



レーザー回折粒度分布測定装置による サブミクロン領域の粒度分布測定

Submicron Particle Size Distribution Measurement
with a Laser Diffraction Particle Size Analyzer

落合 一男，成重 尚昭，原 孝宏
Kazuo OCHIAI, Naoaki NARISHIGE and Takahiro HARA

1 はじめに

レーザー回折式の粒度測定器は，広く使用されている粒度分布測定装置で，通常サブミクロン領域から数 mm 程度の粒子径の測定に用いられている。レーザー回折式の特徴は測定レンジが広く，短い測定時間で再現性の良いデータが得られることである。

レーザー回折式の粒度測定器の測定原理は，光の散乱現象を応用している。例えば空が青く見えるのは分子による散乱が波長の短い青い光が大きいためである（レイリー散乱，式（1））。散乱光の強度（ θ ）は $1/\lambda^4$ に比例するため，波長が長いほど，散乱が小さくなり，波長の短い青い光が強められた形になる。

$$I(\theta) = I_0 \pi^3 d^6 (m^2 - 1)^2 (1 + \cos^2 \theta) / 8 R^2 \lambda^4 (m^2 + 1) \dots (1)$$

R: 散乱粒子からの距離，m: 屈折率， I_0 : 入射光強度

また，プランクトンの異常発生により発生する赤潮が赤く見えるのは，プランクトンによる光の吸収が波長の短い青い光のほうが大きく，波長の長い赤い光の散乱が大きいことによる。この場合のプランクトンは比較的大きな粒子に相当し，粒子による光の散乱は前方散乱が大きい（ミーの理論，式（2））ことによる。レーザー回折・散乱式の粒度測定器はこのミーの理論と光の回折現象（Fraunhofer 理論）を利用して粒子径を求めている。

$$I(\theta) = I_0 \lambda^2 (i_1(\theta, m, \alpha) + i_2(\theta, m, \alpha)) / 8 \pi^2 R^2 \dots (2)$$

 α : 粒径パラメータ（ $\pi D / \lambda$ ）

ミーの理論では，粒子径が大きくなるほど前方散乱が大きくなるが，粒子径が小さくなった場合には散乱の情報量が少なくなるため，各社各様の手法で小粒径への対応をおこなっているのが現状である。A 社，B 社，C 社，D 社，E 社の各機種のスペックを Table 1 に示す。

Table 1 Specifications of Each Equipment.

Equipment	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	D-1	E-1
Range of Measurement	0.12~ 704 μ m	0.02~ 1400 μ m	0.02~ 2000 μ m	0.01~ 3000 μ m	0.015~ 500 μ m	0.02~ 2000 μ m	0.04~ 2000 μ m
Lamp (Wave-length)	SC Laser (780nm) (780nm) (780nm)	SC Laser ^{*1)} (780nm) (780nm) (780nm)	He-Ne Laser (632.8nm)	SC Laser ^{*1)} (650nm)	SC Laser ^{*1)} (405nm)	He-Ne Laser (633nm)	SC Laser ^{*1)} (750nm)
			W Lamp ^{*2)} (405nm)	LED (405nm)		LED (466nm)	W Lamp ^{*2)} (450nm) (600nm) (900nm)

*1): Semiconductor Laser *2): Tungsten Lamp

B, C, D, E 各社は測定範囲を小粒径側に広げるために波長 500 nm 以下の短い波長の光源を使用して測定範囲を小粒径側に広げている。A 社は同じ 780 nm の波長のままで、検出器の改良とデータ処理を見直すことで測定範囲を小粒径側に広げることを可能にしている。

レーザー回折式粒度測定器は利点も多く、広く使用されている粒度分布測定器であるが、レーザーによる粒子群の散乱光をミー散乱理論により変換した分布であり、個々の粒子径を測定しているものではなく、変換の方法は各社独自の方法がとられているため、機種間において互換性は保障されていない。

そこで、各社のレーザー回折式粒度測定器でサンプルを測定し、その SEM 径による粒度分布と比較し、結果の検証を行った。

レーザー回折式粒度分布測定に際して、試料の屈折率は重要な入力値であり、複素数で表される。実数部は光の屈折を、虚数部は光の吸収を表している。本来、屈折率は文献値を使用するべきではあるが、光源の波長、装置の構成や演算方法が装置によってことなるため、屈折率の入力値として文献値が不適切な場合もある。したが

