

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5399415号
(P5399415)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 N 15/02 (2006.01)

G O 1 N 15/02

F

請求項の数 17 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2010-545451 (P2010-545451)
(86) (22) 出願日 平成21年2月4日(2009.2.4)
(65) 公表番号 特表2011-511293 (P2011-511293A)
(43) 公表日 平成23年4月7日(2011.4.7)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2009/051234
(87) 国際公開番号 W02009/098215
(87) 国際公開日 平成21年8月13日(2009.8.13)
審査請求日 平成24年2月3日(2012.2.3)
(31) 優先権主張番号 61/026,592
(32) 優先日 平成20年2月6日(2008.2.6)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
BASF SE
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
D-67056 Ludwigshafen, Germany
(73) 特許権者 508159488
リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ
オブ ミネソタ
アメリカ合衆国, ミネソタ 55455,
ミネアポリス, サウスイースト チャーチ
ストリート 100

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多元的エアロゾル特性決定のための測定システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子(318)を特徴付ける方法であって、

a) 分類ステップにおいて、分類器(124)が使用され、前記全体のクラスが選択され、前記選択されたクラスの前記粒子(318)は、あらかじめ指定される移動度 d_m を有するステップと、

b) 計数ステップにおいて、計数器(130)が使用され、前記選択されたクラスの前記粒子(318)の数 N が決定されるステップと、

c) 電荷決定ステップにおいて、電荷計(132)が使用され、前記選択されたクラスの前記粒子(318)の電荷 Q が決定されるステップと、

d) 評価ステップにおいて少なくとも1つの形態学的パラメータが、前記電荷 Q 、前記数 N 、および前記移動度 d_m から決定され、前記形態学的パラメータは、前記粒子(318)の凝集状態に関する情報のうち少なくとも1つの項目を含み、

キャリブレータ(120)が用いられ、ラインシステム(112)が粒子(318)の流れを誘導するために使用され、分類器(124)、計数器(130)、及び電荷計(132)がラインシステム(112)に接続され、計数器(130)及び電荷計(132)が、ガイドシステム(112)の並列分岐(134、136)に配置される方法。

【請求項2】

少なくとも一種の形態学的パラメータは、緩い凝集塊クラスと部分的に凝集した粒子と凝集体との間の区別である形態学的凝集塊クラスへの分類に関する情報と、内部気孔率、

10

20

および／または凝集塊もしくは凝集体の気孔率と、見掛け密度、凝集塊もしくは凝集体の密度と、粒子（３１８）当たりの一次粒子（３１６）の数と、一次粒子サイズ a と、一次粒子サイズ分布と、形状因子という情報の項目のうちの少なくとも１つを含む請求項１に記載の方法。

【請求項３】

スキャンステップにおいて、前記方法のステップ $a) \sim c)$ が、個々に、グループで、または全体で、繰り返し実行され、前記総量の異なるクラスが各繰返しで選択される、請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

前記評価ステップで、前記電荷 Q 、前記数 N および前記移動度 d_m と、前記形態学的パラメータとの間の既知の関係が使用され、該既知の関係は、少なくとも１つの校正関数、および／または経験的、半経験的、または分析的な手段により決定される校正曲線（３２０、３２２、３２４）を含む請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項５】

感度 S が前記電荷 Q および前記数 N から形成され、前記感度 S は前記電荷 Q および前記数 N の関数である、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。

【請求項６】

前記電荷 Q および前記数 N は、異なる移動度 d_m を有する複数の異なるクラスに対して決定され、前記形態学的パラメータを決定するための前記評価ステップにおいて、前記形態学的パラメータでパラメータ化される適合関数（４１０）が、前記電荷 Q および前記数 N 、および／または前記電荷 Q および前記数 N から形成される感度 S に合わせられ、前記感度 S は前記電荷 Q および前記数 N の関数である、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。

【請求項７】

前記形態学的パラメータを使用する評価ステップにおいて、前記変数 d_m 、 Q 、および N と異なる少なくとも１つのターゲット変数 X が決定され、前記ターゲット変数 X は、前記粒子（３１８）の前記選択されたクラスを少なくとも部分的に特徴付ける、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。

【請求項８】

前記ターゲット変数 X は、前記粒子（３１８）の数と、前記粒子（３１８）の表面積と、前記粒子（３１８）の体積と、前記粒子（３１８）の質量と、前記粒子（３１８）の形状因子と、凝集塊当たりの一次粒子（３１６）の数と、表面分布と、体積分布と、質量分布と、形状因子分布と、数の分布と、内部気孔率および／または凝集塊もしくは凝集体の気孔率と、見掛け密度と、凝集塊もしくは凝集体の密度というターゲット変数のうち少なくとも１つを含む請求項７に記載の方法。

【請求項９】

少なくとも前記方法ステップ $a) \sim c)$ が、異なる移動度 d_m を有する異なるクラスで繰返され、それぞれの場合に、前記ターゲット変数 X が突き止められ、ターゲット変数分布が、移動度 d_m の関数としてのターゲット変数分布が突き止められる、請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

サンプリングステップにおいて、選択されたクラスの若干量の前記粒子（３１８）が取り出され、前記取り出された粒子（３１８）の前記量が、イメージング法に導入される、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１１】

粒子（３１８）を特徴付けるための装置（１１０）であって、

a) 前記総量のクラスを選択するように設計され、前記選択されたクラスの前記粒子（３１８）はあらかじめ指定される移動度 d_m を有する分級器（１２４）という要素と、

b) 前記選択されたクラスの前記粒子（３１８）の数 N を決定するように設計される計数器（１３０）という要素と、

10

20

30

40

50

c) 前記選択されたクラスの前記粒子(318)の電荷Qを決定するように設計される電荷計(132)という要素と、

d) 前記電荷Q、前記数N、および前記移動度 d_m から少なくとも1つの形態学的パラメータを決定するように設計され、前記形態学的パラメータは、前記粒子(318)の凝集塊状態に関する情報のうち少なくとも1つの項目を含み、

装置(110)が、粒子(318)の流れを誘導するためのラインシステム(112)を含み、分類機(124)、計数器(130)、及び電荷計(132)がラインシステム(112)に接続され、計数器(130)及び電荷計(132)が、ガイドシステム(112)の並列分岐(134、136)に配置される装置(110)。

【請求項12】

10

前記計数器(130)が接続される第1の分岐(134)を通る第1の部分流量と、前記電荷計(132)が接続される第2の分岐(136)を通る第2の部分流量との間の分岐比が、既知である、または設定可能であり、前記第1の部分流量および前記第2の部分流量が等しい請求項11に記載の装置(110)。

【請求項13】

少なくとも1つの試料採取器(128)を、具体的には前記ラインシステム(112)に接続される試料採取器(128)をさらに含み、前記試料採取器(128)は、選択されたクラスの若干量の前記粒子(318)を取り出し、かつイメージング法および/または化学分析に導入するように設計される、請求項11又は12に記載の装置(110)。

【請求項14】

20

前記分級器(124)は、静電分級器、拡散分級器、固着分級器、粒子質量分級器のうち少なくとも1つを有する、請求項11～13のいずれか一項に記載の装置(110)。

【請求項15】

計数器(130)は、凝縮粒子計数器および/または凝縮核計数器、レーザ計数器、帯電した粒子(318)により引き起こされる電流から粒子数および/または粒子流量を推測するように設計される静電計数器のうち少なくとも1つを有する、請求項11～14のいずれか一項に記載の装置(110)。

【請求項16】

定義された電荷状態を前記粒子(318)、および/または前記粒子(318)の前記選択されたクラスに課すように設計される少なくとも1つの電荷状態生成器(122)を、具体的には前記分級器(124)の上流に接続される少なくとも1つの電荷状態生成器(122)、および/または前記分級器(124)の下流に接続される1つの電荷状態生成器(122)をさらに含む、請求項11～15のいずれか一項に記載の装置(110)。

30

【請求項17】

環境解析の分野、及び/又は労働安全又は毒物学の分野、プロセス制御の分野から選択される分野におけるエアロゾルモニタリング方法であって、

少なくとも一種のエアロゾルの使用に基づいて用いられる方法で、エアロゾルは装置(110)によりモニターされ、

請求項11～16の何れか1項に記載の装置(110)が使用されることを特徴とする方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子の総量の特性決定のための方法および装置に関する。より詳細には、粒子は、エアロゾル粒子とすることができ、具体的には、微粒子および/またはナノ粒子とすることができる。本発明は、さらにエアロゾル監視における装置の使用に関する。本発明による方法および装置は、たとえば、環境の分析、作業場の保護、またはプロセス監視の分野で使用されることができる。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

「エアロゾル」は、一般に、固体および／または液体の浮遊粒子（一般に、以下で「粒子」とも呼ばれる）、ならびに気体媒体の、具体的には空気の混合物を意味するために以下で使用される名称である。一般的な言葉で言えば、本発明は、粒子を特徴付けるための方法および装置に関する。上記のエアロゾルは、具体的には、マイクロメートル領域、すなわち、 $< 1, 000 \mu\text{m}$ の領域、および／またはより好ましくはナノメートル領域、すなわち、 $< 1, 000 \text{nm}$ の領域の粒子を有するエアロゾルを意味する。

【 0 0 0 3 】

エアロゾルの調査および特性決定は、自然科学、技術、医学、および日常生活の様々な領域で重要な役割を果たす。例として、エアロゾルの表面分布および表面形態が、たとえばナノ粒子の毒性、ならびにたとえばエアロゾルおよびナノ粒子により引き起こされる作業場汚染の評価にとって決定的影響を与えることができるので、エアロゾルおよびエアロゾル粒子の表面特性決定が、環境分析および医学の分野で重大な役割を果たす。

【 0 0 0 4 】

粒子の構造の知識は、具体的には凝集構造の知識は、ナノ粒子の作業場汚染評価、吸入毒性の可能性のパラメータ化、および気体ナノスケール粒子の合成におけるプロセス制御に不可欠である。粒子形成をオンラインで観測することは、同様にたとえば気象学、気候研究、またはエアロゾル物理学といった多くの別分野でとても興味深い。

【 0 0 0 5 】

具体的には、気体で運ばれるナノスケール粒子が、すなわち、たとえば $< 1, 000 \text{nm}$ のサイズを有する粒子、またはさもなければマイクロメートル粒子、すなわち、たとえば $< 1, 000 \mu\text{m}$ のサイズを有する粒子が、しばしばいわゆる一次粒子）の凝集塊または凝集体、すなわち焼結した凝集塊の形をとる。この場合、凝集塊の構造は、たとえば鎖および／または分岐のやり方で緩く連結される、またはおそらく球状にさえ焼結される。

【 0 0 0 6 】

粒子またはエアロゾルを特徴付けるために、オンラインであれオフラインであれ、粒子の特性に関する重要な言明が行われることができるようになる多数の異なる装置および方法が開発されている。以下の本文では、「オフライン」測定は、本明細書では気体流と関係なく測定が、たとえば時間のずれを伴い、および／または別個の装置で達成される測定である。対照的に、「オンライン」測定は、直接、かつ大きな時間のずれが少しもなく行われる測定であり、たとえばリアルタイム測定、または少なくともほぼリアルタイムで行われる測定である。

