シングルナノパーティクル計測について

ナノ粒径計測装置　SMPS / Spot Sampler

【特徴】

①微分型電気移動度法(DMA法)を用いた
　高粒径分解能計測

②シングルナノ粒径の計測に対応　(1.1 ~ 1000 nm)

③任意粒径パーティクルの抽出が可能

はじめに　微分型電気移動度法(DMA法)とは　-1-

微分型電気移動度法の概要

・1 nm～1 μmの粒径範囲に適用可能な粒径分布計測法。

・ナノ粒子の持つ「電気移動度($m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)」という物性から、粒子径に換算する評価手法。

・エアロゾル計測におけるナノ粒子計測法として、1970年代から使用されている。

・噴霧乾燥法と組合せて湿式計測に適用可能。計測対象は高分子材料、炭素、SiO_2、半導体用洗浄液など。

・シングルナノ粒子計測法として、台湾など最先端の半導体ファウンドリでも洗浄液計測に活用されている。

電気移動度(Z)と移動度粒径の関係式

$$Z^* = \frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{4\pi V \Lambda}$$

$$\Lambda = \frac{L}{\ln(r_2/r_1)}$$

$$d_e^* = \frac{neC_c}{3\pi\mu Z^*} = \frac{4neC_c V\Lambda}{3\mu(Q_{sh} + Q_{ex})}$$

Z^* : 伝達関数の中心の電気移動度($m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$)
Q_{sh} : 分級部に導入されるシース流の流量(m^3/s)
Q_{ex} : 分級部より排気されるシース流の流量(m^3/s)
V　: 内側電極に印加する電圧(V)
Λ　: 分級部の形状により決定される固有の定数(m)
L　: 分級部の長さ(m)
r_1 : 分級部内側電極の外径(m)
r_2 : 分級部外側電極の内径(m)
d_e^* : Z^*と帯電数nより算出した移動度粒径(m)
n　: 粒子の帯電数(-)
e　: 電気素量(1.602×10^{-19} C)
C_c : カニンガムの補正係数(-)
μ　: 気体の粘度(Pa s)

【参考文献】
飯田氏ら(2017)　エアロゾル学基礎講座-計測- 3.分級①：微分型移動度分析器
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jar/32/1/32_58/_article/-char/ja/

はじめに　微分型電気移動度法(DMA法)とは　-2-

DMA(微分型電気移動度分級器)の原理

・①サンプル粒子（多分散）がサンプルフローとともにDMA内に導入される。
　この時、サンプル粒子は中和器を通して平衡帯電状態である必要がある。（注）

・サンプル粒子は②シースエアーと合流し、DMA下流側へ移動する。
　※サンプルフロー/シースフロー ＝ 1 / 10 が基本設定。

・DMA内部の③高電圧ロッドには可変電圧が印加されている。
　※負極印加が基本(−10～ −10,000 V)

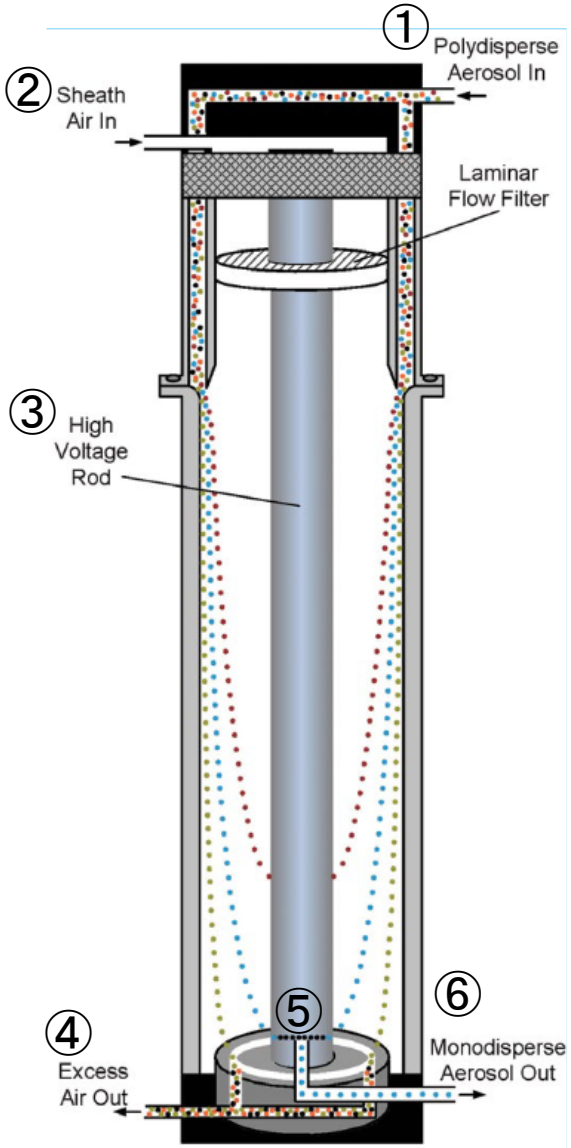
・ 正の電荷を持ったサンプル粒子は中央にある負の高電圧ロッドに引き付けられながら移動する。この時、電荷を持たない粒子はそのまま外壁に沿って移動し、④排気ポートから排出される。また負の電荷を持った粒子はロッド電圧からの反発力を受けながら移動し外壁に付着し捕集される。