って、屈折率に関しては、それぞれの機種において推奨される値を採用することが望ましいとされる。また、粒子径には、平均径、統計的径、相当径、有効径等の分類があり、何を粒子径とするかで粒度分布にも影響がある。レ - ザ - 回折式では円相当径を粒子径としている。

2 測定サンプル

測定サンプルにはシュウ酸塩法により作製したチタン酸バリウムサンプル 4 点を用いた。各サンプルの SEM 径は SEM 写真から、粒子のクラムバイン径(定方向最大径)をノギスで 800 点以上測定した。粒度分布の粒度区分(チャンネル)は各レーザー式粒度分布器に合わせ、各チャンネルの体積基準の頻度を求めた。チャンネル数と幅は各機種により異なる。一例として、A-2 のチャンネル数と幅で各サンプルの体積基準分布を Fig. 1 に示した。Fig. 2 に各サンプルの SEM 写真を示す。サンプルの体積基準の 50% 径(D50)は 0.315 μm 、サンプルの D50 は 0.219 μm 、サンプルの D50 は 0.174 μm であった。

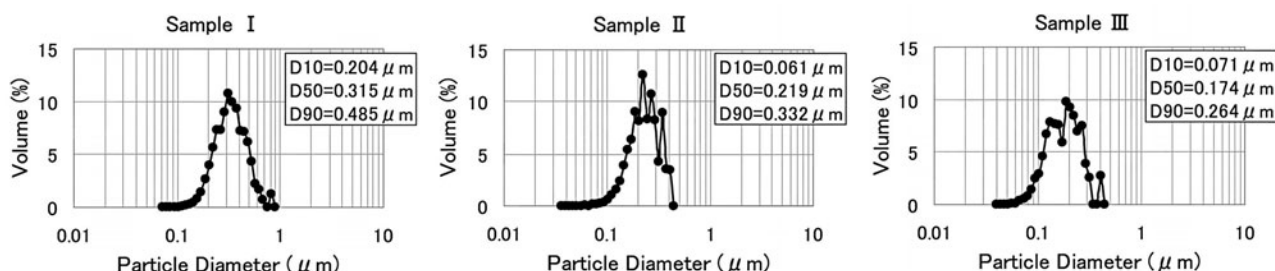


Fig. 1 Particle size distributions of sample , , by SEM.

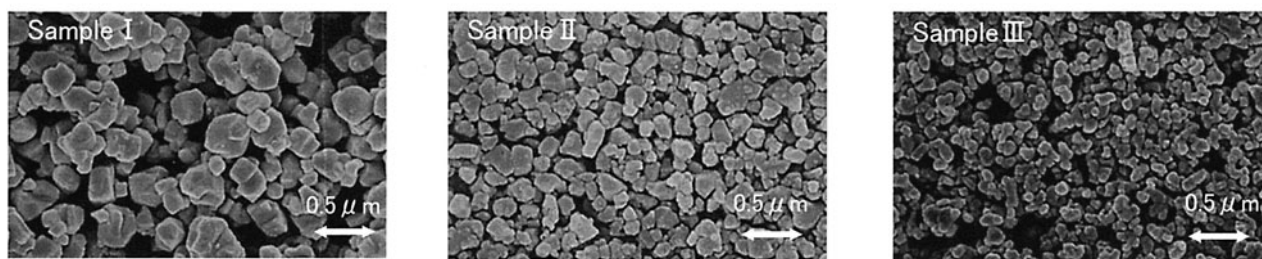


Fig. 2 SEM photographs of sample , , .

3 測定結果

3.1 A-1 測定結果

Fig. 3 に A-1 による測定結果を示す。屈折率は推奨値の 2.10 とした。粒度分布はサンプル , とも 0.1 - 0.2 μm 小粒径側に大きくシフトしているとともにシャープな粒

度分布を示した。A-1 の光源は、比較的波長の長い 780 nm のレーザーを 3 方向に装備し、前方から後方散乱の情報を効率よく得られるようには工夫されているが、0.2 - 0.3 μm 以下の粒子が測定されていないことから、0.2 - 0.3 μm 以下の粒子の散乱情報が少ないと考えられる。

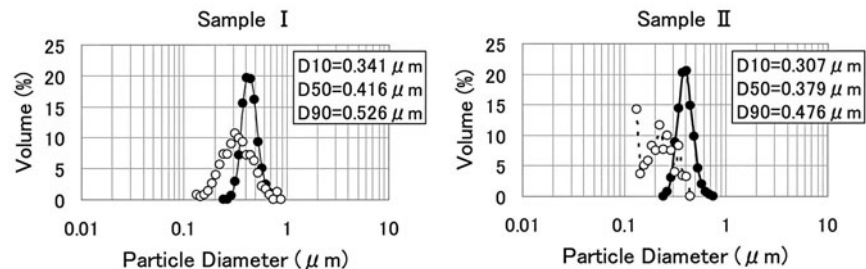


Fig. 3 Particle size distributions of sample , .