【 0 0 0 7 】

本明細書において、そのような粒子の検出および計数が、具体的にはナノ粒子の分野で既に重要な役割を果たしている。多数の異なるタイプの粒子計数器（particle counter）が知られ、市販されており、異なる測定原理に基づいている。たとえば、1つの測定原理は、たとえばレーザ光といった光による検出に基づいている。そのようなレーザ粒子計数器の一例が、国際公開第91/08459号パンフレットで開示されている。極微粒子（ultra small particle）のための別の粒子計数器または粒子検出器は、たとえば国際公開第2007/000710号パンフレットで開示されている粒子計数器が、荷電効果に基づいている。散乱光法（たとえば、散乱レーザ光）に基づくオンライン測定技法などの別のオンライン測定技法も知られている。国際公開第2007/000710号パンフレットで開示されている粒子センサなどの別の計数器および検出器が、静電原理に基づいている。たとえば従来の光技法を使用することが比較的困難な低い方のナノメートル領域の粒子といった非常に微小な粒子さえ検出することができるように、具体的には、いわゆる凝縮核計数器または凝縮粒子計数器（CPC）を使用することでもできる。これらの計数器または検出器では、これらの粒子周辺に凝縮物のスリーブを提供することにより、たとえばブタノールを含む凝縮物の薄膜を堆積させることによって、粒子のサイズが人工的に大きくされる。次に、このやり方でサイズが大きくなった粒子は、比較的容易に検出されることができる。米国特許第4,790,650号明

10

20

30

40

50

細書が凝縮物粒子計数器の一例を開示している。

【0008】

純粹に粒子を検出および計数するほかに、粒子の検出に対応して一緒に、分類も役割を果たす。従来、粒子は粒子の移動度、すなわち粒子の速度と粒子に作用する力の比に従って、粒子をクラスまたは部分に分類することにより、電気力学的やり方で分類される。電氣的に帯電した粒子の場合、具体的にはいわゆる電気移動度（しばしば z とも呼ばれる）が、すなわち粒子の速度と粒子に作用する電場の比がこの場合には使用される。

【0009】

液体または流体（気体または液体）中を移動する物体の移動度は、通常いわゆる移動度径 d_m により表される。移動度径は、しばしば移動度相当径とも呼ばれる。これは、流体（たとえば使用されるキャリアガス）中で上記移動度を有する仮想球の直径である。

【0010】

たとえば粒子の移動度に従って粒子を分離することを意図する多数の装置および方法が分類のために開発されている。一例が、いわゆる微分型移動度分析器（*differential mobility analyzer*、DMA）である。これらの分析器は一般に、たとえば可変のまたは固定のあらかじめ指定される幾何学的寸法の関数、および／または可変のまたは固定のあらかじめ指定される電圧の関数として、粒子流から特定の電気移動度の粒子だけを通過させることができる可変電気フィルタである。そのような微分形移動度分析器の例が、国際公開第2007/016711号パンフレットで公開されている。このタイプの分級器が、特定のフィルタにかけられたクラス中の粒子の数または濃度が直接カウントされるようにする対応する計数器にしばしば接続される。このやり方は、たとえば、クラスを変更することにより、粒子の総量の濃度分布および粒子サイズ分布を決定することができる。そのような機器は、たとえば、小さな構造差を有するが、「DMP S」機器（微分型移動度粒径測定器）、SMP S（走査型移動度粒径測定器）、またはFMP S（高速移動度粒径測定器）と呼ばれ、以下の本文ではこれらの原理間の違いは重要ではない。測定器または計数器に直接接続されるそのような分級器システムの例が、たとえば米国特許出願公開第2006/0284077号明細書、米国特許出願公開第2004/0080321号明細書、英国特許第2378510号明細書、英国特許第2374671号明細書、英国特許第2346700号明細書、または国際公開第99/41585号パンフレットで開示されている。

【0011】

帯電している粒子または粒子流は、従来技術から知られる多くの方法または装置で重要な役割を果たすので、粒子上に所定の電荷を作り出すことができる多数の装置が開発されている。以下で「荷電状態生成器」または「チャージャ」とも呼ばれるこれらの装置が、たとえば粒子上に特定の電荷分布（たとえば、粒子が1つ、2つ、またはそれより多い正および／または負の素電荷を受け取る確率）、または固定してあらかじめ指定される数のそのような電荷を作り出すことができる。そのような装置の一例が、欧州特許第1678802号明細書、国際公開第00/787447号パンフレット（この場合、DMAおよびCPCに関連する）、または独国特許第19846656号明細書で開示されている。同数の正電荷および負電荷が作り出された場合、そのような荷電状態生成器はしばしば、たとえば米国特許第6,145,391号明細書で開示されるなどの中和装置とも呼ばれる。

【0012】

上記で説明されたように、粒子の、具体的にはエアロゾルのオンライン特性決定粒子では、球形相当の粒子サイズが一般に仮定される。この場合、移動度径 d_m が常に使用されるので、このことは、たとえば上述のDMP S法、SMP S法、およびFMP S法の基礎である。しかし、このことは、確認された特性値がさらに使用される場合、潜在的に重大な誤差を生む可能性がある。例として、異なるタイプの凝集塊が区別されることができない。さらに、直径の誤差はまた、3乗まで粒子の体積計算に、したがって（密度が知られている場合）粒子の質量計算にも作用する。質量濃度の決定で生じる誤差は重大である。

既知の方法および装置の不正確さはまた、粒子表面積の計算で非常に顕著になり、粒子表面積では、直径の誤差が2乗まで作用する。このことは、具体的には粒子の表面積および表面分布が重大な役割を果たす毒物学の分野では既知の方法および装置の重大な不利な点となる。さらに、たとえば棒の形状、球の形状、板の形状の間の差、または同様の形状差が役割を果たす形状因子が、既知の方法を使用してほとんど検出されることができない。

【0013】

したがって、一次粒子径、凝集塊粒子当たりの一次粒子数、および凝集塊の形状因子についてのオンライン決定、ならびに別の表面特異的パラメータのオンライン決定が結局、市販の測定方法を使用して行われることがほとんどできない。これらのパラメータを決定するために、従来オフライン測定法が使用され、この場合、粒子の一部を別の特性決定法に導入するために、粒子の一部が、たとえば試料採取器(sampler)により総量から取り出される。例として、これらの別の特性決定法は、たとえば走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、または原子間力顕微鏡(AFM)といったイメージング特性決定法とすることができる。試料が総量から取り出されることができこのタイプの試料採取器の例が、たとえば、国際公開第2004/009243号パンフレット、または特開2007-127427号公報で開示されている。しかし、上記のオフライン法は、費用や時間がかかり、具体的には、たとえばプロセスパラメータ、製造パラメータ、または作業場での保護の分野における安全測定についてといった特性決定についての評価に基づくオンラインの特性決定および/または制御を可能にしない。

【0014】

粒子径についての上記の問題を解決する別の手法が、粒子径が計測学的方法ではなく荷電理論、および凝集塊上に作用する抗力に関係する理論に基づき決定されるという事実に基づく。そのような理論的または半経験的な方法の一例が、A. Lallらによる「電気移動度分析による超微細凝集体の表面積分布および体積分布のインライン測定：I. 理論的分析(On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: I. Theoretical analysis)」、Aerosol Science 37(2006)260-271、および「電気移動度分析による超微細凝集体の表面積分布および体積分布のインライン測定：II. 測定値と理論の比較(On-line measurement of ultrafine aggregate surface area and volume distributions by electrical mobility analysis: II. Comparison of measurements and theory)」、Aerosol Science 37(2006)272-282、で得られることができる。ここで説明されるモデルは、凝集塊に作用する抗力、および凝集塊の帯電効率に関係する計算を使って、DMAまたはSMPSを用いて行われる移動度分析を組み合わせる。同時に制約となる多数の仮定に基づく理論的手法が使用される。たとえば、凝集塊は一次粒子を含むと仮定される。後者は球形でなければならず、前もって既に知られている一次粒子サイズ a を有する。さらに、凝集塊の表面は、アクセス可能でなければならない。このことは、一次粒子が互いに点在することを意味し、たとえば、凝集塊が、明らかに融合している一次粒子を有することを除外する。したがって、この方法は、部分的に焼結した凝集塊(凝集体)に適用されることができない。したがって、結局、説明されたモデルは、モデルが現実的結果を提供するように満たされなければならない、モデルに基づく制約および仮定を多数含む。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、上記で説明された既知の方法および装置の不利な点を回避する、粒子の総量の特徴付けるための方法および装置を具体的に述べるのが本発明の目的である。具体的には、この方法および装置は、正確な粒子幾何形状に依存する、特徴的なターゲットサ

イズ、および／または同様にこれらのターゲットサイズの分布のオンライン決定ができるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的は、独立請求項の特徴を有する方法および装置により達成される。本発明の有利な成果が独立請求項で例示される。すべての請求項の表現が、参照により本明細書中に含まれる。

【0017】

処理中、直接、または少なくとも間接的に形態学的情報の少なくとも1項目が得られることができる装置および方法自体が知られている、粒子を特徴付けるための装置および方法を組み合わせることが本発明の基本的考え方である。以下で「形態学的パラメータ」と呼ばれる上記の形態学的情報は、粒子の凝集塊状態に関する形態学的情報の項目を、より正確には、粒子が、部分的に焼結した凝集体として、あるいは完全に凝集した凝集体または凝集塊として、緩く焼結した（鎖形の、または分岐した）凝集塊の形で存在するかどうかに関する情報を含むものである。したがって、たとえば、形態学的クラスへの分類が行われることができる。しかし、形態学的集塊クラスへの分類に関する情報の項目の代わりに、またはそれに加えて、少なくとも1つの形態学的パラメータが別の情報を含むことができる。たとえば、形態学的パラメータは、粒子当たりの一次粒子の数、および／または一次粒子サイズ a 、および／または一次粒子サイズ分布、および／または形状因子を有することができる。形状因子は、たとえば、板の形状、棒の形状、管の形状、または同様の形態を区別する因子である。形態学的パラメータはまた、内部気孔率、および／または凝集塊もしくは凝集体の気孔率、および／または見掛け密度、および／または凝集塊もしくは凝集体の密度を含むことがある。以下でより詳細に例が説明される。

【0018】

したがって、A. A. Lal1らの上記で説明された刊行物などの既知の半経験的および理論的な手法とは対照的に、本発明は、粒子の形態に関する仮定、または既知の情報を使用される必要がないが、この場合、緩く焼結した凝集塊、部分的に焼結した凝集体、または完全に焼結した凝集塊、すなわち、たとえばほぼ球形の凝集塊のどちらが存在するかという区別が形態学的やり方で行われることができる方法を提供する。

【0019】

すなわち、粒子の総量の特徴付ける方法が提案される。この場合、総量は、粒子の量であり、好ましくは固体粒子および／または懸濁粒子としての小滴の量であり、量は上記の粒子を多数、好ましくは100個の粒子より多く、より具体的には1、000個の粒子より多く含む。粒子のこの総量は、具体的には、エアロゾルである。すなわち、たとえば空気中の粒子といった、気体で運ばれる粒子である。粒子は、具体的には微粒子、および／または好ましくはナノ粒子でもよい。「エアロゾル」、および「微粒子」または「ナノ粒子」という用語の定義に関しては、上記の説明を参照できる。

【0020】

本発明により提案される方法は、以下に例示される方法ステップを含み、該方法ステップは、例示される順序で実行されることが好ましい。しかし、例示される順序以外の順序も実行可能である。さらに、該方法に列挙されない追加のステップが実行されることができる。さらに個々の方法ステップ、または方法ステップのグループが、繰り返し実行される、または、さらにそれらのステップが時間に関して少なくとも部分的に重なるように実行されることも可能である。方法は以下のステップを含む。