・ 高電圧ロッドに印加された電圧に応じた移動度を持つ粒子のみが、ロッド下部にある⑤スリットに導入され、⑥単分散サンプル粒子出口から取り出される。

　③高電圧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る。

・印加電圧は、固定して使用することもできるが、高速で変化させCPCで計数させることで粒径分布計測器(SMPS)となる。

注) 粒径が同じでも、価数が異なると移動度は変わってしまう。
　つまり、同じ粒径の粒子でも、スリットに導入される粒子と、導入されない粒子がある。
　DMAは、+1価帯電の粒子を対象とすることが基本設定となる。
　＋1価帯電粒子の割合は、平衡帯電条件下では次項の通りであることが判っている。



◀ DMA断面図

レッド：小径粒子
ブルー：最適粒子径(＋1荷電)
グリーン：大径粒子
　　または無荷電粒子

はじめに　微分型電気移動度法(DMA法)とは　-3-

DMA(微分型電気移動度分級器)の分級対象

Particle Diameter Midpoint, nm	Mobility Midpoint $cm^2/v\text{-}s$	Fraction of Total Particle Concentration That Carries This Number (-6 to +6) of Charges												
		-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
2.21	4.216E-01	0	0	0	0	0	0.0091	0.98268	0.0082	0	0	0	0	0
2.55	3.164E-01	0	0	0	0	0	0.0105	0.98007	0.0094	0	0	0	0	0
2.94	2.375E-01	0	0	0	0	0	0.0123	0.97691	0.0108	0	0	0	0	0
3.40	1.783E-01	0	0	0	0	0	0.0144	0.9731	0.0125	0	0	0	0	0
3.92	1.339E-01	0	0	0	0	0	0.0169	0.9685	0.0146	0	0	0	0	0
4.53	1.005E-01	0	0	0	0	0	0.0200	0.96297	0.0170	0	0	0	0	0
5.23	7.553E-02	0	0	0	0	0	0.0237	0.95634	0.0199	0	0	0	0	0
6.04	5.675E-02	0	0	0	0	0	0.0282	0.94842	0.0234	0	0	0	0	0
6.98	4.265E-02	0	0	0	0	0	0.0335	0.939	0.0275	0	0	0	0	0
8.06	3.207E-02	0	0	0	0	0	0.0398	0.92787	0.0323	0	0	0	0	0
9.31	2.412E-02	0	0	0	0	0	0.0472	0.9148	0.0380	0	0	0	0	0
10.75	1.815E-02	0	0	0	0	0	0.0559	0.89958	0.0445	0	0	0	0	0
12.41	1.367E-02	0	0	0	0	0	0.0659	0.88202	0.0520	0	0	0	0	0
14.33	1.030E-02	0	0	0	0	0	0.0774	0.86198	0.0606	0	0	0	0	0
16.55	7.767E-03	0	0	0	0	0	0.0903	0.83938	0.0703	0	0	0	0	0
19.11	5.862E-03	0	0	0	0	0	0.1047	0.81425	0.0810	0	0	0	0	0
22.07	4.429E-03	0	0	0	0	0.0004	0.1205	0.78618	0.0928	0.0002	0	0	0	0
25.48	3.351E-03	0	0	0	0	0.0008	0.1375	0.75588	0.1054	0.0004	0	0	0	0
29.43	2.539E-03	0	0	0	0	0.0015	0.1554	0.72334	0.1188	0.0009	0	0	0	0
33.98	1.927E-03	0	0	0	0	0.0029	0.1739	0.68883	0.1327	0.0017	0	0	0	0
39.24	1.465E-03	0	0	0	0	0.0051	0.1926	0.65272	0.1467	0.0029	0	0	0	0
45.32	1.116E-03	0	0	0	0	0.0084	0.2109	0.61545	0.1605	0.0048	0	0	0	0
52.33	8.532E-04	0	0	0	0	0.0131	0.2282	0.57755	0.1737	0.0075	0	0	0	0
60.43	6.539E-04	0	0	0	0	0.0195	0.2440	0.53969	0.1857	0.0111	0	0	0	0
69.78	5.030E-04	0	0	0	0	0.0278	0.2576	0.5026	0.1963	0.0157	0	0	0	0
80.58	3.885E-04	0	0	0	0.0012	0.0379	0.2686	0.46539	0.2050	0.0213	0.0005	0	0	0
93.06	3.014E-04	0	0	0	0.0026	0.0497	0.2766	0.4304	0.2115	0.0280	0.0012	0	0	0
107.46	2.350E-04	0	0	0.0001	0.0051	0.0628	0.2812	0.39728	0.2155	0.0356	0.0023	0	0	0
124.09	1.843E-04	0	0	0.0004	0.0091	0.0767	0.2825	0.36632	0.2169	0.0439	0.0041	0.0001	0	0
143.30	1.454E-04	0	0	0.0010	0.0146	0.0909	0.2804	0.33774	0.2158	0.0525	0.0066	0.0004	0	0
165.48	1.154E-04	0	0.0001	0.0023	0.0220	0.1047	0.2751	0.31172	0.2122	0.0612	0.0099	0.0008	0	0
191.10	9.227E-05	0	0.0003	0.0044	0.0309	0.1174	0.2671	0.28841	0.2065	0.0694	0.0139	0.0015	0.0001	0
220.67	7.428E-05	0.0001	0.0009	0.0077	0.0411	0.1285	0.2568	0.26786	0.1989	0.0768	0.0185	0.0026	0.0002	0
254.83	6.021E-05	0.0002	0.0019	0.0125	0.0522	0.1376	0.2448	0.25006	0.1898	0.0829	0.0234	0.0043	0.0005	0
294.27	4.914E-05	0.0005	0.0037	0.0187	0.0634	0.1443	0.2316	0.23483	0.1797	0.0873	0.0284	0.0064	0.0010	0.0001
339.82	4.036E-05	0.0012	0.0066	0.0262	0.0742	0.1486	0.2178	0.22184	0.1690	0.0901	0.0333	0.0090	0.0017	0.0002
392.42	3.336E-05	0.0025	0.0108	0.0348	0.0842	0.1505	0.2039	0.21058	0.1581	0.0910	0.0378	0.0120	0.0028	0.0005
453.16	2.772E-05	0.0046	0.0162	0.0440	0.0929	0.1503	0.1904	0.20035	0.1474	0.0903	0.0417	0.0151	0.0043	0.0009
523.30	2.315E-05	0.0079	0.0229	0.0534	0.1001	0.1481	0.1777	0.19035	0.1372	0.0883	0.0449	0.0183	0.0060	0.0016
604.30	1.941E-05	0.0123	0.0305	0.0623	0.1056	0.1445	0.1661	0.1797	0.1278	0.0854	0.0474	0.0214	0.0080	0.0025
697.83	1.634E-05	0.0180	0.0386	0.0705	0.1093	0.1398	0.1560	0.16748	0.1194	0.0821	0.0490	0.0242	0.0102	0.0036
805.84	1.380E-05	0.0246	0.0469	0.0775	0.1113	0.1345	0.1475	0.15282	0.1121	0.0789	0.0499	0.0266	0.0123	0.0050
930.57	1.169E-05	0.0319	0.0547	0.0831	0.1117	0.1289	0.1410	0.13491	0.1063	0.0763	0.0501	0.0286	0.0144	0.0064

