

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2001-165824

( P2001-165824A )

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 1 N 1/00	1 0 2	G 0 1 N 1/00	1 0 2 A 2 G 0 0 1
15/00		15/00	C
// G 0 1 N 23/00		23/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-346722

(22) 出願日 平成11年12月6日 (1999.12.6)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 一坪 宏和

千葉県千葉市稲毛区稲丘町1-11 第一稲丘荘101

(72) 発明者 床次 眞司

千葉県千葉市美浜区稲毛海岸5-5-38-501

(72) 発明者 宮本 勝宏

千葉県千葉市稲毛区穴川2-2-18

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

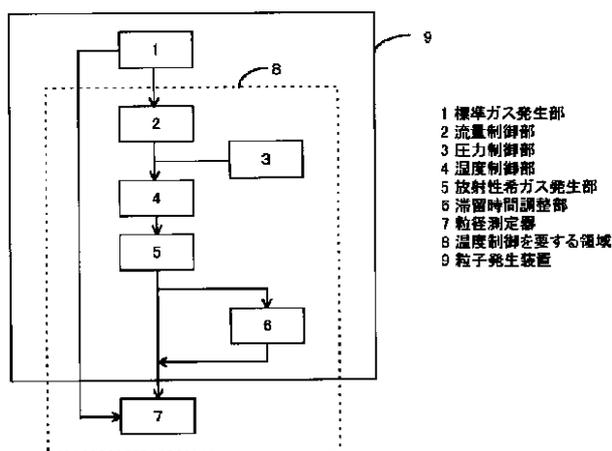
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノメートルサイズ領域の標準粒子の発生方法とその発生装置並びに標準粒子

(57) 【要約】

【課題】 ナノメートルサイズ領域の粒径校正用標準粒子として有用な粒子と、その粒子を簡単な手順で、かつ環境に影響を受けず安定して発生させることのできる方法及びそのための発生装置を提供する。

【解決手段】 極微量の水分子を除去した標準ガス雰囲気下で、放射性核種を放射性壊変させることにより、放射性希ガスから生じる原子イオンを発生させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 極微量の水分子を除去した標準ガス雰囲気下で、放射性核種が放射性壊変することにより、放射性希ガスから生じる単原子イオンを発生させることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子の発生方法。

【請求項2】 標準ガスの単原子あるいは単分子のイオンを伴って発生させることを特徴とする、請求項1記載のナノメートルサイズ領域の標準粒子の発生方法。

【請求項3】 極微量の水分子を濃度制御した標準ガス雰囲気下で、制御された水分子と、放射性核種が放射性壊変して生じる単原子イオンとからなるイオンクラスタを、その大きさと濃度を制御して発生させることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子の発生方法。

【請求項4】 気相中に粒径が均一な粒子を分散させるための標準粒子発生装置において、極微量水分除去装置が備わった標準ガス発生部と、放射性希ガス発生部とが備えられており、標準ガス発生部により発生させられた標準ガスを放射性希ガス発生部へと供給し、その供給されたガス雰囲気下で放射性核種が放射性壊変して放射性希ガスを発生し、その放射性希ガスから生じる単原子イオンあるいはそれに伴って生じる標準ガスの単原子もしくは単分子のイオンを標準粒子として得ることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子発生装置。

【請求項5】 標準ガス発生部と放射性希ガス発生部との間に、湿度制御部が備えられており、湿度制御部は標準ガス発生部から供給された標準ガスに極微量の水分子を濃度制御して添加した後、その水分子添加標準ガスを放射性希ガス発生部へと送り、制御された水分子と、放射性核種が放射性壊変して発生する単原子イオンとからなるイオンクラスタを、大きさと濃度を制御して発生させ、標準粒子として得ることを特徴とする、請求項4記載のナノメートルサイズ領域の標準粒子発生装置。

【請求項6】 放射性希ガス発生部に、放射線計測機能を備えていることを特徴とする、請求項4または5記載のナノメートルサイズ領域の標準粒子発生装置。

【請求項7】 放射性希ガス発生部よりも下流に、滞留時間調整部を備えていることを特徴とする、請求項4、5または6記載のナノメートルサイズ領域の標準粒子発生装置。

【請求項8】 請求項1、2または3記載の方法により、放射性希ガスから生じた単原子イオンもしくはイオンクラスタ、あるいは標準ガスの単原子もしくは単分子のイオンからなることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、ナノメートルサイズ領域の標準粒子の発生方法とその発生装置並

びにナノメートルサイズ領域の標準粒子に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、ナノメートルサイズ領域の粒径校正用標準粒子として有用な粒子と、その粒子を簡単な手順で、かつ環境に影響を受けず安定して発生させることのできる方法とそのための発生装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 サブミクロン領域での粒径測定においては、従来よりポリスチレン系の粒子が粒径校正用標準粒子として使用されているが、ナノメートルサイズのポリスチレン系の粒子は単分散性が悪く、不純物や粒子同士が凝集してしまうという欠点があった。

【0003】 そしてナノメートルサイズ領域での粒径測定においては、放射性物質の壊変時に出される、線によって空気、窒素等のガスから生じた空気イオンやガスイオンを測定に用いていた。しかし空気イオンは種々のイオンを含んでいることや、高純度の窒素ガス等のイオンを用いた場合であっても、発生するイオンは単原子イオンだけでなく窒素等のガス中の微量水分子と会合したイオンクラスタをも含むことから、発生しているイオンの大きさは不均一であり、その粒径分布はシャープなものではなかった。