【0021】

a) 分類ステップにおいて、総量のクラスが選択され、選択されたクラスの粒子は、あらかじめ指定された移動度 d_m を有する。

【0022】

「移動度」という用語に関しては、上記の説明を参照することができる。「移動度」は、広い観点から考えられるべきであり、分類のために使用される方法に依存する。一般に

、この用語は、力の作用に対する反作用として、粒子により仮定される移動状態と力自体の間の関係を説明するように意図されている。この一例が比例定数である。移動度の正確な定義は、具体的には使用される分類法に強く依存することがあり得る。この一例が電気移動度である。移動度は、拡散分離器 (diffusion separator) ではたとえば拡散相当径 (diffusion equivalent diameter)、ナノインパクト (nano-impactor) では固着相当径でもあり得る。移動度はまた、具体的には機械的移動度でも、具体的に好ましくは電気力学的移動度でもよい。しかし、実際の意味での特定の移動度の代わりに、またはそれに加えて、移動度に一意に関係する変数を使用することもできる。したがって、以下の本文は、別の可能な定義を制限することなく、同様に用語 d_m により示される移動度径を使用して「移動度」という用語を示す。上記で例示されたように、この移動度径の場合の仮定が、粒子は移動度径 d_m を有する球であるということである。

10

【0023】

クラスを選択するとき、固定してあらかじめ指定される移動度を選択できる。しかし、代わりに、またはさらに、一般的に実際は、最も正確な分類法でさえ、常に一定の最小分解能があるので、または移動度区間が故意に選択されるものであるので、あらかじめ指定される移動度は、移動度の開区間、半開区間、または閉区間を含む。

【0024】

分類ステップを実行するために、以下の装置の説明でより詳細に説明されるように、原則的にすべての既知の分類法および/または分類装置を、たとえば導入部で説明された従来技術から知られる分類法を使用することができる。具体的には、DMAを使用するなどの静電気分離法の使用が好まれる。

20

【0025】

この場合、「選択」は、残っている粒子の選択されたクラスが、この選択されたクラスを別個に使用するために、総量から分離されることを意味するものとして理解されることが好ましい。例として、粒子の総量が、貯蔵コンテナおよび/またはラインシステム内に存在することがあり、この場合、選択されたクラスは、たとえば選択コンテナおよび/またはラインシステム内に出力される。

【0026】

b) 提案される方法は、計数ステップをさらに含む。この計数ステップにおいて、選択されたクラスの粒子数 N が決定される。

30

【0027】

「数」は、今度は、選択されたクラスの限定された量の数に直接意味するものと理解されることができる。このことは、具体的には選択されたクラスの粒子が、たとえば密閉容器内で利用可能になる場合、または選択されたクラスが別のやり方で閉ざされた場合に事実であることがある。しかし、選択されたクラスの粒子の絶対数の決定の代わりに、またはそれに加えて、今度は、たとえば粒子流量といった数と直接相関がある変数が使用されることもできる。このことは、選択されたクラスが、たとえば選択されたクラスが連続して利用可能になる粒子流の形で連続して利用可能になる場合、特に役立つ。この場合、粒子流量が、すなわち、たとえば時間単位当たり送り管を通して流れる粒子数、体積流量、および同種のもので、数 N とすることができる。

40

【0028】

計数ステップを実行するためには、原則的に、今度はすべての既知の計数法が、たとえば従来技術から既知の上記で説明された計数法を使用することができる。可能な実施形態については、今度は、装置の以下の説明、または例示的实施形態が参照される。

【0029】

c) 別の方法ステップ (電荷決定ステップ) において、選択されたクラスの粒子の電荷 Q が決定される。

【0030】

粒子数 N と類似して、今度は、たとえば粒子の選択されたクラスの限られた量の絶対電

50

荷、および／またはラインシステムのパイプ部分内、または測定箱内に存在する粒子の絶対量といった絶対電荷を決定することができる。総電荷、または粒子数が既知の場合、平均電荷がここで決定される。総電荷の代わりに、またはそれに加えて、今度は、粒子数 N に類似して、たとえば電流 I または電流密度といった相関する変数を使用することもできる。たとえば、時間単位あたりに流れる電荷、すなわち電流 I を決定することができる。このことは具体的には、測定が連続して行われる上記で説明された場合に、すなわちたとえば選択されたクラスが連続して利用可能になる場合に役立つ。この場合、今度は、原則的に、たとえば上記で説明された方法といった、従来技術から知られる電荷決定のためのあらゆる方法を使用することができる。たとえば、 $NSAM$ を使用して測定された電流 I を、「電荷 Q 」として直接使用できる。別の可能な実施形態については、上述の可能な装置の説明が参照される。

10

【0031】

選択されたクラスの粒子に最初の段階で電荷を加えるために、粒子間摩擦、または互いの間の粒子の衝突の影響などの自然のメカニズムを使用することができる。しかし、以下でより詳細に説明されるように、具体的には、選択されたクラスの定義された電荷状態が達成される別の電荷生成ステップを実行することが好ましい。

【0032】

d) 別の方法ステップ(評価ステップ)において、電荷 Q 、数 N 、および移動度 d_m から少なくとも1つの形態学的パラメータが決定される。

【0033】

20

上記で説明されたように、形態学的パラメータは、粒子の凝集塊状態に関する形態学的情報を含む。この形態学的パラメータは、たとえば、1つまたは複数の数、ベクトル、行列、または形態学的クラスへの分類を含むことができる。少なくとも1つの形態学的パラメータが以下の項目の情報を、すなわち、具体的には緩い凝集塊と部分的に凝集した粒子と凝集体の間の区別といった形態学的凝集塊クラスへの分類に関する情報、粒子当たりの一次粒子数、一次粒子サイズ、一次粒子サイズ分布、形状因子を含むならば特に好ましい。

【0034】

この場合、一次粒子サイズ a は、個々の粒子が形成される一次粒子のサイズ(これは、たとえば直径および／または半径を意味する)を意味するものと理解される。具体的には凝集塊は、一般にたとえば球形の一次粒子、または容易に決定されることができる簡単な幾何形状の別のタイプの一次粒子から形成されるので、そのような一次粒子は、一般にたとえばイメージングオフライン測定といった、たとえばオフライン測定により従来の方法で決定されることができる(たとえば円、および／または正方形および長方形などの別の幾何学的基本要素を2次元画像に合わせる手段を用いるといった、たとえば画像評価法による)。具体的には、凝集塊の場合、第1近似で、一次粒子の表面積の総計が全粒子の表面積を作り上げる、および／または一次粒子の体積の総計が全粒子の体積を作り上げると仮定することができる。類似して、たとえば、一次粒子サイズ分布を、たとえば平均一次粒子サイズ、または粒子内部の一次粒子サイズ分布を考慮することにより見積もることも可能である。

30

40

【0035】

以下でより詳細に説明されるように、少なくとも変数 Q 、 N 、および d_m と、形態学的パラメータとの間の一意の関係をおおむね確立することができる。この関係は、たとえば経験的、半経験的、あるいは分析的または理論的な考察を使用して得られることができる。例として、この関係は、単一変数関数、多変数関数、グラフ、値のテーブル、電子的テーブルの形式、または同様の形式で記録され、方法ステップ d) で使用することができる。

【0036】

評価ステップはまた、連続して2つ以上の形態学的パラメータを決定することを含むことができる。たとえば、変数 Q 、 N 、および d_m 間の既知の関係を使用して、たとえば緩

50

く凝集した鎖型状態または分岐状態といった特定の形態学的クラスが存在すると結論づけることができる。このことが行われるのは、たとえば、以下に説明されるように、あらかじめ指定される d_m について、特定の形態学的クラスが粒子数当たりの特定の電流を生み出し、その結果、粒子数当たりの上記電流が実際に測定された場合、上記クラスが存在するに違いないということが分かったときである。この場合、その形態学的クラスが存在するに違いないという知識から、別の形態学的パラメータを推測することが可能であり、このことは通常、従来の方法で仮定されているが、本発明の方法で得られる。たとえば、以下で詳細に説明されるように、較正関数をこの目的で使うことができる。たとえば、変数 Q 、 N 、および d_m から、確認された形態学的クラスに対して有効な較正関数を用いて、一次粒子サイズ a 、または一次粒子サイズ分布さえも確認することができる。

10

【0037】

従来技術から知られる方法および装置の上述の問題は、提案される方法を使用してエレガントに使用されることができる。たとえば、オンラインで決定することができる形態学的パラメータに基づき、表面積、体積、凝集塊もしくは凝集体当たりの一次粒子数、内部気孔率および/または凝集塊もしくは凝集体の気孔率、見掛け密度、凝集塊もしくは凝集体の密度、あるいは同種のものなどの多数の別の特徴的な変数（以下で「ターゲット変数」と呼ばれる）を決定することができるので、提案される方法により、具体的には粒子総量のオンライン特性決定が可能になる。したがって、測定変数から、具体的にはナノスケール凝集塊の多数の別の構造パラメータを決定することができるこの決定は、オフライン分析の助けなしに行われることができることが好ましい。この場合、簡単な球形モデルの移動度径から、たとえば一次粒子モデルといった、形態学的外観を考慮に入れるより現実的なモデルへの変更があるので、既知の方法および装置で可能なよりも相当高い精度でターゲット変数を決定することができる。このやり方で、具体的には粒子の毒性、環境適合性、反応性、または同様の特性が、従来の方法を使った場合よりもはるかによく予測または見積もられることができる。測定はオンラインで行われるので、提案される方法はさらに、たとえば開ループおよび/または閉ループのプロセス制御のために、様々な利用可能な測定装置で、迅速で費用効率の高いやり方で問題なく実現されることができる。

20

【0038】

上記で例示された基本形において提案される方法は、様々な方法でさらに有利なように展開されることができる。下記で説明される展開は、個別にまたは組み合わせて実現されることができる。

30

【0039】

たとえば、上記で例示された方法は、まず個々に選択されたクラスに対する形態学的パラメータの決定について説明している。しかし、既に説明されたように、この方法はまた繰り返されることができる。このことは、特に、いわゆるスキャンに対して、すなわち、異なる移動度 d_m 、すなわち少なくとも完全に一致するわけではない異なる移動度 d_m を有する異なるクラスが次々と選択される方法に対して有用である。これらの異なるクラスについては、次に、説明された方法に従って、形態学的パラメータがそれぞれの場合で決定され、その結果、移動度 d_m の関数としての一次粒子サイズ分布が突き止められることができる。この目的を達成するために、具体的には方法ステップ a) ~ c) を繰り返して実行することが可能である。同様に、評価ステップも繰り返されることができる、または方法ステップ a) ~ c) で突き止められた変数すべてが、その後の全体の評価ステップにおいて評価され、たとえば移動度 d_m の関数としての一次粒子サイズ分布といった形態学的パラメータの分布に変換されることができる。既に上記で示されたように、次に、この分布から、たとえば表面分布、一次粒子サイズ分布、体積分布、質量分布、形状因子分布、または同様の分布といった多数の別の分布を推測することができる。

40

【0040】

同様に上記で示されたように、評価ステップにおいて、電荷 Q 、数 N 、および移動度 d_m と、形態学的パラメータとの間の既知の関係が使用可能である。この既知の関係は、たとえば経験的、半経験的、または分析的な手段により決定される少なくとも1つの評価関

50

数（以下で較正関数とも呼ばれる）を含むことができる。しかし、評価関数は、本明細書では必ずしも従来の意味での関数として理解されないが、たとえば、この用語はまた、たとえば1つまたは複数のテーブルまたは行列内に記録された較正值、および/またはたとえば形態学的パラメータ（たとえば一次粒子サイズ a ）でパラメータ化される多変数曲線といった、較正関数の多変数曲線を含むことができる。較正関数の決定の例が以下に列挙される。

【0041】

具体的には、較正関数で使用される既知の関係が、たとえばオフライン法により決定できる。しかし、代わりに、またはさらに、オンライン法を用いて関係を決定することもできる。このやり方で確認される既知の関係は、その後オンライン法で使用されるので、提案される方法の上記の費用および時間の有利な点は減らされない。たとえば、既知の関係は、複数の試験粒子を使用して決定されることができ、この場合、たとえば試験粒子の形態学的クラスおよび/または一次粒子径 a が、オフライン法で、具体的にはイメージング法で決定できる。試験粒子の変数 Q 、 N 、および d_m を、その後、上記の特許請求の範囲のうちの1つに従って方法ステップa) ~ c) を使う方法を使用して決定でき、たとえば一次粒子径 a は、形態学的クラスに関して得られた知識を使用して変数 Q 、 N 、および d_m の間の関係を用いて確認することができる。関係は、たとえば適合関数または同種のものを使用して確認できる。