平衡帯電状態における
粒径(電気移動度)別の価数毎の粒子割合

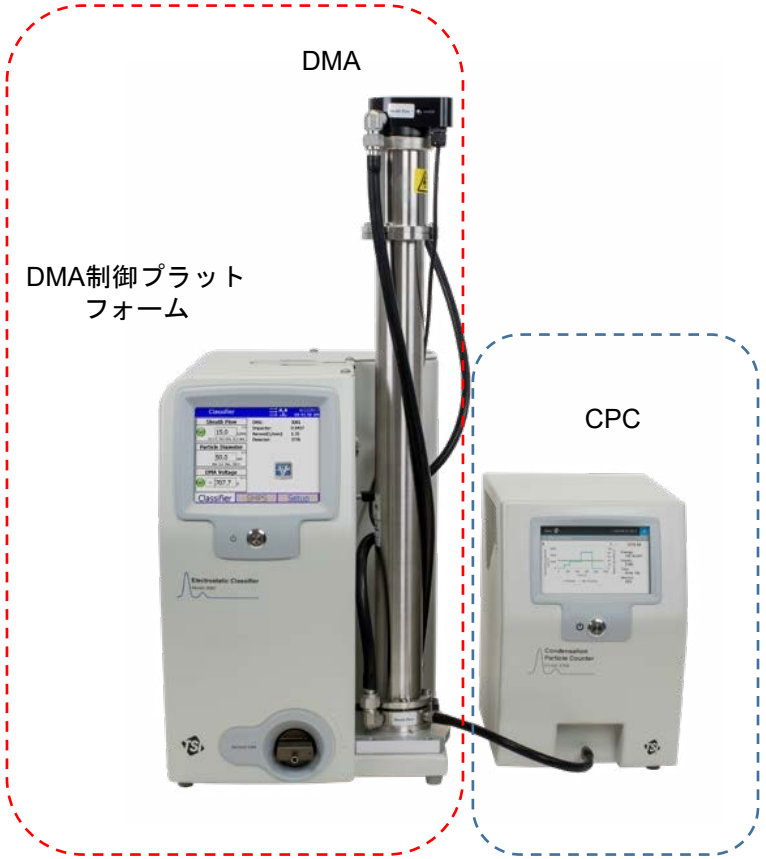
- 既定の中和器(軟X線など)を用いることで平衡帯電状態に調整可能
- ＋1価(赤枠)が計測対象
- －1価設定も可能
- 粒径分布計測(SMPS)用ソフトウェアにて＋1価帯電粒子の計測数を全体量へ算出して出力可能