【0004】 一方、1990年以降になると、エアロゾル粒子の拡散や慣性力を利用した測定法として、カスケードインパクト法やスクリーン型拡散バッテリー法等によるナノメートルサイズの粒子の粒径測定法も試みられてきた。その際のテストサンプルとして、放射性希ガス $R_n$ から生じる単原子イオン $^{218}Po^+$ や $(H_2O)_n-^{218}Po^+$ 等のイオンクラスタについてもその粒径を測定する試みがなされている。

【0005】 また他方では、静電気力を利用した粒径測定方法として、1991年にWinklmayrらの開発した新型の微分型静電分級器と極微小電流計との組み合わせにより、ナノメートルサイズ領域での粒径測定の可能性が期待できるようになっている。

【0006】 そのため、いずれは単原子イオン $^{218}Po^+$ や $(H_2O)_n-^{218}Po^+$ 等のイオンクラスについてもその粒径の測定を試みる方向に向かうことは容易に予想される。以上のような粒径測定法の進歩により、近年ではナノメートルサイズ領域における粒径測定の信頼性について議論がなされるようになってきた。しかし、これらの単原子イオンやイオンクラスタのサイズと濃度は一定ではないため、この様な希ガスから生じる単原子イオンやイオンクラスタは粒径校正用の標準とはなっていない。

【0007】 さらに、クラスタ化したイオンの安定性は雰囲気の影響を受けるため、真空雰囲気を用いる質量分析装置を用いた測定結果と、大気圧で静電分級法によって測定された結果とを比較することが困難となる。このような問題はイオン発生時における発生条件が制御され

ていないために生じ、ナノメートルサイズ領域における粒径測定信頼性を高めるためにも、ナノメートルサイズの粒径校正用標準粒子の供給が望まれていた。

【0008】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、ナノメートルサイズ領域の粒径校正用標準粒子として有用な粒子と、その粒子を簡単な手順で、かつ環境に影響を受けず安定して発生させることのできる方法及びそのための発生装置を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、以下の通りの発明を提供する。

【0010】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、極微量の水分子を除去した標準ガス雰囲気下で、放射性核種が放射性壊変することにより、放射性希ガスから生じる単原子イオンを発生させることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子の発生方法を提供する。

【0011】そして第2には、この出願の発明は、上記第1の発明において、標準ガスの単原子あるいは単分子のイオンを伴って発生させることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子の発生方法を提供する。

【0012】また第3には、この出願の発明は、極微量の水分子を濃度制御した標準ガス雰囲気下で、制御された水分子と、放射性核種が放射性壊変して生じる単原子イオンとからなるイオンクラスタを、その大きさと濃度を制御して発生させることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子の発生方法を提供する。

【0013】さらに第4には、この出願の発明は、気相中に粒径が均一な粒子を分散させるための標準粒子発生装置において、極微量水分除去装置が備わった標準ガス発生部と、放射性希ガス発生部とが備えられており、標準ガス発生部により発生させられた標準ガスを放射性希ガス発生部へと供給し、その供給されたガス雰囲気下で放射性核種が放射性壊変して放射性希ガスを発生し、その放射性希ガスから生じる単原子イオンあるいはそれに伴って生じる標準ガスの単原子もしくは単分子のイオンを標準粒子として得ることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子発生装置を提供する。

【0014】また第5には、この出願の発明は、標準ガス発生部と放射性希ガス発生部との間に、湿度制御部が備えられており、湿度制御部は標準ガス発生部から供給された標準ガスに極微量の水分子を濃度制御して添加した後、その水分子添加標準ガスを放射性希ガス発生部へと送り、制御された水分子と、放射性核種が放射性壊変して発生する単原子イオンとからなるイオンクラスタを、大きさと濃度を制御して発生させ、標準粒子として

得ることを特徴とする、前記ナノメートルサイズ領域の標準粒子発生装置を提供する。

【0015】さらに第6には、放射性希ガス発生部に、放射線計測機能を備えていることや、第7には、放射性希ガス発生部よりも下流に、滞留時間調整部を備えていることを特徴とする、前記いずれかの装置を提供する。

【0016】加えてこの出願の発明は、第8には、放射性希ガスから生じる単原子イオン、標準ガスの単原子もしくは単分子のイオン、あるいはイオンクラスタからなることを特徴とする、ナノメートルサイズ領域の標準粒子を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について詳しく説明する。

【0018】まず、この出願の発明の、ナノメートルサイズの標準粒子の発生方法について説明する。この出願の第1の発明の、標準粒子の発生方法においては、極微量の水分子を除去した標準ガス雰囲気下で、放射性核種が放射性壊変することにより、放射性希ガスから生じる単原子イオンを発生させる。これによって、上記単原子イオンとしての標準粒子を生成する。

【0019】また、この出願の第2の発明の標準粒子の発生方法においては、極微量の水分子を除去した標準ガス雰囲気下で、放射性核種が放射性壊変することにより、放射性希ガスから生じた単原子イオンに伴って、標準ガスの単原子あるいは単分子のイオンを発生させる。これによって、上記単原子あるいは単分子のイオンとしての標準粒子を生成する。

【0020】さらに、この出願の第3の発明の標準粒子の発生方法においては、極微量の水分子を濃度制御した標準ガス雰囲気下で、目的のイオンクラスタの大きさと濃度によってその量を制御された水分子と、放射性核種が放射性壊変して生じた単原子イオンとをクラスタ化させることにより、水分子と放射性希ガスから生じた単原子イオンとからなるイオンクラスタを発生させる。これによって、大きさと濃度の制御された上記イオンクラスタとしての標準粒子を生成する。