【0042】

上記で説明されたように、さらに、提案される方法が、少なくとも1つの電荷生成ステップを含むならば特に好ましい。この電荷生成ステップでは、粒子および/または選択されたクラスの定義された電荷状態が確立できる。本明細書では、定義された電荷状態は、粒子および/または選択されたクラスのうちの各粒子の電荷が既知である、あるいは粒子、または粒子のクラスの電荷分布が既知である状態を意味すると理解される。電荷状態は、粒子が全体でゼロとは異なる総電荷を有するという事実に基づいて達成できる、または便宜に応じて、正電荷および負電荷が全体で互いに相殺されるように、全体の中性が達成できる。帯電した粒子が依然として存在するが、中性が全体で優勢なので、後者の場合はまた、いくらか混乱させるが、しばしば「中和」とも呼ばれる。

【0043】

例として、同様に以下で説明されるように、電荷生成ステップは、提案される方法では異なる場所で役立つことができる。たとえば、電荷生成ステップは、具体的には分類ステップの前またはその間に、および/または電荷決定ステップの前またはその間に実行することができる。電荷生成ステップを実行するためには、今度は、原則的には、従来技術から知られるあらゆる方法を使用して、たとえば従来技術から知られる上記で説明された方法および装置を、具体的にはいわゆるチャージャを使用して、定義された電荷状態を達成することができる。したがって、たとえば、電荷生成ステップは、イオン化された粒子またはイオン化された粒子ビームの使用、および/またはイオン化粒子線および/またはイオン化電磁放射などのイオン化放射の使用を含むことがある。粒子の電荷生成ステップは、放射性放射および/または電磁放射の使用を含むことが好ましい。電荷生成は、直接的方法または間接的方法で行われることがある。したがって、電荷は、粒子を直接イオン化することによるなど、粒子内で直接生成される、および/または粒子に直接移されることがある。あるいは、またはさらに間接的帯電法が使用されることがある。したがって、電荷は、別のキャリア内で生成される、またはたとえば空気分子上といったキャリアガス分子上などの別のキャリア上で生成され、その後、帯電したキャリアを粒子に向けて拡散させることによるなど、帯電したキャリアから粒子上に移されることがある。後者の原理は、一般に「拡散帯電 (diffusion charging)」として知られ、本発明の下での好ましい帯電機構である。したがって、拡散帯電は、帯電が粒子の物質に大きく左右されないという有利な点を提供する。拡散帯電を利用して、たとえば一般に銀粒子が、重合体粒子、または他のタイプの絶縁物質でできた粒子と同じ方法で帯電される。典型的には、キャリア（キャリアガスなど）以外に、拡散チャージャは、1つまたは複数の放

10

20

30

40

50

放射性物質を、好ましくは気体分子をイオン化することができる線および/または線などの放射線を放射する物質を含む。一例として、 ^{85}Kr および/または ^{210}Po が指定されることがある。しかし、さらに、または代わりに、ガンマ放射線、および/または紫外放射線、および/またはイオン化された粒子ビーム、および/またはプラズマなどの別のタイプのイオン化放射線および/またはイオン化ビーム、および/またはイオン化手段が使用されることがある。一般に、チャージャはまた、たとえば分類装置、および/または電荷を決定するための装置といった別の装置内に完全にまたは部分的に一体化されることができる。

【0044】

評価を簡略化するために、まず電荷 Q および数 N から感度 S を作ることができる。上記で説明されたように、今度は、変数 Q および N はまた、実際の電荷および数と直接相関がある変数を含むことができる、またはそうした変数とすることができる。たとえば、感度は数で除算された電流を含むことができる。一般に、感度 S は、電荷 Q および数 N のあらかじめ指定された関数であるべきで、具体的には電荷 Q と数 N の商であるべきである。

【0045】

上記で説明されたように、たとえば電荷 Q 、数 N 、および移動度 d_m と、少なくとも1つの形態学的パラメータとの間の既知の関係が、評価ステップで使用されることができる。例として、上記の関係ではなく、感度 S および移動度 d_m と、形態学的パラメータとの間の関係を使用することもできる。このやり方では、単一クラスだけを分類するときでさえ、すなわちスキャンを使用しないときでさえ、形態学的パラメータを決定することもできる。しかし、代わりに、またはさらに、スキャンすることもでき、その後、形態学的パラメータが適合関数により決定されることができる。異なる移動度 d_m を有する複数の異なるクラスに対する電荷 Q および数 N （または感度 S ）が、その過程において決定される。一次粒子サイズ a および/または別の形態学的パラメータを決定するための評価ステップにおいて、たとえば一次粒子サイズ a といった少なくとも1つの形態学的パラメータでパラメータ化される適合関数が、たとえば一次粒子サイズ a といった形態学的パラメータを決定するために、電荷 Q および数 N 、または電荷 Q および数 N から形成される感度 S に適合される。そのような適合操作の例が、以下でより詳細に説明される。

【0046】

上記で示されたように、形態学的パラメータの知識は、粒子の総量の特徴付け、かつ形態と相関がある、別のターゲット変数または分布を決定するために使用されることができる。上記のターゲット変数 X は、少なくとも部分的に粒子の選択されたクラスの特徴付けるが、たとえば粒子または選択されたクラスの粒子の表面積、上記粒子の体積、上記粒子の質量、上記粒子の形状因子、粒子または凝集塊当たりの一次粒子数、あるいは同様の可能なターゲット変数を含むことができる。この場合、このターゲット変数は、異なる移動度 d_m を有する異なるクラスについて決定されるように決定されることができ、その結果、ターゲット変数が、具体的には移動度 d_m の関数としてのターゲット変数分布が、突き止められることができる。

【0047】

上記で例示されたように、提案される方法は、具体的にはオンライン法として、すなわち上記工程（たとえば製造方法または生産方法）がこの目的のために著しく中断されことなく、工程内でほぼリアルタイムに結果を提供する方法として使用されることができる。それにもかかわらず、提案される方法は、任意選択でオフライン測定に拡張されることができる。このことは、たとえば基準測定を行うために、評価ステップのために（上記で例示された）関係を確認するために、または時々プラントを監視するために有利となり得る。この目的を達成するために、提案される方法は、選択されたクラスの若干量の粒子が取り出されるサンプリングステップを含むことができることが好ましい。例として、選択されたクラスごとの粒子、あるいはまた1つまたは複数の特定の選択されたクラスだけに対する粒子も取り出されることができる。取り出される粒子の量は、別の特性決定法で、具体的にはオフライン特性決定法で調査されることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

この特性決定法は、具体的にはイメージング法、および／または化学分析法とすることができる。このやり方では、光学顕微鏡法、走査型電子顕微鏡法、透過型電子顕微鏡法、原子間力顕微鏡法、または別の既知のイメージング法、あるいはそのようなイメージング法の組合せを使用して、たとえば形態学的クラス、一次粒子サイズ、または同種のものなどの形態学的パラメータを突き止めることができる。

【 0 0 4 9 】

提案される方法に加えて、さらに粒子の総量を特徴付けるための装置が提案される。該装置は、具体的には上記で説明された実施形態のうちの1つまたは複数による方法を実行するように設計されることができる。したがって、可能な実施形態および定義に関しては、上記の説明が参照されることがある。そのような方法を実行するためには、該装置は具体的にはコントローラを含むことができる。このコントローラは、たとえば集中型コントローラまたは分散型コントローラとすることができ、たとえば電子的コントローラを、具体的にはデータ処理機器を含むことができる。上記のデータ処理機器は、たとえば1つまたは複数のプロセッサ、メモリ、入出力手段、および／または通常データ処理機器内に存在する同様の機器を含む、マイクロコンピュータおよび／またはパーソナルコンピュータを含むことができる。

【 0 0 5 0 】

方法ステップ a) ~ d) によれば、該装置は分級器、計数器、電荷計および較正器を含む。本明細書では、分級器は総量からクラスを選択し、計数器は選択されたクラスの粒子数 N を決定し、電荷計は粒子の電荷を測定し、較正器は、たとえば形態学的クラス、凝集体クラス、一次粒子径 a 、または複数の形態学的パラメータの組合せといった少なくとも1つの形態学的パラメータを決定する。分級器、計数器、電荷計、および較正器は、本明細書では別個の要素の形だが、直接接続された要素（たとえば互いにラインシステムを介して接続される）の形とすることが好ましい。しかし、要素はまた、たとえば分級器および計数器が完全にまたは部分的に同一構成要素を伴って設計されることができるよう、完全にまたは部分的に互いに一体化されることができる。較正器の仕事は具体的にはデータ評価の領域にあるので、較正器は、具体的にはデータ処理機器を含むことができる。さらに、較正器はまた、たとえば入出力動作が行われることができるインタフェースを含むことができ、たとえば形態学的パラメータ（たとえば一次粒子サイズまたは一次粒子サイズ分布）、またはターゲット変数、あるいはそれらから得られるターゲットサイズ分布の問合せが行われることができる。

【 0 0 5 1 】

上記で説明されたように、該装置は具体的にはラインシステムを含むことができる。このラインシステムは、粒子の流れを、具体的には粒子の体積流および／または質量流を導くように設計されるものである。この目的のために、粒子は、上記で説明されたように、気体で運ばれる粒子の形で、具体的にはエアロゾルとして存在することができる。例として、キャリアガスが使用されることができる。分級器、計数器、および電荷計という上記要素は、ラインシステムに接続されるものである。ラインシステム内の分級器は、具体的には計数器および電荷計の上流に接続されることができる。さらに、ラインシステムは当然、たとえば一次粒子および／または1つまたは複数のキャリアガスを導入するために、1つまたは複数の別の気体注入口を含むことができる。さらに、ラインシステムはまた、たとえば体積流量を決定するための測定装置、ポンプ、流量計、流量コントローラ、バルブ、または同種のものといった測定装置および／または制御装置を含むことができる。

【 0 0 5 2 】

計数器および電荷計は、この場合 原則的に互いに直列に接続されることができる。しかし、計数器および電荷計がラインシステムの並列分岐で配列されるならば特に好ましい。この場合、計数器が接続される第1の分岐を通る第1の部分流量と、電荷計が接続される第2の分岐を通る第2の部分流量との間の分岐比が、既知である、または設定されることができる。第1の部分流量および第2の部分流量が同じならば特に好ましい。第1の部

10

20

30

40

50

分流量および第2の部分流量の間の流量均等化、ならびにラインシステムを通して流れる粒子の総流量を保証するために、システムが少なくとも1つのバイパスラインをさらに含むことができ、バイパスラインは、計数器および/または電荷計を通り越すバイパス流を導くように設計される。したがって、個々の部分的流量を最適なやり方で調節することができる。

【0053】

上記で説明されたようにこの方法の枠組み内で、粒子の総量のオンライン特性決定に加えて、オフライン分析を行うことが時折時々役立つことがある。したがって、該装置は少なくとも1つの試料採取器を、具体的にはラインシステムに接続される試料採取器をさらに含むことができる。試料採取器は、具体的には選択されたクラスの若干量の粒子を取り出し、かつそれらを別の特性決定法に、具体的にはイメージング法に導入するように設計されることができる。この場合、試料採取器は、原則的に粒子を取り出すどんな所望の手段でも使用することができる。例として、導入部で説明され、かつ従来技術から知られる試料採取器は、粒子をたとえば基板上に置くために使用されることができる。これらの粒子は、たとえばその後イメージング法に導入される1つまたは複数の転写基板上に置かれることができる。