【参考】
TSI社製静電分級器モデル3082オペレーションマニュアル(REVISION E)
p. B-8 より引用

はじめに　微分型電気移動度法(DMA法)とは　-4-

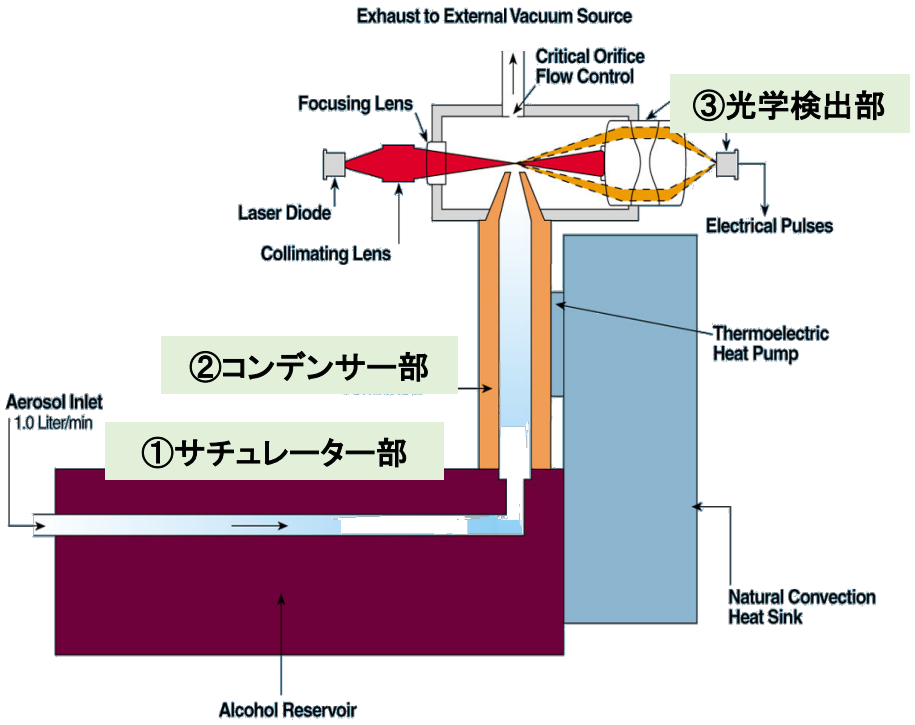
凝縮粒子カウンター(CPC)と組合せることで粒径分布計測器となる。

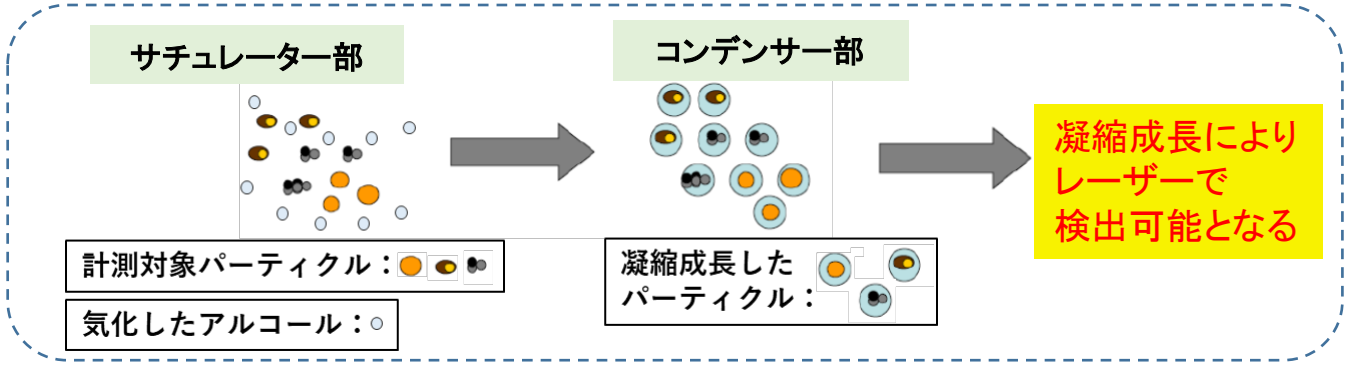
走査式モビリティーパーティクルサイザー
SMPS　Model Series 3938