【0021】以上の方法において、標準ガスは、キャリアガスと呼んでもよいものであって、その役割は、放射性希ガス発生部において生じるイオンの種類を制限することや、イオンクラスタの発生を抑制することである。その種類としては、ガス中の粒子の拡散係数を考慮して、標準粒子を用いる測定装置の分析雰囲気条件に合わせることを望ましい。たとえば、分析雰囲気が一般大気中であるならば空気の主成分であるN<sub>2</sub>ガスあるいは空気の主成分のみを擬似的に再現した擬似大気を、分析雰囲気がアルゴンガス中であるならばアルゴンガスを使用することが好ましい。標準粒子のピークを容易に特定するためには、純度99.999%の高純度窒素ガスなどの単一

成分のガスを用いることがより望ましい。

【0022】放射性核種としては、壊変して生じる娘核が気体状の放射性核種であって、その娘核が再びあるいは複数回壊変して生成する子孫核種が粒子状の性質を示し、かつ、適当な半減期を持つものが使用できる。適当な半減期とは数分程度以上のことであって、分析あるいは粒径校正などの使用目的を満たす時間以上であればよい。たとえば、数秒とか数ミリ秒などのように、極めて短い半減期を持つものは実用的には不向きである。具体的には、放射性壊変の系列ごと挙げると、ウラン系列の $^{226}\text{Ra}$ 、トリウム系列の $^{224}\text{Ra}$ 、アクチニウム系列の $^{223}\text{Ra}$ 等が例示される。

【0023】また、第1と第2の発明における極微量水分子の除去、そして第3の発明における極微量水分子の濃度制御は、例えば、以下の方法として可能となる。極微量の水分子を除去するには、例えば、液体窒素や液体ヘリウムなどを利用した冷却ジャケットを使用し、冷却ジャケットはキャリアガスをその露点にまで冷却することが可能であり、冷却ジャケットにキャリアガスを通過させることでキャリアガスに含まれる微量な水分子をコールドトラップする方法がある。

【0024】極微量の水分子の濃度を制御するには、例えば、あらかじめ適当な量の水分子を添加したキャリアガスの湿度を測定しておき、そのキャリアガスの量を正確に測りとり、標準ガスとしてのキャリアガスに均一に添加する方法がある。

【0025】この発明では、以上の方法によって、放射性希ガスから生じる単原子イオンもしくはイオンクラスタあるいは標準ガスの単原子あるいは単分子のイオンの発生について、水分子の存在を制御することで、ナノメートルサイズの任意の大きさで単分散性のある粒子を安定して発生させることを可能とし、この放射性希ガスから生じる単原子イオンもしくはイオンクラスタ、あるいは標準ガスの単原子あるいは単分子のイオンを標準粒子として提供する。

【0026】そこで、以下に、放射性核種として $^{226}\text{Ra}$ を用いる場合について説明する。まず、単原子イオンもしくはイオンクラスタあるいは分子イオンの発生における、最も重要な要因は、標準ガス、すなわち、キャリアガス中の水分子の存在であり、高純度ガスをキャリアガスとして用いたとしても、極微量に含まれている水分子によってクラスタ化が起こる。例えば、固体である $^{226}\text{Ra}$ が壊変して放射性希ガス $^{222}\text{Rn}$ を発生し、さらに $^{222}\text{Rn}$ が壊変すると $\text{Po}^+$ などの単原子イオンが生じるが、キャリアガス中に水分子が存在すると、 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Po}^+$ などのイオンクラスタも同時に発生する。よって、発生しているイオンの大きさは不均一であった。しかし、この出願の方法によると、標準ガス発生部にて、キャリアガス中の極微量の水分子を除去するため、 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Po}^+$ などのイオンクラスタの発生を

抑制でき、 $^{226}\text{Ra}$ が壊変して生じる $^{222}\text{Rn}$ から $\text{Po}^+$ のみを発生させることができる。これによって $\text{Po}^+$ を標準粒子として得ることができる。

【0027】放射性核種としては $^{226}\text{Ra}$ の他に、 $^{224}\text{Ra}$ あるいは $^{223}\text{Ra}$ も用いることができる。これらの核種が壊変することによって、気体状の放射性核種である $^{220}\text{Rn}$ あるいは $^{219}\text{Rn}$ がそれぞれ生じ、さらなる壊変によって粒子状の性質を示す $\text{Po}$ あるいは $\text{Po}$ が生成する。しかしながら、この場合、 $^{216}\text{Po}$ と $^{215}\text{Po}$ との半減期はそれぞれ0.145秒と1.781秒であり、 $^{216}\text{Po}$ と $^{215}\text{Po}$ とを標準粒子として用いることは実用的ではない。そこで、 $^{216}\text{Po}$ の場合には、 $^{216}\text{Po}$ が半減期0.145秒で壊変すると $^{212}\text{Pb}$ が生じるが、 $^{212}\text{Pb}$ は半減期が10.64時間と長い上に電荷を持っているため、標準粒子とすることができる。同じように、 $^{215}\text{Po}$ からは $^{211}\text{Pb}$ が生成される。このようにして、 $^{212}\text{Pb}$ および $^{211}\text{Pb}$ を標準粒子として得ることもできる。

【0028】また一方で、放射性壊変により生じる線、線によって、キャリアガス中のガス分子もイオン化されるが、水分子を除去した場合はクラスタ化しない。このため、この発明の方法で得られたイオンの大きさは、質量分析装置等の真空中で測定された結果と直接比較することができる。さらにこの出願の発明によると、標準ガスに極微量の水分子を濃度調整して添加することで、発生する $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Po}^+$ などのイオンクラスタの大きさや濃度を制御できる。