10

【0054】

さらに好ましい例示的实施形態が、分級器、計数器、および電荷計の好ましい設計に関する。これらの装置は、今度は、たとえばそのような装置をすべて含み、従来技術から知られるすべての原理を実現することができる。分級器に関しては、分級器が以下の装置、すなわち静電分級器、すなわち分類が電場および任意選択で1つまたは複数の穴または開口部による分離により行われる分級器のうちの少なくとも1つを有するならば特に好ましい。具体的には、上記静電分級器は、1つまたは複数の微分型移動度分析器(DMA)を含むことができる。しかし、代わりに、またはさらに、拡散分級器(たとえば拡散分離器)、粒子質量分析器、ナノインパクト、または同種の分級器、あるいは分級器の組合せなどの別のタイプの分級器も使用されることができる。

20

【0055】

計数器は、具体的には凝縮粒子計数器および/または凝縮核計数器、すなわちその後の粒子サイズの計数を簡略化するために、たとえば凝縮という手段により粒子のサイズがまず人工的に増大される計数器を含むことができる。代わりに、またはさらに、計数器はまたレーザ計数器および/または別のタイプの光計数器を含むことがある。代わりに、またはさらに、計数器は、帯電した粒子により引き起こされる電流から粒子数および/または粒子流量を推測するように設計される少なくとも1つの静電計数器を含むこともできる。当然、別のタイプの計数器、または言及された計数器の組合せ、および/または別の計数器も使用されることができる。

30

【0056】

電荷計については、電荷計が、帯電した粒子により引き起こされる電流を測定するための電流測定装置を含むならば特に好ましい。しかし、代わりに、またはさらに、電荷計はまた、電位計を、具体的にはファラデーカップ電位計を含むことができる。言及された装置の代わりに、またはそれらに加えて、電荷計が、粒子表面積計を、具体的にはナノ粒子表面積モニタ(NSAM)を含むならば特に好ましい。そのようなナノ粒子表面積モニタが、たとえば、米国特許出願公開第2006/0284077号明細書の導入部で言及され説明されており、原則的に電流の測定を含む。そのようなナノ粒子表面積モニタは市販されている。

40

【0057】

上記で説明されたように、この装置は、定義された電荷状態を粒子、および/または粒子の選択されたクラスに課すように設計される少なくとも1つの電荷状態生成器をさらに含むことができる。この電荷状態生成器は、具体的には分級器の上流に接続される、または分級器内に含まれることができる、および/または分級器の下流に接続されることができる。電荷状態生成器は、たとえば二極チャージャ、中和装置、放射性放射線源に基づく

50

電荷状態生成器、あるいは電場に基づく電荷状態生成器、あるいは光ビームに、具体的には紫外線ビームに基づく電荷状態生成器、あるいはコロナ放電に基づく電荷状態生成器、あるいは言及された電荷状態生成器および／または別の電荷状態生成器の組合せとすることができる。

【0058】

それぞれの場合に、例示的实施形態の1つまたは複数で説明される方法および装置は、異なる方法で有利に使用されることができる。環境分析の分野、および／または作業場の保護または毒物学の分野におけるエアロゾル監視のために装置を使用することが特に好ましい。この装置はまた、代わりに、またはさらに、プロセス制御の分野におけるエアロゾル監視のために使用されることができ、少なくとも1つのエアロゾルを使用することに
10 基づく方法が使用され、該装置はそのエアロゾルを監視するために使用される。

【0059】

一般に、本発明は、プロセス監視の分野、およびプロセス制御の分野で、具体的には気相法で使用されることができることが好ましい。言及される例には、カーボンナノチューブ(CNT)の製造、(たとえば金属酸化物および／または混合酸化物の)火炎合成およびプラズマ合成、デサプリメーション、高温壁原子炉、分散法および乾燥法、気相分離法(化学蒸着法(CVD)および／または化学蒸気合成法(CVS))、あるいは同様の製法がある。これらの製法において、説明された方法および装置は、所望の粒子構造(たとえばCNTの長さおよび直径、凝集塊当たりの一次粒子サイズおよび一次粒子部分、焼結した状態、凝集塊表面積、凝集塊体積など)に基づいてプロセス制御を行うために使用され
20 ることができる。

【0060】

さらに、従来の方法では、重量測定でナノスケール粒子の質量濃度を決定することができない、またはやっとのことでしかできない。上記で提案された方法および提案された装置は、具体的には微細な塵の将来の放出限界値およびイミシオン限界値に関して、気体で運ばれるナノスケール粒子の質量濃度を決定するために使用されることができ。さらに、ナノスケール粒子の構造パラメータが、具体的には上述のターゲット変数が、たとえば作業場での保護の分野のために、毒性の可能性と相関がとられることができる。このことは、具体的には吸入毒性の分野だけでなく管理部門、研究機関部門、および専門家部門で
30 有利な点である。

【0061】

下位請求項と併せて以下の好ましい例示的实施形態の説明から詳細および特徴がさらに続く。この場合、個々の特徴は、それだけで、または別の特徴と一緒に組み合わせて実現されることができる。本発明は、例示的实施形態に限定されない。例示的实施形態は、図面で例示される。この場合、個々の図中の同じ参照番号は、同じ要素、または同じ機能または類似した機能を有する同じ要素を示す。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本発明による装置の概略を示す図である。

【図2A】本発明による方法の例示的实施形態の流れ図である。
40

【図2B】本発明による方法の例示的实施形態の流れ図である。

【図3A】一次粒子サイズが電荷計内での電流に及ぼす影響の例示的図である。

【図3B】較正曲線の例を示す図である。

【図4A】一次粒子径のオフライン測定の例を示す図である。

【図4B】本発明による適合法を使用する、一次粒子径の決定の例を示す図である。

【図5】従来の方法により決定される表面分布と、本発明により決定されるエアロゾルの表面分布との比較を示す図である。

【図6】従来の方法により決定されるエアロゾルの体積分布と、本発明による方法により決定されるエアロゾルの体積分布との比較を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 6 3 】

図 1 は、本発明による、粒子の総量の特徴付けるための装置 1 1 0 の例示的实施形態の概略的に示す。以下の本文では、別の実施形態の可能性を制限することなく、粒子の総量はエアロゾルからなる粒子を意味すると仮定される。モデルシステムとして、銀のナノ粒子からなる焼結した凝集塊が以下で考察される。しかし、当然、別の粒子またはエアロゾルもあり得る。

【 0 0 6 4 】

図 1 に示される例示的实施形態において、装置 1 1 0 は、エアロゾルがエアロゾル注入口 1 1 4 を介して供給されることができると共通ラインシステム 1 1 2 を有する。上記のエアロゾル注入口 1 1 4 には、たとえばキャリアガス、粒子、エアロゾル、または同種のもののための異なる接続が提供されることができ、様々な設計があり得る。粒子またはエアロゾルは、たとえば一定の体積流量で調節されるポンプ 1 1 6 を使用してラインシステム 1 1 2 を通して吸い込まれる。ポンプは、たとえば質量流コントローラ (mass flow controller、MFC) 1 1 8 を使用して調節されることができる。流量は、たとえば装置 1 1 0 のコントローラ 1 2 0 により調節されることができる。図 1 で例示される構成要素の個々またはすべての測定信号が、コントローラ 1 2 0 に伝えられることができ、コントローラ 1 2 0 は、制御信号および/または調節信号を図 1 に例示される装置 1 1 0 の構成要素の個々またはすべてに出力することができる。このコントローラ 1 2 0 は、たとえばマイクロコンピュータおよび/またはパーソナルコンピュータを含むことができる。

【 0 0 6 5 】

ラインシステム 1 1 2 では、まずラインシステム 1 1 2 を介してエアロゾル注入口 1 1 4 に接続される電荷状態生成器 1 2 2 が配置される。電荷状態生成器 1 2 2 は、たとえば二極帯電源の形とすることができ、たとえば⁸⁵Kr 源といったたとえば放射線源を装備されることができる。しかし、別の実施形態もあり得る。

【 0 0 6 6 】

電荷状態生成器 1 2 2 は、この場合もラインシステム 1 1 2 を介して分級器 1 2 4 に接続される。この分級器 1 2 4 は、今度は図 1 にただ象徴的に例示される。この例示的实施形態では、この分級器は、具体的には微分型移動度分析器 (DMA)、すなわち、たとえば特定の開口幾何形状、および/または電圧、および/または電場を設定することにより、あらかじめ指定された移動度 d_m を有するクラスをエアロゾルから選択することができる分級器 1 2 4 とすることができ、クラスの選択は、選択された移動度 d_m がコントローラ 1 2 0 を用いてあらかじめ指定されることができ、たとえば今度はコントローラ 1 2 0 により制御されることができ、同様の方法で、たとえば移動度スキャンが、すなわち異なるクラスが次々と選択されるスキャンが行われることができる。そのようなスキャンは、たとえば分級器 1 2 4 自体内で制御される、および/またはこの場合も、制御コントローラ 1 2 0 を用いてあらかじめ指定されることができ。

【 0 0 6 7 】

分級器 1 2 4 は、この場合もラインシステム 1 1 2 を介して第 2 の電荷状態生成器 1 2 2 に接続される。この場合、エアロゾルのうちの選択されたクラスだけが入ることができ、この第 2 の電荷状態生成器は、この場合も二極チャージャとすることができ、この場合、選択されたクラス全体の中性を確立するために、選択されたクラス内部で電荷平衡が起こるので、下流に分級器 1 2 4 が接続されるこの第 2 の電荷状態生成器 1 2 2 は、しばしばいわゆる「中和装置」の役割を果たす。

【 0 0 6 8 】

試料採取器 1 2 8 に接続される部分ライン 1 2 6 が、分級器 1 2 4 と電荷状態生成器 1 2 2 の間のラインシステム 1 1 2 から分岐する。上記の試料採取器は、たとえばナノ粒子エアロゾル試料の形をとることができ、たとえば上記で説明された試料採取器のうちの 1 つを含むことができる。この試料採取器 1 2 8 は、具体的にはエアロゾルの選択されたクラスまたは複数の選択されたクラスのオフライン特性決定のための試料を得ることができ

るように設計されるべきである。この目的を達成するために、試料採取器 128 は、その後たとえばイメージング法に導入されるために、エアロゾルの 1 つまたは複数のクラスの 1 つまたは複数の粒子が適用されることができる 1 つまたは複数の試料キャリアを含むことができる。部分ライン 126 は、たとえばちょうどラインシステム 112 の残りの部分のうちの 1 つまたは複数のように、たとえばサンプリング操作を制御するための 1 つまたは複数のバルブを装備されることができる。上記のバルブは、今度はコントローラ 120 を介して操作されることができ、その結果、たとえばサンプリングはまた、コントローラ 120 を用いて制御されることができる。

【0069】

分級器 124 の下流に接続される第 2 の電荷状態生成器 122 は、この場合もラインシステム 112 を介して計数器 130 および電荷計 132 に接続される。上記の計数器 130 および電荷計 132 は、この場合、並列に接続される。この目的を達成するために、ラインシステム 112 は、計数器 130 につながる第 1 の分岐 134、および電荷計 132 につながる第 2 の分岐 136 に分岐する。2 つの分岐 134、136 を通る部分流量の比は、既知である、または設定されることができることが好ましい。このことは、たとえばこの場合もコントローラ 120 を用いて調節可能な、たとえば適切な装置および / またはバルブにより行われることができる。2 つの分岐 134、136 を通る部分流量が、同じとなるように調節されることができれば特に好ましい。

【0070】

図 1 に示される例示的实施形態は、計数器 130 および電荷計 132 を通り越してバイパス流量をポンプ 116 に導くバイパスライン 138 をさらに提供する。図 1 に示される例示的实施形態では、第 1 の分岐 134 を通って流れる部分流量が、ポンプ 116 を用いて計数器 130 を通って吸い込まれるように、計数器 130 は、その下流側でこの場合もバイパスライン 138 に接続される。