—●— Measured by A-1, -○- Measured by SEM

3.2 A-2 測定結果

Fig. 4 に A-2 による測定結果を示す。屈折率は推奨値の 2.40 を使用した。A-2 の光源は A-1 と全く同じであるが、検出器の改良とデータ処理の見直しを行っている。

3 サンプルとも粒度分布の粗粉側が SEM 径よりも広くなる傾向が見られたが、サンプル , , の粒度分布は SEM 径とほぼ一致した。

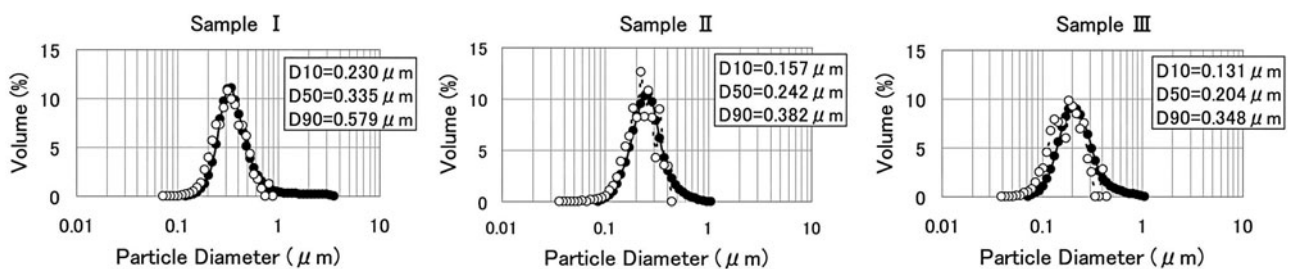


Fig. 4 Particle size distributions of sample , , .

—●— Measured by A-2, -○- Measured by SEM

3.3 B-1 測定結果

Fig. 5 に B-1 による測定結果を示す。屈折率は推奨値の 2.40 を使用した。B-1 の光源は 633 nm のレーザーと

405 nm のタングステンランプを使用している。若干のずれはあるがサンプル , , の測定結果は SEM 径の分布とほぼ一致した。

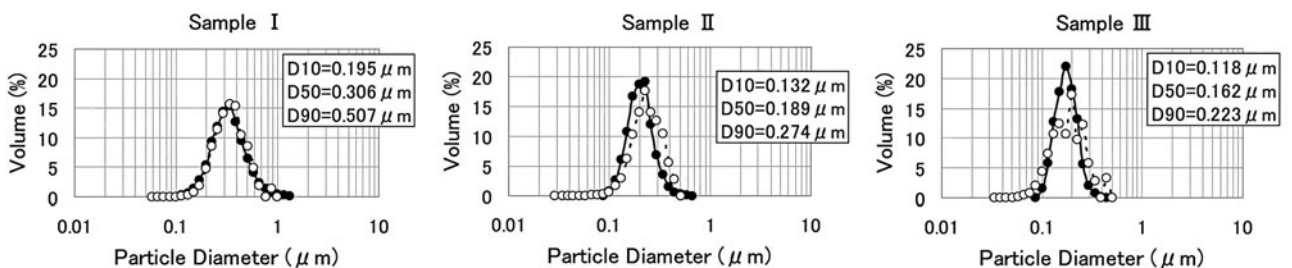


Fig. 5 Particle size distributions of sample , , .

—●— Measured by B-1, -○- Measured by SEM

3.4 B-2 測定結果

Fig. 6 に B-2 による測定結果を示す。屈折率は推奨値の 2.40 を使用した。B-2 は B-1 の上位機種であるが、光源は 650 nm のレーザーと 405 nm の LED であり、光源の波長は B-1 と変わらない。SEM 径と比較してサンプ

ルでは微粉側に、サンプルでは粗粉側に分布がシフトしていた。サンプルも分布の中心はほぼ同じであったが、分布は SEM 径と比べブロードであり、3 サンプルとも分布は SEM 径とは一致しなかった。