DMA（静電分級器）　CPC（凝縮粒子カウンター）

CPC内部フロー



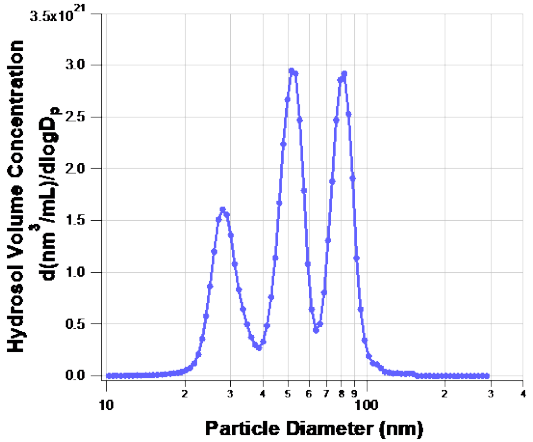


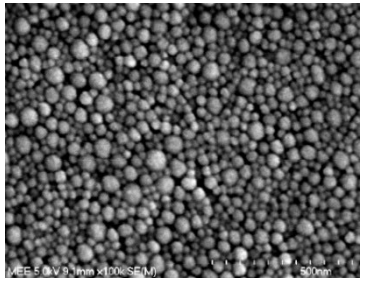
特徴①
微分型電気移動度法(DMA法)を用いた高粒径分解能計測-1-

SMPSでは試料中に含まれる多峰性パーティクルを個別に検出可能。
これにより、ロットごとの粒径のバラつきや凝集状態の変化など、詳細な粒径情報を確認可能。

複数の粒径が混在する場合

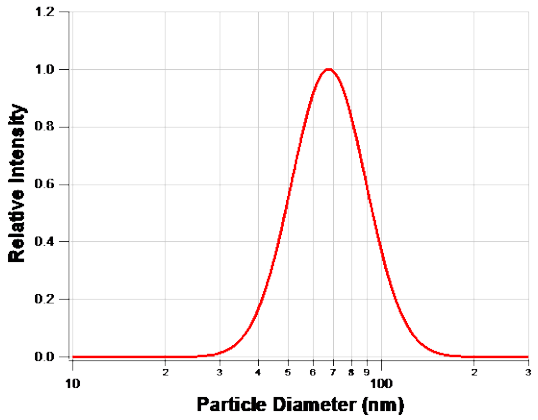
Liqui Scan（DMA法）による
粒径情報データ





SEMによるシリカのスラリ写真

動的光散乱測定装置（DLS）
による動的光散乱評価データ



粒径分解能は128チャンネル/decade

噴霧乾燥するため、ナノバブルの影響も受けない

特徴①
微分型電気移動度法(DMA法)を用いた高粒径分解能計測 -2-

DMA法は29 ～ 143 nmの粒径標準粒子(PSL粒子)の値付けに用いられている

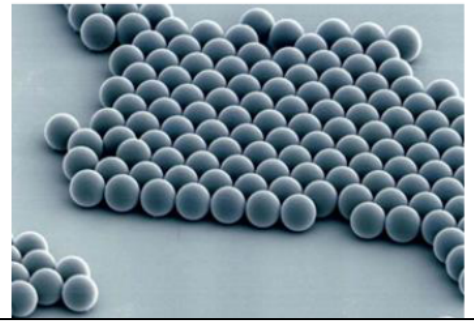
粒径標準

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 μm

粒径測定法
- 計数ミリカン法（絶対測定法）
  100 nm～1 μm
- 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、トレーサビリティーを有しています。

STADEX /
JSR SIZE STANDARD PARTICLES[1)]

（※：参考値）

品番	粒径平均値 μm	拡張不確かさ (k=2) μm	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(2015)

特徴①
微分型電気移動度法(DMA法)を用いた高粒径分解能計測 -3-

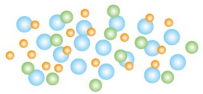
SMPSによるナノパーティクル試料の計測フロー

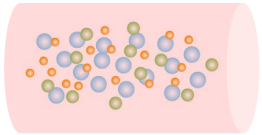
噴霧乾燥法(湿式の場合のみ)

試料液を計測器へ導入 → 加熱＋溶媒除去 → パーティクルの表面電荷を調整 → ナノ粒子を分級（最小1nm～） → 粒子個数濃度を計数

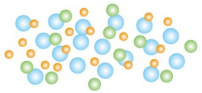
粒径を切替えながら繰り返す(スキャン)

ネブライザ
3076

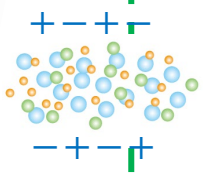




管状ヒーター
＋
蒸気除去器



軟X線中和器
3088



粒子分級装置
DMAシリーズ

凝縮粒子カウンター
CPC37××シリーズ

特徴②
シングルナノ計測に対応 -1-

最小1.1 nmの計測に対応。
最先端半導体製造プロセスに求められるシングルナノサイズ計測が可能。
1990年以降Sub10nmについて、
2009年以降Sub 3nmについて多くの検証を経て実用化されている。

(以下、Sub 3nm文献の一部)

・Iida, K., Stolzenburg, M. R., and McMurry, P. H., (2009)
"Effect of Working Fluid on Sub-2 nm Particle Detection with a Laminar Flow Ultrafine Condensation Particle Counter,"
Aerosol Science and Technology, 43(1): 81–96

・Jiang, J., Chen, M., Kuang, C., Attoui, M., and McMurry, P. H., (2011)
"Electrical Mobility Spectrometer Using a Diethylene Glycol Condensation Particle Counter for Measurement of Aerosol Size Distributions Down to 1 nm,"
Aerosol Science and Technology, 45(4): 510–521

・Jiang, J., Zhao, J., Chen, M., Eisele, F. L., Scheckman, J., Williams, B. J., Kuang, C., and McMurry, P. H., (2011)
"First Measurements of Neutral Atmospheric Cluster and 1–2 nm Particle Number Size Distributions During Nucleation Events,"
Aerosol Science and Technology, 45(4): ii–v

・Wimmer, D., Kreissl, F., Metzger, A., Kurten, A., Curtius, J., Kupc, A., Lehtipalo, K., Riccobono, F., and the CLOUD collaboration (2011)
"Performance of an ultrafine Diethylene Glycol (DEG) based Condensation Particle Counter."
European Aerosol Conference, Manchester, Great Britain, Sept. 4 – 9, 2011.

・Wimmer, D., Lehtipalo, K., Franchin, A., Kangasluoma, J., Kreissl, F., Kurten, J., Petaja, T., Riccobono, F., Vanhanen, J., Kulmala, M., and Curtius, J.他 (2013)
"Performance of diethylene glycol based particle counters in the sub 3nm size range,"
Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 6, 2151-21