【0029】次に、この出願の発明の装置では、標準ガス発生部と放射性希ガス発生部とを備えている。この装置においては、標準ガス発生部には、極微量水分除去装置が備えられており、この極微量水分除去装置によって、標準ガス、つまりキャリアガスに微量に含まれる水分子は極限にまで除去される。極微量水分除去装置は、例えば、液体窒素や液体ヘリウム等を使用した冷却ジャケットを備えており、冷却ジャケットはキャリアガスをその露点にまで冷却させることが可能であり、冷却ジャケットにキャリアガスを通過させることでキャリアガスに含まれる微量な水分子をコールドトラップする装置である。この際、キャリアガスには、例えば純度99.999%の高純度ガス等が望ましく、粒子発生装置を接続する粒径測定器等のキャリアガスでもよい。このようにして標準ガス発生部にて発生させられた標準ガスは、放射性希ガス発生部に送られる。放射性希ガス発生部は、標準ガス発生部から送られた標準ガス雰囲気中で、放射性核種が放射性壊変し、放射性希ガスおよび放射性単原子イオンなどの粒子が発生させられる部分であり、放射性希ガス発生部は、発生させた粒子を分析対象とする測定器等に直接連結されても良い。

【0030】そして、この出願の発明の装置には、標準ガス発生部と放射性希ガス発生部との間に、湿度調整部

が備えられてもよい。湿度制御部とは、標準ガス発生部から放射性希ガス発生部へと送られる標準ガスに、極微量の水分子を濃度制御して添加する部分である。

【0031】また、この出願の発明の装置には、放射性希ガス発生部に放射線計測機能が備えられてもよい。放射線計測機能とは、放射性核種の濃度を測定する機能であり、たとえば、電離箱や比例計数管などの検出器が挙げられる。これによる測定結果から、発生する放射性希ガスおよび単原子イオンやイオンクラスタクラスタなどの濃度を算出し制御することが可能となる。

【0032】さらに、この出願の発明の装置には、放射性希ガス発生部よりも下流に、滞留時間調整部が備えられてもよい。滞留時間調整部とは、放射性希ガス発生部で発生された放射性希ガスや粒子がこの発明の装置内に滞留している時間を調節する部分である。また、前記放射線計測機能は、この滞留時間調整部に備えられてもよい。

【0033】このほか流量制御部にてガスの滞留時間を、圧力制御部で全体の圧力を制御するが、さらに放射性希ガス発生部より下流に滞留時間調整部を設けて滞留時間を制御することは、半減期を持つ放射性核種には重要である。

【0034】また、静電分級法を用いて粒径測定するためには、単原子イオンもしくはイオンクラスタなどの粒子が電荷を帯びている必要があるが、この発明の方法では、放射性希ガスが壊変するときに自ら電子を放出するため、生じた単原子イオンもしくはイオンクラスタ自身は電荷を持っており、荷電操作をする必要がない。そのため、この発明の方法は、静電気力を用いた粒径測定装置で極めて有力な粒子発生方法となる。

【0035】また、以上のこの出願の方法で発生させた粒子の粒径分布は極めてシャープ、かつ、粒径が一定であるため、ナノメートルサイズ領域の粒子の粒径を測定する際に、粒径校正用の粒子として用いることができる。このことは、発生した粒子が粒径校正用の標準粒子として使用できることを示している。

【0036】

【実施例】(実施例1)以下、添付した図面に沿ってこの発明の実施例についてさらに詳しく説明する。

【0037】図1は、この出願の発明のナノメートルサイズの標準粒子発生装置の制御システムを例示した概略図である。図2は、この出願の発明の標準ガス発生部を例示した概略図である。図3は、この出願の発明の放射性希ガス発生部において、極微量の水分子を除去した雰囲気下で希ガスなどが発生する機構を例示した概念図である。図4は、この出願の発明の放射性希ガス発生部において、極微量の水分子を濃度制御して添加した雰囲気下で希ガスなどが発生する機構を例示した概念図である。図1の制御システムにおいて、粒子発生装置(9)には、標準ガス発生部(1)、流量制御部(2)、圧力制御部

(3)、湿度制御部(4)、放射性希ガス発生部(5)および滞留時間調整部(6)が備えられている。標準ガス発生部(1)は、極微量の水分子を除去した標準ガスを発生させる部分であり、ガスポンペ(10)、分岐弁(11)、モレキュラーシーブ(12)及び冷却ジャケット(13)が備えられている。標準ガス発生部(1)では、ガスポンペ(10)から供給されるガスは分岐弁(11)によって2経路に分岐され、分岐されたガスの一方はモレキュラーシーブ(12)、冷却ジャケット

(13)の順に供給され、もう一方は、粒径測定器(7)に供給される。モレキュラーシーブ(12)は、キャリアガス中の不純物を除去する機能を持ち、シリカゲルを代用することもできるが、特になくてもよい。ガス中の冷却ジャケット(13)は、液体窒素や液体ヘリウム等を利用して、キャリアガスをその露点にまで冷却させることが可能であり、冷却ジャケットにキャリアガスを通過させることでキャリアガスに含まれる微量な水分子をコールドトラップし、標準ガスとすることができる。このようにして標準ガス発生部にて発生させられた標準ガスは、流量制御部(2)、圧力制御部(3)および湿度制御部(4)で制御され、放射性希ガス発生部(5)に送られる。流量制御部(2)および圧力制御部(3)は、それぞれ、粒子発生装置(9)全体の流量および圧力を制御する部分である。湿度制御部(4)は、標準ガス発生部(1)から放射性希ガス発生部(5)へと送られる標準ガスに、極微量の水分子を濃度制御して添加する部分である。放射性希ガス発生部(5)では、放射性核種が放射性壊変し、放射性希ガスおよび放射性単原子イオンなどの粒子が発生させられる部分である。また、この粒子発生装置(9)は、放射性希ガス発生部(5)で発生した粒子の特性によって、滞留時間調整部(6)を経由して粒径測定器(7)に供給したり、直接粒径測定器(7)に供給したりできる。滞留時間調整部(6)は、放射性希ガス発生部(5)で発生された粒子が、粒子発生装置(9)内に滞留している時間を調節する部分である。