【0071】

計数器 130 は、たとえば、上記で説明されたように、凝縮粒子計数器 (CPC) を含むことができる。電荷計 132 は、たとえば粒子の電荷出力を電流として測定する、ドイツ、Aachen の TSI GmbH 社による NSAM などのナノ粒子表面積モニタ (NSAM) を含むことができる。しかし、いずれの場合も、別の実施形態もあり得る。別の可能な実施形態を制限することなく、分級器 124 はまた、以下の本文では DMA と呼ばれ、計数器 130 はまた CPC と呼ばれ、電荷計 132 はまた NSAM と呼ばれる。

【0072】

粒子はまず、分級器 124 の上流に接続され、かつ粒子を電氣的に定義された電荷状態に導く第 1 の電荷状態生成器 122 を通って一定の体積流量に調節されるポンプ 116 を使用して吸い込まれる。上記で説明されたように、これは、たとえば放射線源を使用する二極帯電とすることができる。

【0073】

その後、粒子は、たとえば静電的やり方で動作する分級器 122 を使用して、同じサイズの、すなわち同じ移動度の単分散部分に分類される。上記の分別は、たとえば電圧または電場を変えることにより変更されることができ、その結果、上記で例示されたように、全体のサイズ範囲、または部分の範囲が、スキヤンの枠組み内で測定されることができる。

【0074】

このように選択されたクラスまたは単分散粒子部分は、その後、分級器 124 の下流に接続され、かつたとえば第 1 の電荷状態生成器と同じ設計を有する第 2 の電荷状態生成器 122 内の電氣的に定義された電荷状態に再び導かれることが好ましい。その後、気体流は分割され、第 2 の分岐 136 を介して電荷計に導かれることができる。粒子上に配置される電荷は、電荷計で検出される。粒子上の電荷は粒子の表面積と相関があるので、単分散部分またはクラスの粒子の表面積も、直接にまたは間接的に検出される。

【 0 0 7 5 】

第2の気体流が、第1の分岐134を介して計数器130の中に導かれる。上記で説明されたように、凝縮核計数器または電位計が、とりわけナノスケール粒子に適している。

【 0 0 7 6 】

したがって、例示の装置は、移動度 d_m をあらかじめ指定するまたは設定するために、かつ電荷計132および計数器130を用いてこのように選択される部分またはクラスの電荷 Q および粒子数 N を測定するために使用されることができる。計数器130および電荷計132はまた、図1中で別個の要素として示されているが、これらはまた、完全にまたは部分的に同じ構成要素を使って設計されることができることに留意されたい。

【 0 0 7 7 】

このようにしてオンラインで決定されることができる変数 d_m 、 Q 、および N に加えて、任意選択の試料採取器128を使用してオフライン分析を行うことができる。オフライン分析は、同時に動作されることができるが、ラインシステム112内に一体化されることもできる。粒子サイズに応じて分離されるような粒子は、たとえば化学分析、オフラインREM/TEM分析、または同様なタイプの分析のために使用されることができる。

【 0 0 7 8 】

本発明による方法の可能な例示的实施形態が、図2Aおよび2Bの例示を参照して以下に説明される。この場合、図1の例示的实施形態による装置110が参照される。しかし、原則的に、別のタイプの装置110も、本発明による方法の枠組み内で使用されることができる。

【 0 0 7 9 】

図2Aでは参照番号210が分類ステップを象徴的に示す。この分類ステップ210において、ここではたとえば移動度 d_m により示される移動度が、上記で説明されたように、たとえば分級器124のDMAを用いてあらかじめ指定される。

【 0 0 8 0 】

さらに、図2Aでは参照番号212が計数ステップを象徴的に示す。たとえば計数器130またはCPCを使用して実行されることができるこの計数ステップ212は、分類された粒子数 N を決定する。上記で例示されたように、この数 N はまた、たとえば粒子流量、すなわち時間単位当たり第1の分岐134を通して流れ、かつ分類された粒子の、すなわちたとえば粒子部分の凝集した粒子の総数に関する情報を直接与える粒子数といった類似変数とすることができる。

【 0 0 8 1 】

図2Aでは参照番号214が電荷決定ステップを象徴的に示す。この電荷決定ステップでは、たとえば電荷計132またはNSAMを使用して、分類された粒子の電荷が決定される。しかし、実際には、たとえばNSAMが使用される場合、具体的には電荷ではなく電荷と直接相関がある変数が、一般に電流 I が、決定される。上記で例示されたように、「電荷」という用語は電流 I を包含するべきである。したがって、電流 I は、以下では電荷 Q と部分的に同一視される。

【 0 0 8 2 】

図2Aにおいて参照番号216で象徴的に示される別のステップでは、感度 S が、2つの測定変数 N および I （または Q ）から突き止められ、感度 S が上記の2つの測定変数の関数となる。電流 I と数 N の商、すなわち I 割る N が、ここでは特に有用であることが分かっている。原則的には、感度の検出216は、任意選択の方法ステップであるが、その後の評価および校正を容易にすることができる方法ステップである。たとえば、感度は、たとえば除算器を使用するといった1つまたは複数の電子構成要素を使用して、あるいはたとえば1つまたは複数のコンピュータプログラムによりプログラム制御される、たとえばこの場合もコントローラ120といったたとえば完全にまたは部分的にコンピュータにサポートされるやり方で突き止められることができる。

【 0 0 8 3 】

次に、原則的には、1つまたは複数のターゲット変数 X が、凝集した粒子の今や既知の

10

20

30

40

50

移動度径または移動度 d_m から、電流 I または電荷 Q から、および上記の信号または変数の適切な組合せによる数 N から決定されることができる。たとえば、数分布、表面分布または体積分布、および形状因子が、緩くかつ焼結した凝集塊から得られることができる。さらに、たとえば凝集塊当たりの一次粒子サイズおよび一次粒子数、および/または質量、および/または質量分布が計算されることができる。

【0084】

図2Aによる本発明の方法では、移動度のあらかじめ指定される変数 d_m 、ならびに測定変数 N および Q または I を使用して、別の評価が評価ステップでもたらされる。図2Aではこの評価ステップが、参照番号218により象徴的に示される。この評価ステップ218の目的は、たとえば一次粒子サイズ a といった少なくとも1つの形態学的パラメータを突き止めることである。この場合も評価ステップ218は、たとえばこの場合も図1内の装置110のコントローラ120を使用するといった完全にまたは部分的にコンピュータにサポートされるやり方で実行されることができる。この目的を達成するためには、このコントローラは、たとえばプログラム技術の点で適切に装備されることができるデータ処理機器を含むことができる。

【0085】

評価ステップ218を実行するための可能な実施形態を理解しやすくする目的で、図3Aおよび3Bが参照される。

【0086】

例として、図3Aは、電荷計132（たとえばNSAM信号）を使用して測定される信号 Q または I と、凝集した粒子の形態との間に関係があることを示す。グラフでは、NSAM信号が、既知の粒子数に対する焼結温度 T （で測定される）の、すなわち粒子が焼結された温度の関数として電流 I （たとえば粒子当たり fA の単位で）の形で記入される。異なる記号は、異なる全体サイズの、すなわち異なる移動度径の粒子を示し、180 nm および 80 nm の間の値が使用されている。

【0087】

部分画像310～314は、例として選択された3つの異なる焼結温度での粒子または凝集塊のオフライン画像を示す。これらの画像は、イメージング法を使用して得られ、この事例では透過型電子顕微鏡が使用されている。しかし、別のイメージング法も使用されることができる。例として、図1による装置110内のこれらの粒子は、試料採取器128を使用してラインシステム112から取り出され、イメージング法に導入されることができる。

【0088】

部分画像310～314で見られることができるように、焼結温度が、凝集塊の形状に重大な影響を及ぼす。ほんの20の焼結温度で、あらかじめ指定されたモデルシステムでは、凝集塊は、以下では一次粒子316とも呼ばれる、単にほぼ球形の不完全な粒子の緩い連結の形にすぎない。しかし、使用される粒子システムのタイプに応じて、一次粒子316はまた、たとえば正方形の幾何形状、板型の幾何形状、柱型の幾何形状、または同種のものといった異なる幾何形状を有することができる。一次粒子316が球形の場合、直径は一次粒子サイズ a として役立つことができるが、一次粒子316が別の幾何形状の場合、エッジ長 (edge length) などの、一次粒子316のサイズを特徴付ける別の変数が使用されなければならない。手作業の評価、またはイメージング法を使用する評価（たとえば円を画像310内の一次粒子316に合わせることによる）を用いて、一次粒子サイズ a 、およびそれらを平均した値、すなわち平均値をオフラインで決定することができる。以下の本文では、球形と仮定される一次粒子の半径が一次粒子サイズと見なされる。

【0089】

画像314および316（それぞれ焼結温度が200 および600）と第1の画像310（焼結温度が20）の比較から明らかなように、粒子の形態が変化し、一次粒子サイズ a は焼結温度の上昇と共に増大する。この場合も、一次粒子316のサイズは、た

例えば手作業、またはコンピュータにサポートされた画像評価法により決定されることができる。非常に高い温度では、一次粒子 316 の形状が単一の球形に近づくので、一次粒子サイズ a は一定値に近づく。

【0090】

部分画像 310 ~ 314 は、異なる形態学的クラスを示す。したがって、部分画像 310 中の粒子 318 は、一般に「凝集塊」と呼ばれる。凝集塊は、一般に一次粒子 316 が大部分はファンデルワールス力により互いに「連結される」凝集を含む。部分画像 310 中に示される凝集塊とは対照的に、部分画像 314 中の粒子 318 は、大体球形を示す形態学的「対掌体 (antipode)」の代表である。その間に、部分画像 312 中に示される粒子は、一般的に「凝集体」と呼ばれる。凝集体では、一次粒子 316 は、既に分解することがかなり困難だが、大部分は物質のブリッジにより互いに連結される。

10

【0091】

部分画像 310 ~ 314 で示される 3 つの形態学的クラスは、一次粒子 136 の一次粒子サイズ a 、および / または別の形態学的パラメータなどの 1 つまたは複数の形態学的パラメータを使用して、数値的に特徴付けられることがある。したがって、とりわけ以下で「形状因子」と呼ばれる形態学的パラメータ k が、幾何学的形状または形態学的形状を厳密な意味で必ずしも記述していないことがあっても、使用されることがある。代わりに、またはさらに、別の形態学的パラメータが使用されることがある。形状因子 k は、焼結の度合い、凝集のタイプ、および / または微粒子またはナノ粒子のタイプを記述する。したがって、 k は「凝集塊」、「凝集体」、または「球体」などの「粒子クラス」または「粒子タイプ」を記述する。たとえば凝集体は凝集塊のような似た形状を有することができるので、 k は粒子形状と必ずしも関連付けられないことがある。たとえば部分図 310 ~ 314 で示される 3 つの形態学的クラスよりも多いクラスを有する分類といった異なる分類もあり得る。部分図 310 ~ 314 で例示される凝集塊または粒子 318 の形状の比較により、20 (部分画像 310) から 200 (部分画像 312) を超え 600 (部分画像 314) までの焼結温度で、緩い連結 (たとえば形態学的クラス 1、部分画像 310) から、部分的焼結 (たとえば形態学的クラス 2、部分画像 312) を超え、ほぼ球形 (たとえば形態学的クラス 3、部分画像 314) まで変化する粒子 318 の形状が、電荷計 132 の信号に明らかに影響を及ぼすことが分かる。このことは、画像 310 ~ 314 で見られるように、焼結温度が上昇すると共に表面積が減少し、最後に単一の球形の値に近づくという事実と関連がある。上記で説明されたように、表面積が増大するにつれ、より多くの電荷が受け取られるので、粒子 318 が想定することができる電荷は、粒子 318 の表面積と強い関連がある。