特徴②
シングルナノ計測に対応 -2-

ISOでも、シングルナノパーティクルの計測にDMA法が有効であるとの記載があり、
国際的に認知されている。

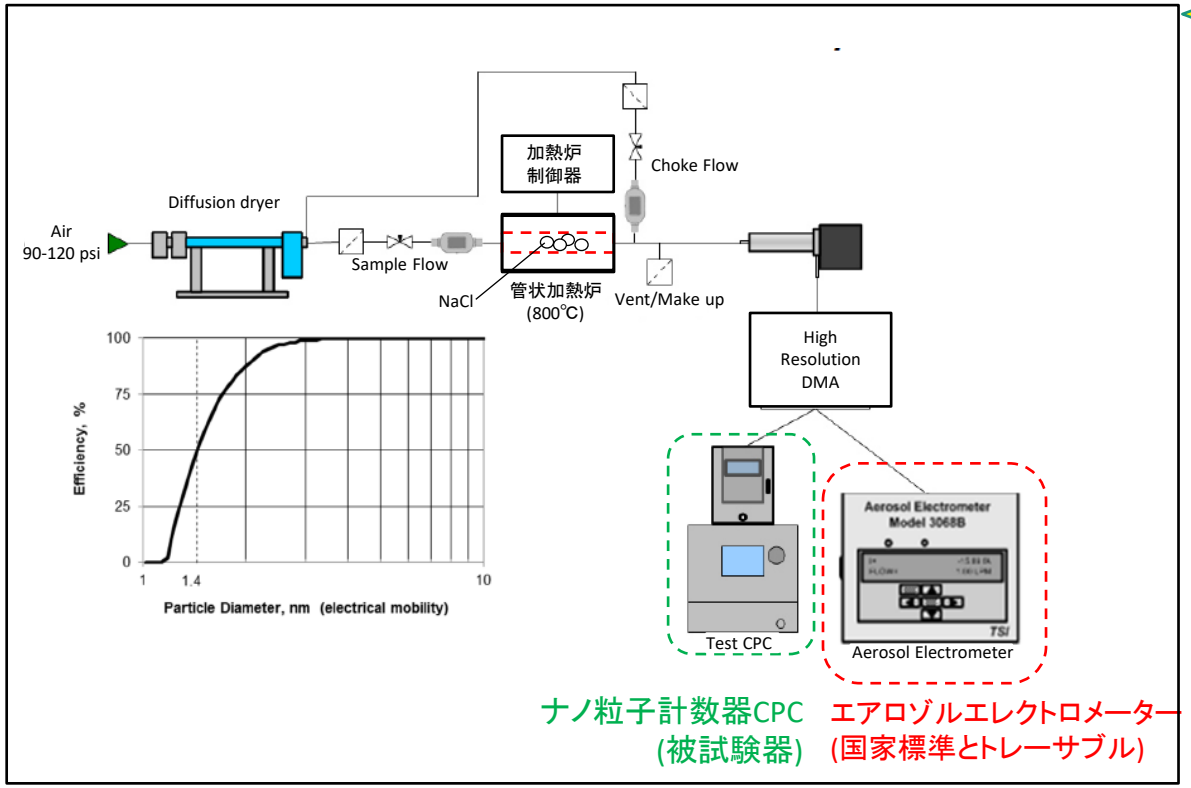
ISO 15900 (2020) :
Determination of particle size distribution
— Differential electrical mobility analysis for aerosol particles

以下、「1. Scope」より抜粋
‘‘This analytical method is applicable to particle size measurements ranging from approximately **1 nm to 1 µm.** ’’

※ISO文中では、
DMAを「DEMC : differential electrical mobility classifier」
DMAを含む計測システムを「DMAS : differential mobility analysing system」 と記載している。

特徴②
シングルナノ計測に対応 -3-

最小1.1 nmの計測に対応。
最先端半導体製造プロセスに求められるシングルナノサイズ計測が可能。



検出器(1nmCPC)の検出下限値試験フロー

・NaCl結晶を加熱炉で蒸発・凝縮させ多分散ナノ粒子を発生し、
さらにDMAで単分散化することで、粒径別検出効率試験を実施。

・参照機器にはエアロゾルエレクトロメーターを使用

・電気移動度粒径として1.4nmが最小検出粒径であると実験的に導出

・上記電気移動度粒径1.4 nm は、
幾何学径と以下の関係にあることが確認されている(参照1)

電気移動度径(d_e)=幾何学径(d_m)+ガス分子の有効直径(D_g)
1.4 nm= 1.1nm + 0.300 nm

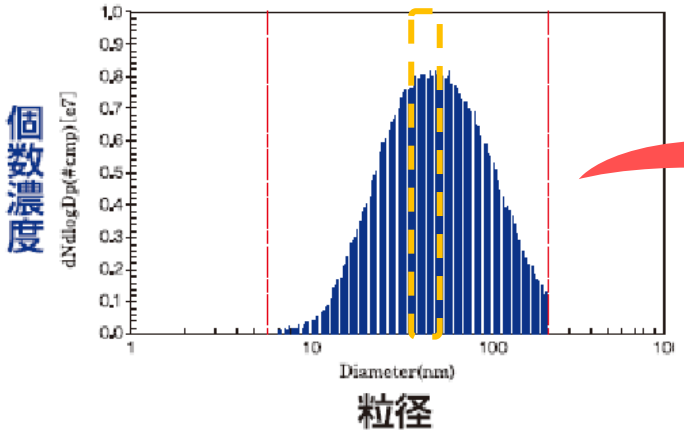
また、Dg=0.300nmは1.4～3 nm(幾何学径)範囲において、1%以内の精度であることが確認された。(参照2)

(参照1)Ku, B. K., and de la Mora, J. F., 2009, “Relation between Electrical Mobility, Mass, and Size for Nanodrops 1–6.5 nm in Diameter in Air," Aerosol Science and Technology, 43(3): 241–249
(参照2) Larriba, C., Hogan, C. J., Attoui, M., Borrajo, R., Garcia, J. F., and de la Mora, J. F., 2011, “The Mobility Volume Relationship below 3.0 nm Examined by Tandem Mobility–Mass Measurement," Aerosol Science and Technology, 45(4): 453–467