【0038】この発明の実施例では、放射性核種には<sup>226</sup>Raを、キャリアガスには高純度窒素ガスを使用し、標準粒子を発生させた。まず、標準ガス発生部(1)において、ガスポンペ(10)から供給した高純度窒素ガスを、第1の経路によって、モレキュラーシーブ(11)、冷却ジャケット(12)を通過させて極微量の水分子を除去し、標準ガスを得た。第2の経路では、高純度窒素ガスを直接粒径測定器(7)に供給した。また、得られた標準ガスを、流量制御部(2)、圧力制御部(3)により流量と圧力を制御しながら、湿度制御部(4)、放射性希ガス発生部(5)の順に供給した。

【0039】湿度制御部(4)で標準ガスに水分子を供給しない場合は、放射性希ガス発生部(5)は、標準ガ

スとしての高純度窒素ガスで満たされている。この高純度窒素ガス雰囲気下で、固体である放射性核種<sup>226</sup>Raが壊変し、放射性希ガス<sup>222</sup>Rnが生じ、さらに<sup>222</sup>Rnが壊変することで、Po<sup>+</sup>イオンが生じた。これにより、単原子イオンとしての標準粒子を得た。また、壊変により生じた線によって、窒素ガス中の窒素分子もイオン化され、窒素の単分子イオンが生じた。これにより、単分子イオンとしての標準粒子を得た。

【0040】次に、湿度制御部(4)で、目的のイオンクラスタの大きさと濃度に依って極微量の水分子を濃度制御し、標準ガスに供給した場合は、供給された水分子と、放射性壊変によって生じたPo<sup>+</sup>イオンとがクラスタ化し、(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>・<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>が発生した。これにより、大きさと濃度が制御されたイオンクラスタとしての標準粒子を得た。

【0041】(実施例2)上記実施例1と同じ手順で、Po<sup>+</sup>イオンと(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>・<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>とが混合した状態の粒子を得た。この粒子の粒径を、粒子の拡散現象のみを利用した粒径測定法である拡散バッテリー法および粒子の慣性現象を主に利用したインパクト法によって測定した結果、共に0.5~1nmの範囲に分布していることが確認された。

【0042】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0043】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、大きさと濃度を制御したナノメートルサイズ領域\*

\*の標準粒子と、それを安定して発生させることのできる方法とそのための装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明のナノメートルサイズの標準粒子発生装置の制御システムを例示した概略図である。

【図2】この出願の発明の標準ガス発生部を例示した概略図である。

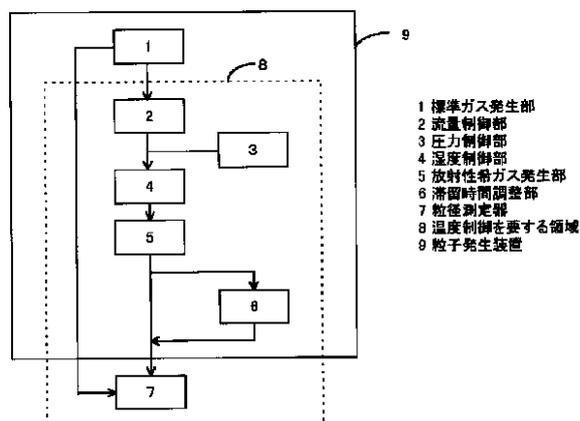
【図3】この出願の発明の放射性ガス発生部において、極微量の水分子を除去した雰囲気下で放射性希ガスなどが発生する機構を例示した概念図である。

【図4】この出願の発明の放射性ガス発生部において、極微量の水分子を濃度制御して添加した雰囲気下で放射性希ガスなどが発生する機構を例示した概念図である。

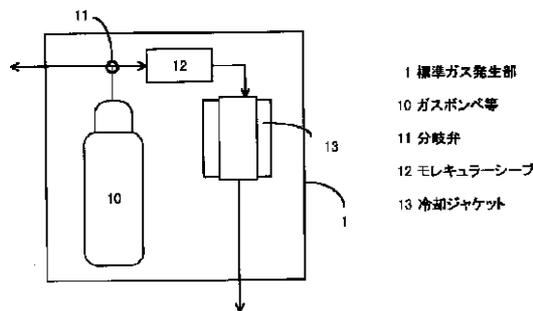
【符号の説明】

- 1 標準ガス発生部
- 2 流量制御部
- 3 圧力制御部
- 4 湿度制御部
- 5 放射性希ガス発生部
- 6 滞留時間調整部
- 7 粒径測定器
- 8 温度制御が必要な領域
- 9 粒子発生装置
- 10 ガスボンベ
- 11 分岐弁
- 12 モレキュラーシーブ
- 13 冷却ジャケット