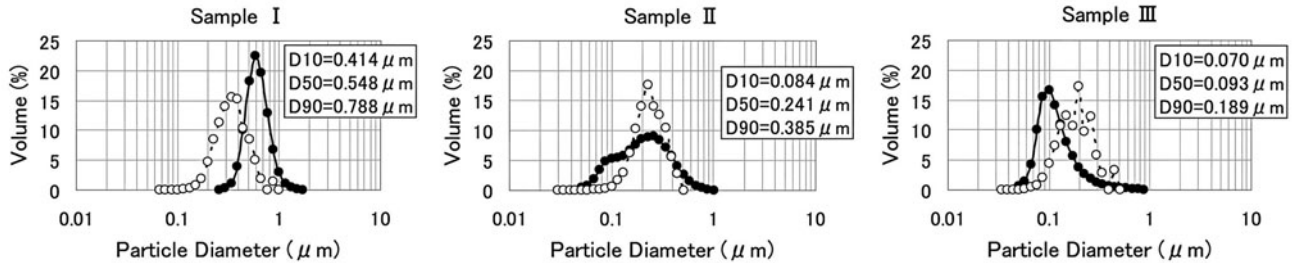


Fig. 6 Particle size distributions of sample , , .

●— Measured by B-2, -○- Measured by SEM

3.5 C-1 測定結果

Fig. 7 に C-1 による測定結果を示す。屈折率は推奨値の 3.0-0.2i(虚数部)を使用した。C-1 の光源は 405 nm のみで、C 社は複数の光源は使用していない。サンプルに関しては SEM 径の分布のとはほぼ一致したが、サンプルでは分布が粗粉側にシフトしていた。サンプルに

関しては微粉側に分布が広がり、粗粉側にもノイズが現れた。C-1 は微粉に焦点を絞り 405 nm という波長の短い光源のみを使用しているため、サンプルよりも大きな粒子ではノイズが微粉側や粗粉側の粒子としてカウントされてしまうものと考えられる。

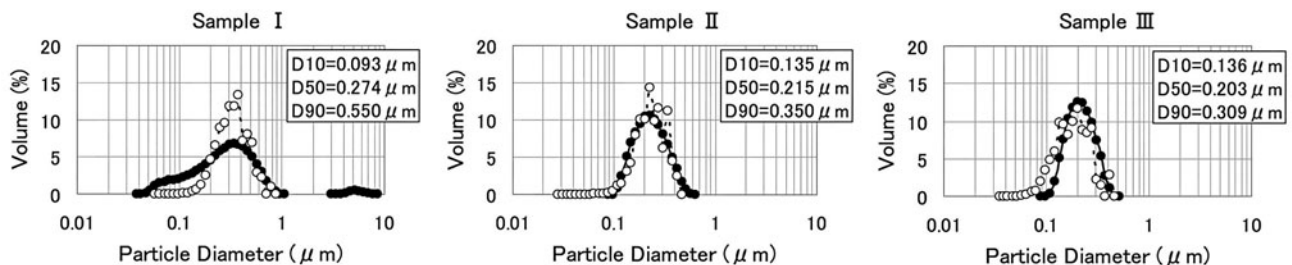


Fig. 7 Particle size distributions of sample , , .

●— Measured by C-1, -○- Measured by SEM

3.6 D-1 測定結果

Fig. 8 に D-1 による測定結果を示す。屈折率は推奨値の 2.4-0.1i(虚数部)を使用した。D-1 の光源は 633 nm のレーザーと 466 nm の LED である。サンプルも分布

の中心はほぼ同じであったが、微粉側に分布が広がった。SEM 径と比較してサンプル , とも分布は非常にブロードであり、3 サンプルとも分布は SEM 径とは一致しなかった。

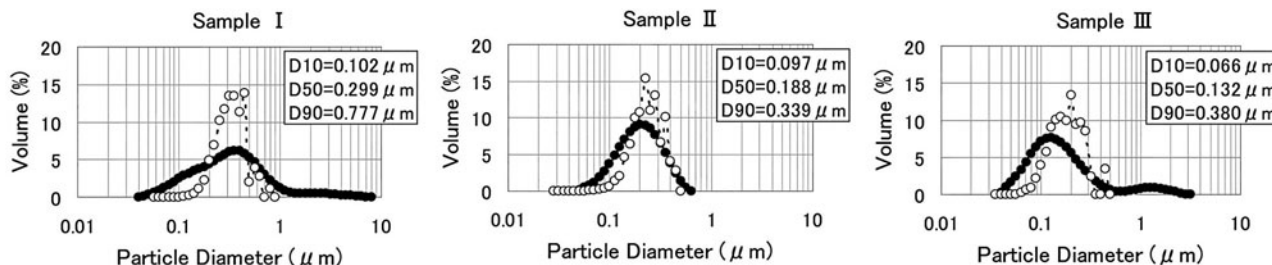


Fig. 8 Particle size distributions of sample , , .
 —●— Measured by D-1, -○- Measured by SEM