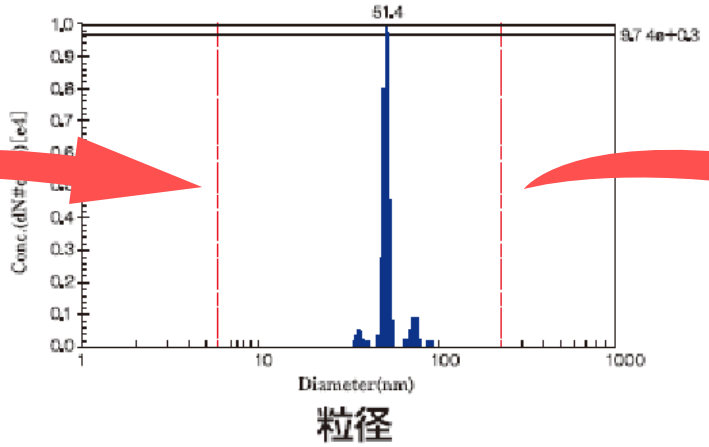
特徴③
任意粒径パーティクルの抽出が可能 -1-

1nm単位で狙った粒径を抽出可能。抽出後に元素分析などで汚染原因を特定可能。

SMPSの計測結果(多分散)

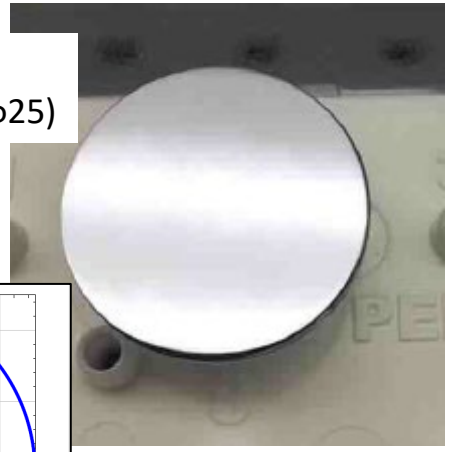


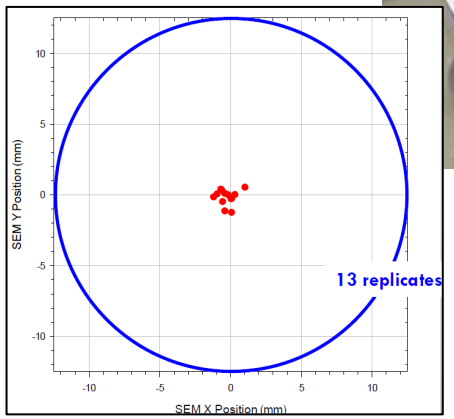
SMPSの計測結果(単分散化後)



単分散化後のパーティクルを捕集

捕集材：
シリコンウエハなど(ϕ25)





捕集部座標(赤点)：
中心部分に集中捕集するため
微量でも分析しやすい

SEM/EDX分析などに活用可能

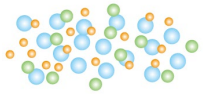
特徴③
任意粒径パーティクルの抽出が可能 - 1-2 -

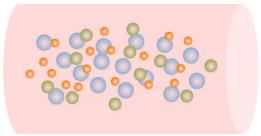
SMPS – Spot Samplerによるナノパーティクル試料の分級捕集フロー

噴霧乾燥法(湿式の場合のみ)

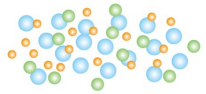
試料液を計測器へ導入 → 加熱＋溶媒除去 → パーティクルの表面電荷を調整 → ナノ粒子を分級（最小1nm～） → ナノ粒子を回収（ 最小5 nm～）