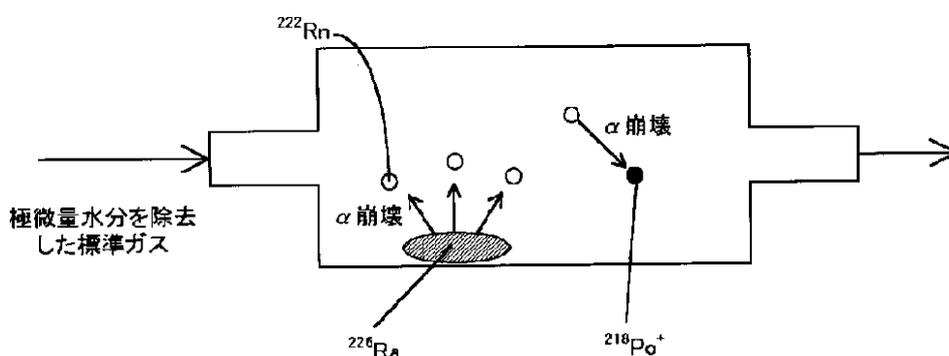
【図1】



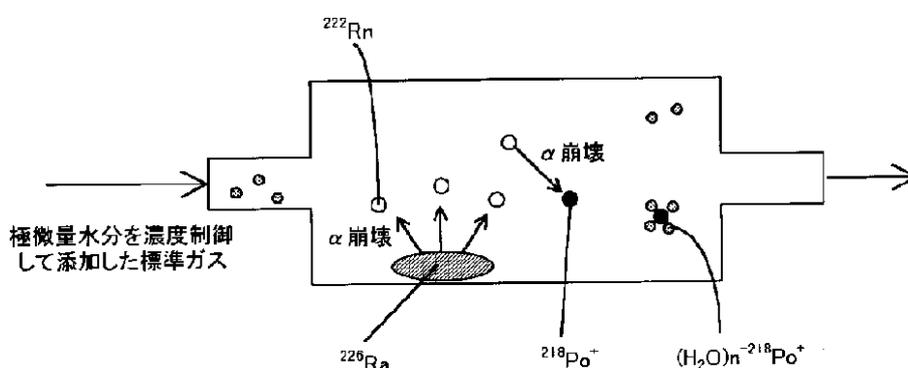
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年6月1日(2000.6.1)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0004】一方、1990年以降になると、エアロゾル粒子の拡散や慣性力を利用した測定法として、カスケードインパクト法やスクリーン型拡散バッテリー法等によるナノメートルサイズの粒子の粒径測定法も試みられてきた。その際のテストサンプルとして、放射性希ガス<sup>222</sup>Rnから生じる単原子イオン<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>や<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>等のイオンクラスタについてもその粒径を測定する試みがなされている。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0006】そのため、いずれは単原子イオン<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>や<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>等のイオンクラスタについてもその粒

径の測定を試みる方向に向かうことは容易に予想される。以上のような粒径測定法の進歩により、近年ではナノメートルサイズ領域における粒径測定の信頼性について議論がなされるようになってきた。しかし、これらの単原子イオンやイオンクラスタのサイズと濃度は一定ではないため、このような希ガスから生じる単原子イオンやイオンクラスタは粒径校正用の標準とはなっていない。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0022】放射性核種としては、壊変して生じる子核種が気体状の放射性核種であって、その子核種が再びあるいは複数回壊変して生成する子孫核種が粒子状の性質を示し、かつ、適当な半減期を持つものが使用できる。適当な半減期とは数分程度以上のことであって、分析あるいは粒径校正などの使用目的を満たす時間以上であればよい。たとえば、数秒とか数ミリ秒などのように、極めて短い半減期を持つものは実用的には不向きである。具体的には、放射性壊変の系列ごと挙げると、ウラン系

列の<sup>226</sup>Ra、トリウム系列の<sup>224</sup>Ra、アクチニウム系列の<sup>223</sup>Ra等が例示される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】そこで、以下に、放射性核種として<sup>226</sup>Raを用いる場合について説明する。まず、単原子イオンもしくはイオンクラスターあるいは分子イオンの発生における、最も重要な要因は、標準ガス、すなわち、キャリアガス中の水分子の存在であり、高純度ガスをキャリアガスとして用いたとしても、極微量に含まれている水分子によってクラスタ化が起こる。例えば、固体である<sup>226</sup>Raが壊変して放射性希ガス<sup>222</sup>Rnを発生し、さらに<sup>222</sup>Rnが壊変すると<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>などの単原子イオンが生じるが、キャリアガス中に水分子が存在すると、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>などのイオンクラスターも同時に発生する。よって、発生しているイオンの大きさは不均一であった。しかし、この出願の方法によると、標準ガス発生部にて、キャリアガス中の極微量の水分子を除去するため、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>などのイオンクラスターの発生を抑制でき、<sup>226</sup>Raが壊変して生じる<sup>222</sup>Rnから<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>のみを発生させることができる。これによって<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>を標準粒子として得ることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】また一方で、放射性壊変により生じる線、線によって、キャリアガス中のガス分子もイオン化されるが、水分子を除去した場合はクラスタ化しない。このため、この発明の方法で得られたイオンの大きさは、質量分析装置等の真空中で測定された結果と直接比較することができる。さらにこの出願の発明によると、標準ガスに極微量の水分子を濃度調整して添加することで、発生する<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>などのイオンクラスターの大きさと濃度を制御できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】湿度制御部(4)で標準ガスに水分子を供給しない場合は、放射性希ガス発生部(5)は、標準ガスとしての高純度窒素ガスで満たされている。この高純度窒素ガス雰囲気下で、固体である放射性核種<sup>226</sup>Raが壊変し、放射性希ガス<sup>222</sup>Rnが生じ、さらに<sup>222</sup>Rnが壊変することで、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>イオンが生じた。これ