3.7 E-1 測定結果

Fig. 9 に E-1 による測定結果を示す。屈折率は推奨値の 2.10 を使用した。E-1 の光源は 750 nm のレーザーと 450 , 600 , 900 nm のタングステンランプである。サンプル , とも SEM 径の粒度分布と同じ位置にもピークは出ているが、小粒径側にもピークが表れ、粒度分布は

SEM 径とは全く一致しなかった。E-1 は光源の数が 4 と最も多かったが、多彩な散乱光の情報のデータ処理がかって今回のサンプルには適していなかったと考えられる。また、E-1 についてはサンプル の測定は行っていない。

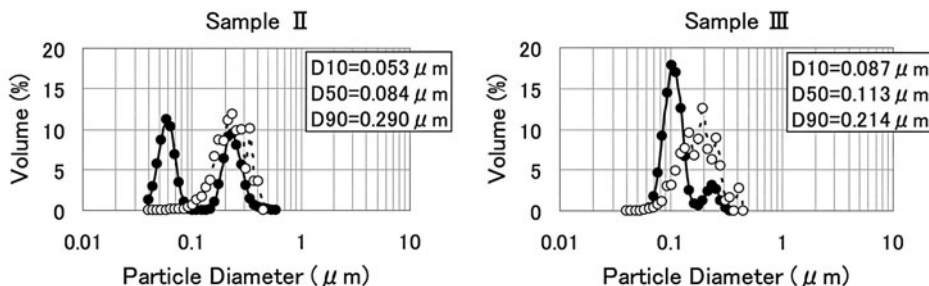


Fig. 9 Particle size distributions of sample , .
 —●— Measured by E-1, -○- Measured by SEM

4 まとめ

チタン酸バリウムのSEM径と各社のレーザー回折・散乱式の粒度測定器の粒度分布を比較した結果、3サンプルはすべて各社の測定範囲にはあったが、各社各様の結果となった。今回測定を行った7機種の中では、A-2及びB-1がSEMによる粒度分布に比較的近く、サブミクロンサイズのチタン酸バリウム(サンプル ~)の測定に適していると考えられた。レーザー回折・散乱式の粒度測定器は散乱光の情報から粒子径を求めているため、どの物質、粒子径に照準を絞るかで結果は異なってくる。各社ともラテックス粒子のように真球に近い粒度分布のシャープな粒子を基準に微粉対応への改良を行っているのが現状である。例えばB-2はB-1の上位機種であり、測定範囲はB-1の0.12 μ m以上に対し、B-2は0.02 μ m以上と微粒子対応になっているが、サンプル ~ , ~ では、SEMによる粒度分布とは全く異なる粒度分布を示した。C-1、D-1、E-1に関しても、微粉側や粗粉側に粒度分布がブロードになるもの、ノイズが現

れるもの等、SEMによる粒度分布と異なる結果になった。一方ではA-2のように光源の波長を短くすることなく(780nm)、検出器の改良とデータ処理の見直しのみで、微粒子への対応をおこなっているケースもあった。従って、チタン酸バリウム以外の物質に関しては、波長の短い機種の方が有利になることも十分考えられるが、必ずしも上位機種が微粉に対応できるとは限らないことがわかった。今後の御検討に本文を参考にさせていただければ幸いである。

最後に、今回の検討にあたり、メーカー各社の担当者に御尽力頂いたことに感謝したい。

参考書を以下に紹介する。詳しい説明がされているので参考とされたい。

文 献

- 1) 粉体工学会編“粒子計測技術”,日刊工業新聞社(1994)
- 2) 田幸敏治編“光測定ハンドブック”,朝倉書店(1994)



著 者
氏名 落合 一男
Kazuo OCHIAI
所属 電材事業本部
電材研究部
電子セラミック材料グループ



著 者
氏名 成重 尚昭
Naoaki NARISHIGE
所属 電材事業本部
電材研究部
電子セラミック材料グループ



著 者
氏名 原 孝宏
Takahiro HARA
所属 電材事業本部
電材研究部
電子セラミック材料グループ