20

30

【0092】

この関連を、たとえば一次粒子サイズ a 、および / または別の形態学的パラメータが、移動度 d_m 、電荷 Q または電流 I 、および粒子数 N から推測されることができるとある較正曲線を形成するために利用することができる。そのような較正曲線の例が図 3B に示されている。この図では、この場合、電流である、電荷計 132 (たとえば NSAM) により測定された感度 S が、計数器 130 (たとえば CPC) により測定された粒子数により除算され、 nm 単位の移動度径 d_m の関数として単位 $S (fA \cdot cm^3)$ で図に記入される。感度の単位は、電流が通常、粒子当たり A または fA で測定された結果であり、一方、粒子数は、たとえば cm^3 当たりの粒子で与えられることができる。

40

【0093】

この図では、3 つの別々に焼結した粒子に対する測定値が図に記入され、その結果 3 つの異なる曲線 320、322、および 324 ができる。これらの較正曲線は、図 3A 中の部分画像 310 ~ 314 による粒子 318 の焼結温度 20、200、および 600 に対応する。この図では、理論的測定曲線が測定値に合わせられ、それにより中間の値の読みが可能になり、たとえば実際の較正関数 320 ~ 324 を形成することができる。

【0094】

原則的には、一次粒子サイズおよび / または形状因子などの所望の 1 つまたは複数の形

50

態学的パラメータを演繹することを適合が考慮する限り、多かれ少なかれ任意の理論的、半経験的、または経験的な曲線が使用されることがあり、測定値に合わせられることがある。本発明の範囲が限定されることを意味しない一例として、以下の理論的または半経験的な曲線が使用されることがあり、詳細に説明される。本発明は、以下に概説される理論の正しさに拘束されず、別の曲線および/またはモデルが使用されることがある。

【 0 0 9 5 】

実験結果は、感度 S と、単純な球の場合については図 3 B 中の移動度 d_m に対応する球の直径 d の間の関係を導く。

$$S = x (d)^h \quad (2)$$

【 0 0 9 6 】

相互関係 (2) は、半径 a (この式および以下では一次粒子サイズと呼ばれる) を有する個々の孤立した一次粒子について当てはまると仮定されることがある。

$$S^P = x (2a)^h \quad (3)$$

【 0 0 9 7 】

一例として、図 3 A の部分画像 3 1 0 の粒子 3 1 8 などの緩い凝集塊を考えてみる。物理的に、凝集塊は N_p の数の一次粒子 3 1 6 からなる。しかし、これらの一次粒子 3 1 6 は、一般に孤立した球のように電荷に寄与しない。したがって、凝集塊の感度 S は、 $N_p \times S^P$ よりも小さい。緩い凝集塊の感度は、 N_c の孤立した粒子 3 1 6 の総感度と等しいと仮定され、ここで $N_c < N_p$ である。

$$S = N_c S^P \quad (4)$$

【 0 0 9 8 】

上式で、 N_c は、凝集塊の電気的特性を示す、凝集塊粒子 3 1 8 内の一次粒子 3 1 6 の相当数である。

【 0 0 9 9 】

理論では、 N_c と N_p の間の関係が以下のように書かれることができると仮定されることがある。

$$N_c = c \cdot N_p^k \quad (5)$$

【 0 1 0 0 】

上式で、 c は $0 < c < 1$ の係数を示す。一次粒子 3 1 6 の数 N_p は、L a l l および F r i e d l a n d e r による以下のモデルを使用して計算されることがある。

【 0 1 0 1 】

【 数 1 】

$$N_p = \frac{3\pi\lambda}{c^*a^2} \frac{d_m}{C_c(d_m)} \quad (6)$$

【 0 1 0 2 】

パラメータの意味は、以下でより詳細に議論される。上述の方程式 (3) ~ (6) を組み合わせて、緩い凝集塊の感度 S を以下のように書くことができる。

【 0 1 0 3 】

【数 2】

$$\begin{aligned}
 S &= c \left(\frac{3\pi\lambda}{c^* a^2 C_c} \right)^k x (2a)^h \\
 &= c \left(\frac{3\pi\lambda}{c^*} \right)^k \left(\frac{d_m}{C_c} \right)^k x 2^h a^{h-2k} \\
 &= A \left(\frac{d_m}{C_c} \right)^k a^{h-2k}
 \end{aligned} \tag{7}$$

10

式中で、

【0104】

【数 3】

$$A = c \left(\frac{3\pi\lambda}{c^*} \right)^k x 2^h$$

20

である。

【0105】

適合相互関係 (7) におけるパラメータは、以下のように議論される。 は気体分子の平均自由工程である。 c^* は、Dahneke ならびに Lall および Friedlander により使用される理論モデルから知られるパラメータである。凝集体の配向がランダムであるとき、 c^* の値は、乱反射については 9.34、正反射については 6.85 である。 c^* の値は、異なる配向に対して変化する。適合手順では、配向が決定されると、 c^* は定数になる。 x および h は、実験データおよび相互関係 (2) から得られるパラメータである。調節されることがある 2 つのパラメータが c および k である。式中、 k は形状因子を示し、部分図 310、312、および 314 で示される 3 つの異なる形態学的クラスなどの、上記で議論されたような、粒子 316 の形態を特徴付ける。

30

【0106】

この理論的または半経験的な方法では、適合の目標は、一次粒子サイズ a を決定することである場合がある。

【0107】

一般に、緩い凝集塊の実験データが、たとえば図 3B で示されるように、 d_m の関数として感度 S を提供することがある。適合手順は、以下のように説明されることができる。 c の値も k の値も既知であると仮定し、次に a が既知であり、相互関係 (7) を以下のように書くことができる。

【0108】

【数 4】

$$S^{\frac{1}{h-2k}} = A^{\frac{1}{h-2k}} \left(\frac{d_m}{C_c} \right)^{\frac{k}{h-2k}} a \tag{8}$$

40

【0109】

ここでは、線形適合が

【0110】

【数 5】

$$\frac{1}{S^{h-2k}}$$

と

【0 1 1 1】

【数 6】

$$A^{\frac{1}{h-2k}} \left(\frac{d_m}{C_c} \right)^{\frac{k}{h-2k}}$$

10

の間で行われることができる。この場合、線形相関の傾きは a である。

【0 1 1 2】

c および k の値が決定される必要がある。論理的方法は、一次粒子サイズ a の値が、電子顕微鏡から得られる物理的値に近くなるように c および k の値を割り当てることである。この方法は、電子顕微鏡などのオフライン特性決定を使用する適合法の任意選択の較正ステップと考えられことができる。さらに、または代わりに、文献の値、および / またはデータベースが使用されることがある。したがって、たとえば銀および SiO₂ の凝集塊に対するデータが、この較正を完了させるために利用可能である。銀および SiO₂ に対する c および k の値および / または他の凝集塊がソフトウェアを使用することによるなどの評価ステップで補われることがある。

20

【0 1 1 3】

前もって較正されていない新しいタイプの凝集塊については、c および k の値が、一般に分からないことがある。異なるタイプの緩い凝集塊に対する c および k の値が以前の実験データとは異なることがあるが、一般には一定範囲内にとどまることができる。この場合、1つの選択肢は、新しいタイプの凝集塊および未知のタイプの凝集塊に対して、ソフトウェアでデフォルト値を使用することによるなど、c および k の所定の値を使用することである。そのような方法の誤差は、一般に分からないが、許容し得る。追加で、または代わりに使用されることがある別の選択肢は、操作者が c および k の値を変更できるようにし、a の変化を観察することである。より多くの応用およびより多くの実験データがあれば、適合パラメータ c および k のデータベースは大きくなり、より多くのタイプの凝集塊を含むことができる。

30

【0 1 1 4】

較正曲線 3 2 0 ~ 3 2 4 の数は原則的に望みに応じて拡大されることができるが、較正曲線 3 2 0 ~ 3 2 4 それぞれは、異なる一次粒子サイズ a、および / または異なる形状因子 k、および / または別の形態学的パラメータを特徴付けるので、ここで、移動度 d_m (分級器 1 2 4 の設定による)、および感度 S (測定値 N、および Q または I による) が既知である場合、それらの値に対応する特定の較正曲線を突き止めることができる。たとえば、較正曲線群が、データストア内に記憶される、S および d_m と、記憶された較正曲線との比較が、該当する較正曲線を選択するために使用されることができる。次に、一次粒子サイズ a、および / または形状因子 k、および / またはこの較正曲線に関係する別の形態学的パラメータが、評価ステップの評価の結果 (適切であれば、仮の結果) となることである。

40

【0 1 1 5】

これまで図 2 A で例示された方法は単に、単一粒子部分に対して、すなわち分級器 1 2 4 により選択される単一粒子クラスに対して、一次粒子サイズ a、および / または形状因子 k、および / または別の形態学的パラメータが決定される静的方法を表す。図 2 B では

50

、この方法は、異なるクラスが次から次に選択され、それに応じて一次粒子サイズ a が決定されることにより拡張される。このことは、図 2 B で例示されるこの方法の変形がスキャン法であることを意味する

【 0 1 1 6 】

図 2 A について上記で説明された方法によれば、クラスごとに、一次粒子サイズ a が決定される。この方法では、たとえば一次粒子サイズ a から得られるターゲット変数 X の分布を決定することができる。このうちの例が数分布、表面分布、体積分布、質量および / または質量分布、あるいは緩い構造を有する凝集した粒子の形状因子のこともある。

【 0 1 1 7 】

一次粒子サイズ a から得られ、かつ理想的なものとして考える球形を仮定する移動度径 d_m よりも凝集した粒子 3 1 8 (図 3 A 中の部分図 3 1 0 ~ 3 1 4 を参照のこと) の実際の外形をよく記述するそのようなターゲット変数分布が、従来の測定法からの相当なずれにつながり得ることを図 5 および 6 が示す。たとえば、エアロゾルの表面分布 (この場合も、ここでは焼結された銀粒子がモデルシステムとして使用された) が、ターゲット変数 X またはターゲット変数分布の一例として図 5 に記入されている。粒子サイズの対数のクラス幅 $d \log d_p$ で除算された微分表面積部分 dA が、それぞれの場合について例示されている。図中、曲線 5 1 0 は、測定が球の仮定に基づく分布を表す。一方、曲線 5 1 2 は、上記で説明された方法が実際の一次粒子サイズ a を決定するために使用され、かつ表面積が上記の一次粒子サイズ a から推測された分布測定結果を表す。具体的には最大値の範囲内の分布 5 1 2 は、従来のやり方で決定された分布 5 1 0 を相当超えることが明らかに理解されることができる。しかし、上記で例示されたように、表面積はたとえば凝集塊の毒性に重大な影響を及ぼすので、この差は、たとえば毒性評価、および粒子の総量の分類に重大な影響を及ぼし得る。たとえば、同じことが、たとえば化学反応性、環境汚染、プロセス特性、または同種のものなどの、表面積に結びつけられる粒子総量の別の特性にも適用される。したがって、粒子総量のより現実的な評価が、自然科学、技術、および医学の多くの分野で重要な利点を提供する。

【 0 1 1 8 】

図 5 に類似して、体積分布が、別の可能なターゲット変数分布として図 6 に記入されている。この場合も、室温で焼結された、 6.9 nm の一次粒子径を有する銀粒子が使用された。この図では、微分体積部分 dV で与えられ、粒子サイズの対数クラス幅 $d \log d_p$ で除算された、粒子の体積分布が記入されている。この図では、曲線 5 1 0 に類似して、曲線 6 1 0 が、球の仮定に基づく分布を指すのに対し、曲線 6 1 2 が、一次粒子径 a を有する凝集塊に基づく分布を特徴付ける。