により、単原子イオンとしての標準粒子を得た。また、壊変により生じた線によって、窒素ガス中の窒素分子もイオン化され、窒素の単分子イオンが生じた。これにより、単分子イオンとしての標準粒子を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】次に、湿度制御部(4)で、目的のイオンクラスターの大きさと濃度によって極微量の水分子を濃度制御し、標準ガスに供給した場合は、供給された水分子と、放射性壊変によって生じた<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>イオンとがクラスタ化し、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>が発生した。これにより、大きさと濃度が制御されたイオンクラスターとしての標準粒子を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】(実施例2)上記実施例1と同じ手順で、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>イオンと<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>とが混合した状態の粒子を得た。この粒子の粒径を、粒子の拡散現象のみを利用した粒径測定法である拡散バッテリー法および粒子の慣性現象を主に利用したインパクト法によって測定した結果、共に0.5~1nmの範囲に分布していることが確認された。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明のナノメーターサイズの標準粒子発生装置の制御システムを例示した概略図である。

【図2】この出願の発明の標準ガス発生部を例示した概略図である。

【図3】この出願の発明の放射性希ガス発生部において、極微量の水分子を除去した雰囲気下で放射性希ガスなどが発生する機構を例示した概念図である。

【図4】この出願の発明の放射性希ガス発生部において、極微量の水分子を濃度制御して添加した雰囲気下で放射性希ガスなどが発生する機構を例示した概念図である。

【手続補正10】

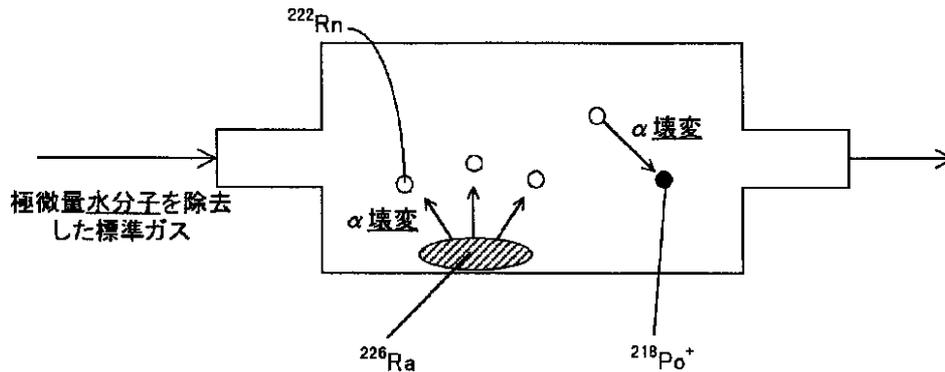
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】



【手続補正11】

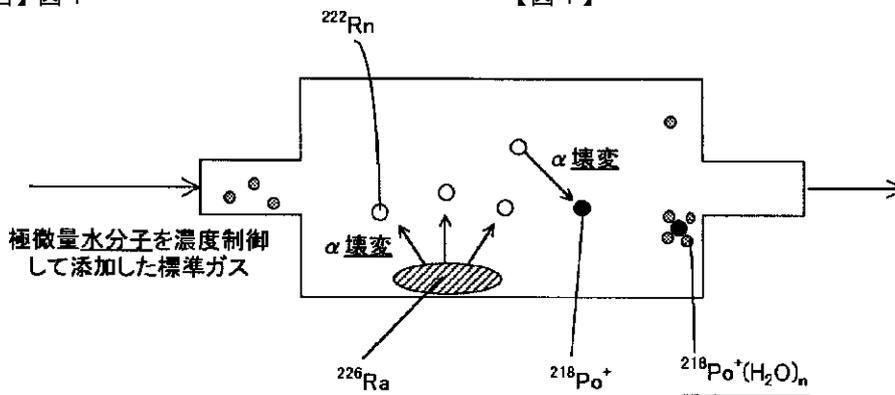
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

\*【補正方法】変更

【補正内容】

\*【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成12年6月1日(2000.6.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】一方、1990年以降になると、エアロゾル粒子の拡散や慣性力を利用した測定法として、カスケードインパクト法やスクリーン型拡散バッテリー法によるナノメートルサイズの粒子の粒径測定法も試みられてきた。その際のテストサンプルとして、放射性希ガス<sup>222</sup>Rnから生じる単原子イオン<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>や<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sup>n</sup>等のイオンクラスタについてもその粒径を測定する試みがなされている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】そのため、いずれは単原子イオン<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>や<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sup>n</sup>等のイオンクラスタについてもその粒

径の測定を試みる方向に向かうことは容易に予想される。以上のような粒径測定法の進歩により、近年ではナノメートルサイズ領域における粒径測定の信頼性について議論がなされるようになってきた。しかし、これらの単原子イオンやイオンクラスタのサイズと濃度は一定ではないため、このような希ガスから生じる単原子イオンやイオンクラスタは粒径校正用の標準とはなっていない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】放射性核種としては、壊変して生じる子核種が気体状の放射性核種であって、その子核種が再びあるいは複数回壊変して生成する子孫核種が粒子状の性質を示し、かつ、適当な半減期を持つものが使用できる。適当な半減期とは数分程度以上のことであって、分析あるいは粒径校正などの使用目的を満たす時間以上であればよい。たとえば、数秒とか数ミリ秒などのように、極めて短い半減期を持つものは実用的には不向きである。具体的には、放射性壊変の系列ごと挙げると、ウラン系

