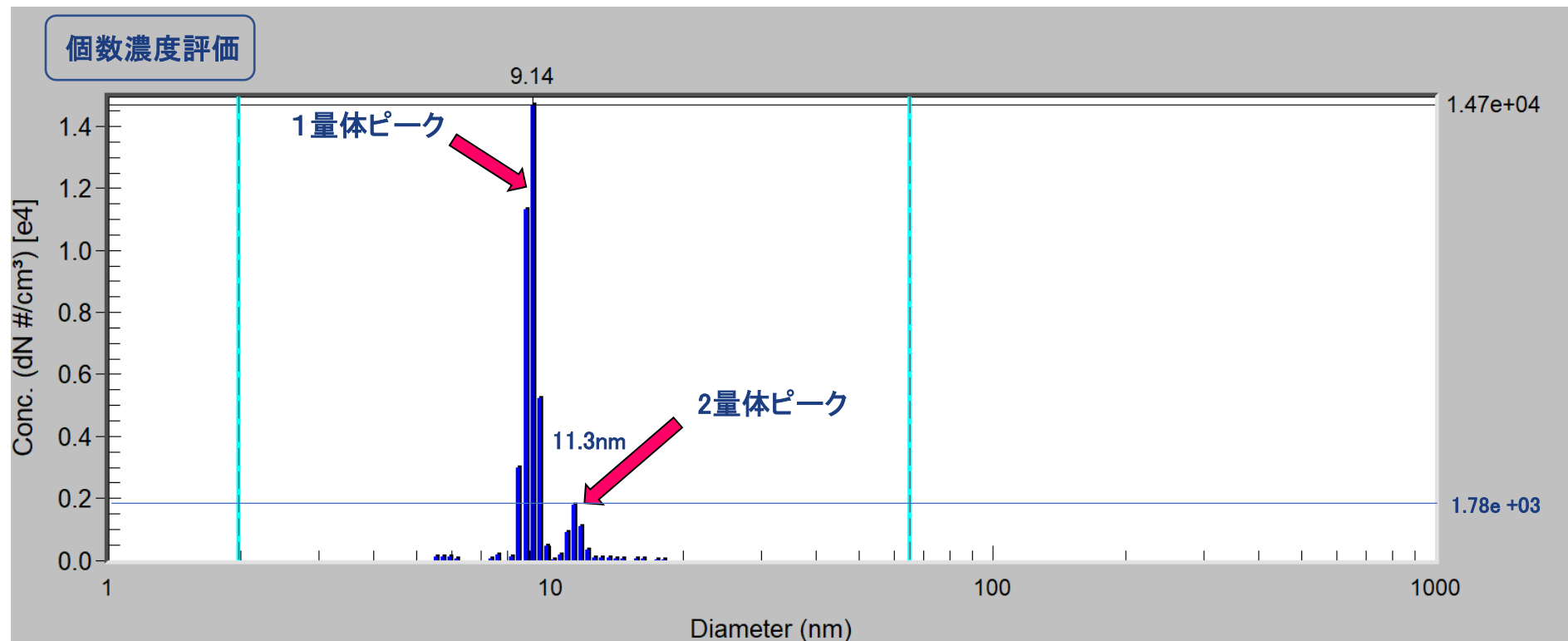
体積評価で値付けされたサンプルの
個数濃度での実際の割合を測定することが可能



サンプル測定データ③ 免疫グロブリン(IgG)

IgG 人由来モノクローナル抗体
分子量150000 粒子径9.4nm相当

1量体と2量体の僅かな粒子径の差を判別でき、
更に個数濃度から凝集体の割合を測定可能



～参考資料 LiquiScan-ES 測定可能タンパク質(1量体～多量体)一覧表～

Protein	Monomers		Dimers		Trimers		Tetamers		Octamers	
	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)
Oxytocin	–	–	–	–	3022	–	–	–	–	–
Angiotensin I	–	–	–	–	3890	–	–	–	–	–
Insulin B-chain	3496	2.85	6992	3.4	10488	–	–	–	–	–
Insulin	5734	3.15	11467	3.9	17201	–	–	–	–	–
Ubiquitin	8565	3.6	17130	4.5	25694	–	–	–	–	–
Ferrdoxin	11005	3.85	22009	4.8	–	–	–	–	–	–
Cytochrome	12287	4.15	24573	5.15	36860	5.9	–	–	–	–
Streptavidin	–	–	–	–	–	–	53086	6.6	106171	8.4
RibonucleaseA	13682	4.3	27364	5.4	–	–	54729	6.7	–	–
Lysozyme	14305	4.3	28610	5.4	42945	6.45	–	–	–	–
RibonucleaseB	14765	4.4	29530	5.5	–	–	59060	6.85	–	–
Avidin	–	–	–	–	–	–	63950	6.9	127900	8.8
Myoglobin	17568	4.6	35136	5.7	52704	6.45	–	–	–	–
β -Lactoglobulin	18227	4.7	36554	5.8	54832	6.6	–	–	–	–
Trypsin	23853	5.3	47706	6.45	–	–	–	–	–	–
Alcohol dehydrogenase	36816	5.8	73631	7.3	–	–	147392	9.3	–	–
Fetuin	43358	6.2	86716	7.75	–	–	173431	9.95	–	–
Albumin hen egg	44564	6.3	89128	7.8	–	–	–	–	–	–
Enolase	46695	6.35	93390	7.9	140086	9.15	186781	10.1	–	–
FactorIX	53200	6.65	–	–	–	–	–	–	–	–
Catalase	–	–	–	–	–	–	233032	10.8	466064	13.7
Hemoglobin(bovine)	64705	6.9	129409	8.7	–	–	–	–	–	–
Hemoglobin(human)	65001	6.9	130002	8.8	–	–	–	–	–	–
Bovine serum albumin	66398	7.1	132797	9.0	199196	–	–	–	–	–
holo-Transferrin	78379	8	156759	9.5	235138	10.4	–	–	–	–
Acylase I	90157	8.0	–	–	–	10.9	–	–	–	–
β -Galactosidase	116352	8.8	232703	11.1	349055	–	465407	13.9	–	–
IgG(bovine)	148850	9.3	297700	11.7	446550	12.65	–	–	–	–
IgG-peroxidase(conjugate)	188850	10.2	–	–	–	13.4	–	–	–	–
Ferritin	483164	14.3	–	–	–	–	–	–	–	–
Thyroglobulin	660000	14.9	–	–	–	–	–	–	–	–
Ig M	960500	17.4	1921000	21.65	–	–	–	–	–	–

デモ測定に関して、随時承っております。
電話・HPにてご相談下さい。

 **東京ダイレック株式会社**

営業第 4 部 TEL: 03-5367-0891 FAX:03-5367-0892

Mail : info@tokyo-dylec.co.jp

HP : <https://www.t-dylec.net/>