ネブライザ
3076





管状ヒーター
＋
蒸気除去器



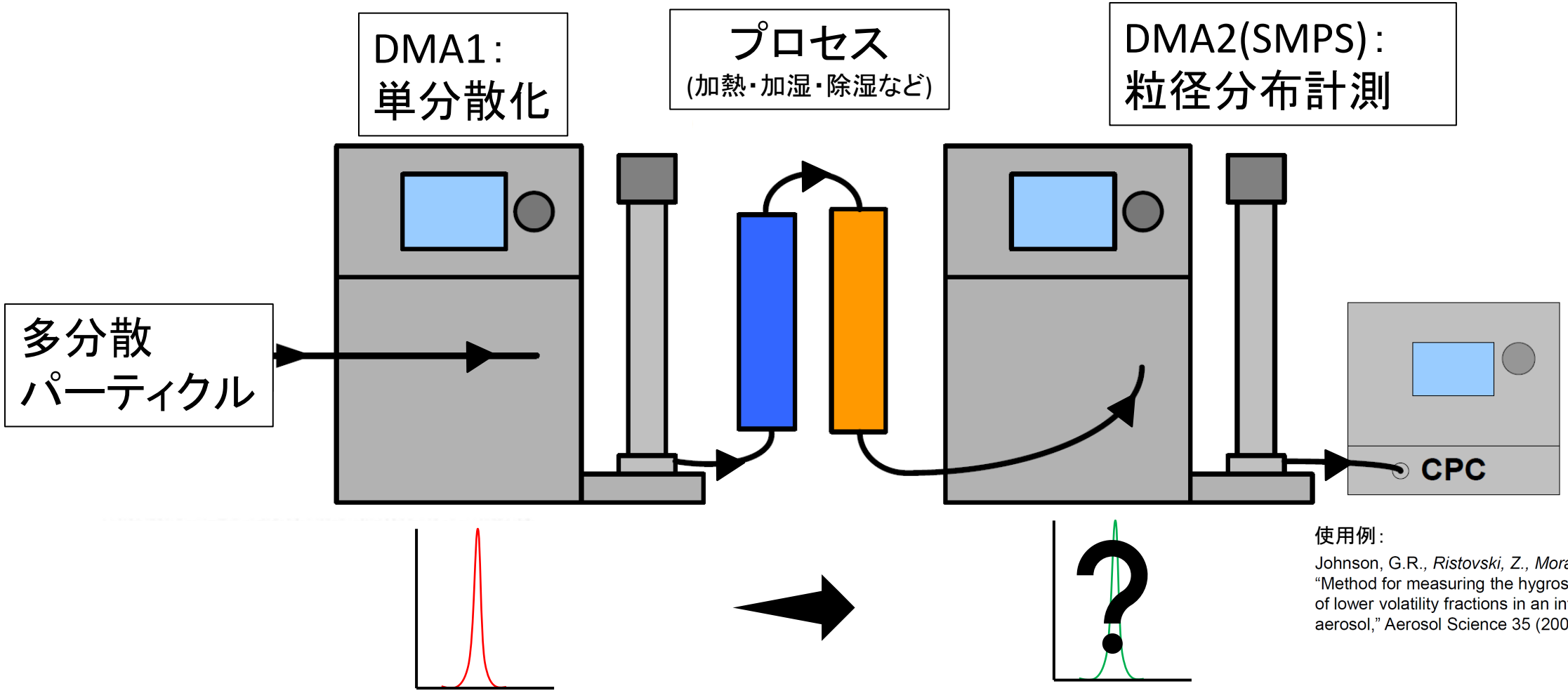
軟X線中和器
3088

粒子分級装置
DMAシリーズ

Spot Sampler
SS110A

特徴③
任意粒径パーティクルの抽出が可能 - 2 -

Tandem DMA：単分散化後、プロセスを介してSMPS計測することで、プロセスが粒径へ与える影響を調査可能

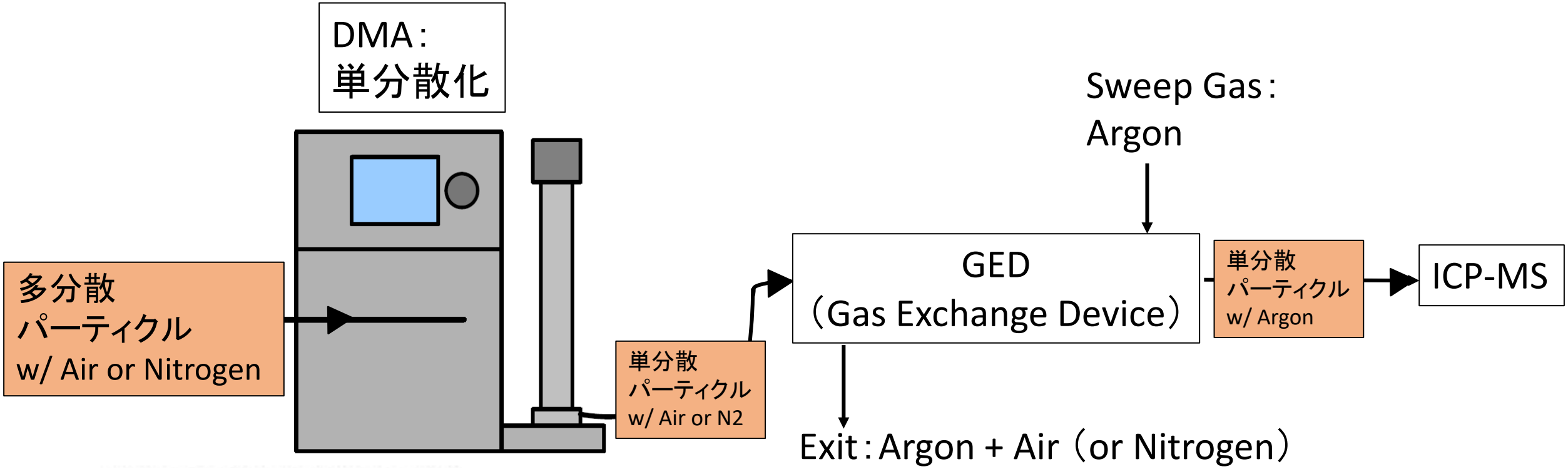


使用例：

Johnson, G.R., *Ristovski, Z., Morawska, L.*, "Method for measuring the hygroscopic behaviour of lower volatility fractions in an internally mixed aerosol," Aerosol Science 35 (2004) 443–455

特徴③
任意粒径パーティクルの抽出が可能 - 3 -

ICP-MSへの単分散粒子導入ツールとして使用可能。金属ナノ粒子の粒径別定量に。



※粒径範囲により、GEDを使用せずDMA上流から
アルゴンベースの多分散パーティクルを導入することも可能

使用例：
Sherrie Elzey et al. “Real-time size discrimination and elemental analysis of gold nanoparticles using ES-DMA coupled to ICP-MS” Anal Bioanal Chem (2013) 405:2279–2288

適用可能装置

(1)定出力エアロゾルアトマイザー 3076 https://www.t-dylec.net/service/3076/

(2)エレクトロスプレー(軟X線型)Model 3482 https://www.t-dylec.net/service/3482/

(3)静電分級器 Model 3082シリーズ https://www.t-dylec.net/service/3082/

(4)軟X線式エアロゾル中和器 Model3088 https://www.t-dylec.net/service/3088/

(5) ナノ粒子径分布計測器 1nmSMPS3938E57 https://www.t-dylec.net/service/1_nm_smps3938e57/

(6)スポットサンプラー 110Aシリーズ https://www.t-dylec.net/service/series110a/

シングルナノパーティクル計測装置については
東京ダイレックにご相談下さい。

Ⓣ Dylec 東京ダイレック株式会社

営業本部　TEL: 03-5367-0891　FAX:03-5367-0892

Mail：info@tokyo-dylec.co.jp

HP：https://www.t-dylec.net/