【 0 1 1 9 】

体積分布の場合、球の単純化により生み出される誤差が分布に 3 乗で入り込むので、この場合、より現実的モデルと、球という単純化された仮定の間の差は、図 5 による表面分布の場合よりもさらに強い影響がある。凝集塊の仮定に基づく分布 6 1 2 は、球の仮定に基づく分布 6 1 0 の下側にあることが明らかに理解されることができる。このことは、図 3 A の部分画像 3 1 0 ~ 3 1 4 に関して、凝集塊は、同じ質量では緩い凝集塊はかなり低い移動度を有する、または部分図で例示されるように同じ移動度ではより少ない質量を有するという事実により、例示的に説明されることができる。質量分布のより現実的な決定における進歩でさえ、粒子の特性の予測、または粒子の総量の特性の予測に大きな影響を及ぼすことができる。

【 0 1 2 0 】

図 2 A および 2 B に例示される方法では、まず形態学的パラメータ (たとえば形態学的クラス、またはこの事例の例として一次粒子サイズ a) が、特定の粒子クラスについて、すなわちあらかじめ指定される移動度 d_m を有する粒子部分について、たとえば図 3 B 中の較正曲線 3 2 0 ~ 3 2 4 を使用して、または別の既知の関係を使用して統計的に決定される。その後、図 2 B で例示されるスキャンが行われる。しかし、必ずしもこのようになる必要はない。たとえば、電荷 Q (または電流) 、数 N 、および任意選択でこれらからの

感度 S が、多数の移動度 d_m について決定されるスキャンが最初に行われることもあり得る。その後、適合関数を移動度 d_m の関数として変数 Q 、 N 、および S の図に合わせることで、形態学的パラメータを決定することができる。そのような方法の変形の一例が、図 4 B に例示されている。図 3 B と同様に、図 4 B ではこの場合も感度 S が移動度 d_m の関数として図に記入されている。この図では測定点は、スキャン中に突き止められた測定値を表す。適合関数 4 1 0 がこれらの測定値に合わせられた。適合関数 4 1 0 は、これらの測定値を一次粒子サイズ a でパラメータ化している。たとえば、適合関数は、一次粒子サイズ a を決定するために、移動度 d_m に対する感度 S の線形従属性、指数関係または二次の関係、あるいは測定結果に合わせられる別の経験的、半経験的、または理論的に突き止められた関係を有することができる。したがって、スキャンの結果として、上記適合関数 4 1 0 から一次粒子サイズ a を同様に計算することができる。たとえば、この事例では、一次粒子サイズは 6.88 nm に決定された。

【 0 1 2 1 】

図 4 A では、オフライン法を使用する一次粒子サイズ決定の結果が、比較のために例示されている。このオフライン法は、たとえば図 3 A の部分画像 3 1 0 ~ 3 1 4 に類似するイメージング法を使用して得られる結果の、たとえばコンピュータにサポートされる評価を含むことができる。図 4 A では、いずれの場合も、特定サイズの光学的に計数された一次粒子の数が、一次粒子径 $2 a$ の関数として図に記入されている。この場合、2 2 3 点の評価が、平均値 6.9 nm という結果となり、この値は図 4 B による適合関数に合わせる手段により突き止められた値 6.88 nm とうまく合致する。したがって、この方法はまた、一次粒子サイズ、および一次粒子サイズから任意選択で得られるターゲット変数の決定のためにうまく利用されることができる。

【 符号の説明 】

【 0 1 2 2 】

- 1 1 0 粒子の総量の特徴付けるための装置
- 1 1 2 ラインシステム
- 1 1 4 エアロゾル注入口
- 1 1 6 ポンプ
- 1 1 8 質量流コントローラ
- 1 2 0 コントローラ
- 1 2 2 電荷状態生成器
- 1 2 4 分級器
- 1 2 6 部分ライン
- 1 2 8 試料採取器
- 1 3 0 計数器
- 1 3 2 電荷測定システム
- 1 3 4 第 1 の分岐
- 1 3 6 第 2 の分岐
- 1 3 8 バイパスライン
- 2 1 0 分類ステップ
- 2 1 2 計数ステップ
- 2 1 4 電荷決定ステップ
- 2 1 6 感度の検出
- 2 1 8 評価ステップ
- 3 1 0 焼結温度 2 0 での凝集塊画像
- 3 1 2 焼結温度 2 0 0 での凝集塊画像
- 3 1 4 焼結温度 6 0 0 での凝集塊画像
- 3 1 6 一次粒子
- 3 1 8 粒子
- 3 2 0 焼結温度 2 0 に対する校正曲線

10

20

30

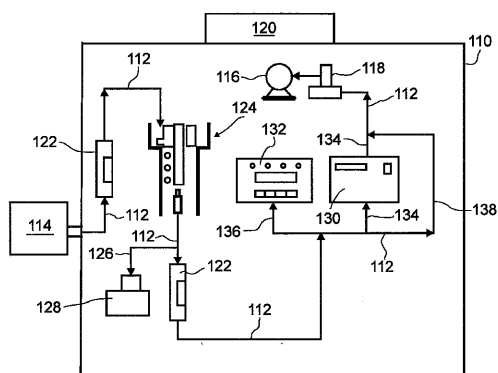
40

50

- 3 2 2 焼結温度 2 0 0 に対する較正曲線
- 3 2 4 焼結温度 6 0 0 に対する較正曲線
- 4 1 0 適合関数
- 5 1 0 球に基づく分布
- 5 1 2 凝集塊に基づく分布
- 6 1 0 球に基づく分布
- 6 1 2 凝集塊に基づく分布

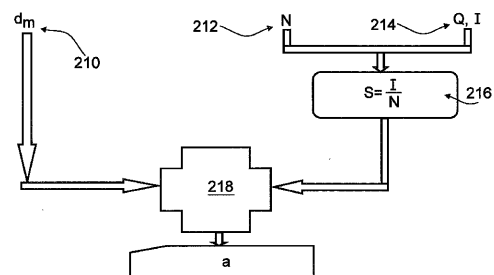
【図 1】

FIG.1



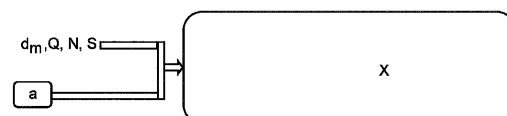
【図 2 A】

FIG.2A



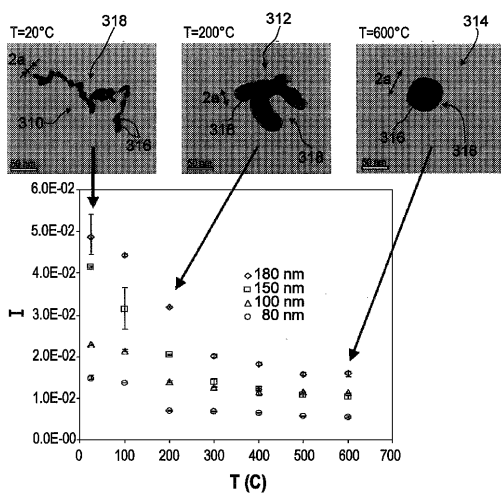
【図 2 B】

FIG.2B



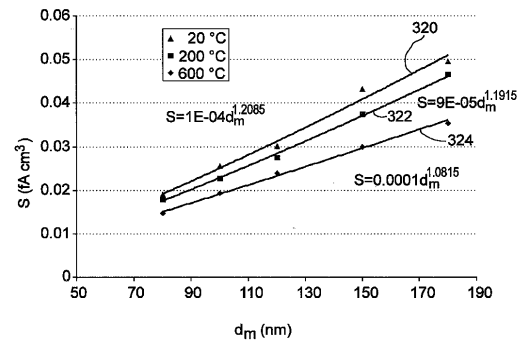
【図 3 A】

FIG.3A



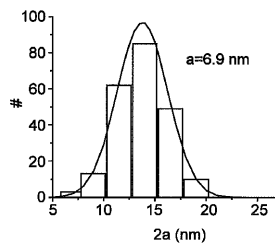
【図 3 B】

FIG.3B



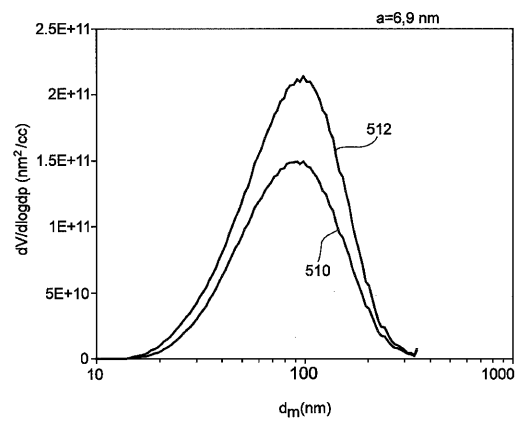
【図 4 A】

FIG.4A



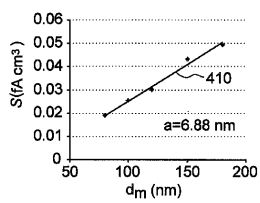
【図 5】

FIG.5



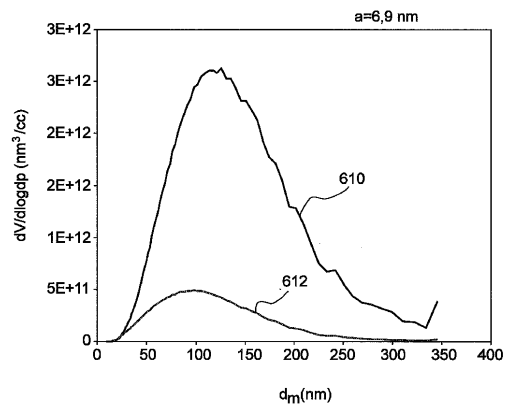
【図 4 B】

FIG.4B



【図 6】

FIG.6



 フロントページの続き

- (74)代理人 100100354
弁理士 江藤 聡明
- (72)発明者 メルトラー, ミヒャエル
ドイツ、67251、フラインスハイム、ブルクシュトラーセ、33アー
- (72)発明者 ザッハヴェー, ベルント
ドイツ、67149、メケンハイム、グロースガセ、20アー
- (72)発明者 リンゼンビューラー, マルクス
ドイツ、67069、ルートヴィッヒスハーフェン、ブレントシュトレームシュトラーセ、19
- (72)発明者 シェーファー, ミヒャエル
ドイツ、67122、アルトリップ、クロプスブルクシュトラーセ、23
- (72)発明者 ブイ, デーヴィッド ワイ. エイチ.
アメリカ合衆国、ミネソタ州、55441、プリマス、サーティーフォース アベニュー ノース
、12855
- (72)発明者 フィサン, ハインツ
ドイツ、47647、ケルケン、ナルティセンヴェーク、61
- (72)発明者 ワン, チン
アメリカ合衆国、ミネソタ州、55414、ミネアポリス、エイトス ストリート、1503、エ
スイー アパートメント 303
- (72)発明者 シン, ウォン ギュ
アメリカ合衆国、ミネソタ州、55108、ファルコン ハイツ、レイ ブレイス、1206

審査官 高 見 重雄

- (56)参考文献 特開2005-214931(JP, A)
特開2005-156256(JP, A)
特開2003-149124(JP, A)
国際公開第2005/100954(WO, A1)
米国特許出願公開第2007/0043520(US, A1)
特開2006-194882(JP, A)
LALL A A, ON-LINE MEASUREMENT OF ULTRAFINE AGGREGATE SURFACE AREA AND VOLUME DISTRIBUTIONS 以下備考, JOURNAL OF AEROSOL SCIENCE, PERGAMON, 2006年 3月 1日, V37 N3, P 272-282, BY ELECTRICAL MOBILITY ANALYSIS: II. COMPARISON OF MEASUREMENTS AND THEORY

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 15/00-15/14
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)