列の<sup>226</sup>Ra、トリウム系列の<sup>224</sup>Ra、アクチニウム系列の<sup>223</sup>Ra等が例示される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】そこで、以下に、放射性核種として<sup>226</sup>Raを用いる場合について説明する。まず、単原子イオンもしくはイオンクラスターあるいは分子イオンの発生における、最も重要な要因は、標準ガス、すなわち、キャリアガス中の水分子の存在であり、高純度ガスをキャリアガスとして用いたとしても、極微量に含まれている水分子によってクラスタ化が起こる。例えば、固体である<sup>226</sup>Raが壊変して放射性希ガス<sup>222</sup>Rnを発生し、さらに<sup>222</sup>Rnが壊変すると<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>などの単原子イオンが生じるが、キャリアガス中に水分子が存在すると、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sup>n</sup>などのイオンクラスターも同時に発生する。よって、発生しているイオンの大きさは不均一であった。しかし、この出願の方法によると、標準ガス発生部にて、キャリアガス中の極微量の水分子を除去するため、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sup>n</sup>などのイオンクラスターの発生を抑制でき、<sup>226</sup>Raが壊変して生じる<sup>222</sup>Rnから<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>のみを発生させることができる。これによって<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>を標準粒子として得ることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】また一方で、放射性壊変により生じる線、線によって、キャリアガス中のガス分子もイオン化されるが、水分子を除去した場合はクラスタ化しない。このため、この発明の方法で得られたイオンの大きさは、質量分析装置等の真空中で測定された結果と直接比較することができる。さらにこの出願の発明によると、標準ガスに極微量の水分子を濃度調整して添加することで、発生する<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sup>n</sup>などのイオンクラスターの大きさと濃度を制御できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】湿度制御部(4)で標準ガスに水分子を供給しない場合は、放射性希ガス発生部(5)は、標準ガスとしての高純度窒素ガスで満たされている。この高純度窒素ガス雰囲気下で、固体である放射性核種<sup>226</sup>Raが壊変し、放射性希ガス<sup>222</sup>Rnが生じ、さらに<sup>222</sup>Rnが壊変することで、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>イオンが生じた。これ

により、単原子イオンとしての標準粒子を得た。また、壊変により生じた線によって、窒素ガス中の窒素分子もイオン化され、窒素の単分子イオンが生じた。これにより、単分子イオンとしての標準粒子を得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】次に、湿度制御部(4)で、目的のイオンクラスターの大きさと濃度に依って極微量の水分子を濃度制御し、標準ガスに供給した場合は、供給された水分子と、放射性壊変によって生じた<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>イオンとがクラスタ化し、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sup>n</sup>が発生した。これにより、大きさと濃度が制御されたイオンクラスターとしての標準粒子を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】(実施例2)上記実施例1と同じ手順で、<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>イオンと<sup>218</sup>Po<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sup>n</sup>とが混合した状態の粒子を得た。この粒子の粒径を、粒子の拡散現象のみを利用した粒径測定法である拡散バッテリー法および粒子の慣性現象を主に利用したインパクト法によって測定した結果、共に0.5~1nmの範囲に分布していることが確認された。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明のナノメーターサイズの標準粒子発生装置の制御システムを例示した概略図である。

【図2】この出願の発明の標準ガス発生部を例示した概略図である。

【図3】この出願の発明の放射性希ガス発生部において、極微量の水分子を除去した雰囲気下で放射性希ガスなどが発生する機構を例示した概念図である。

【図4】この出願の発明の放射性希ガス発生部において、極微量の水分子を濃度制御して添加した雰囲気下で放射性希ガスなどが発生する機構を例示した概念図である。

【手続補正10】

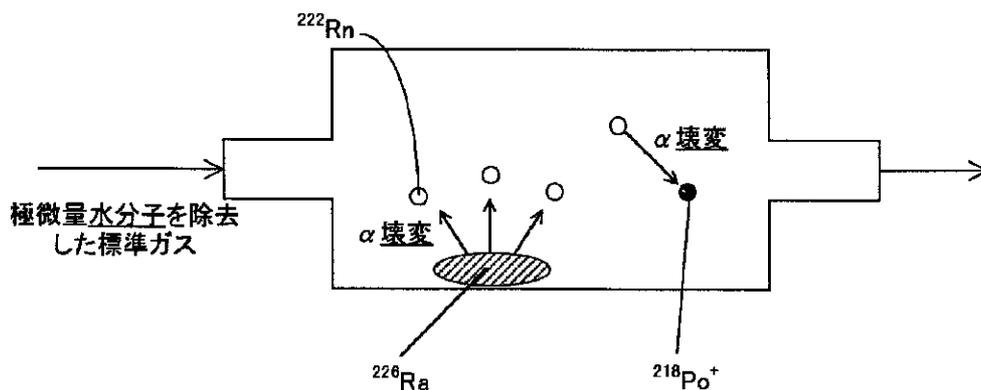
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

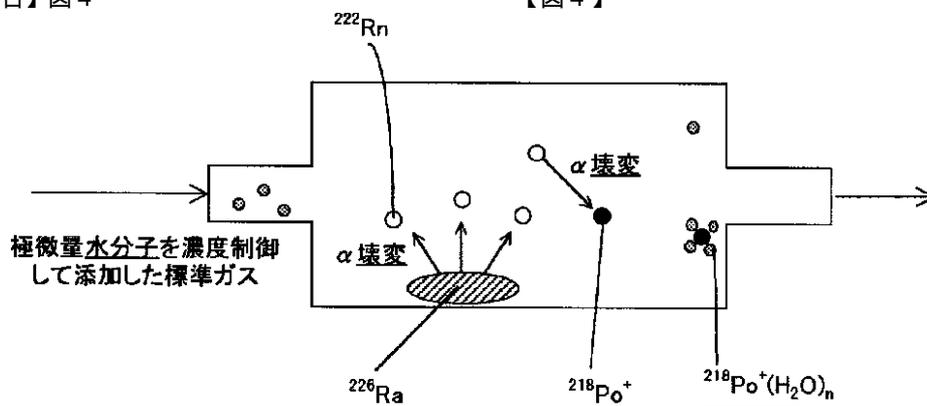
【補正内容】

【図3】



【手続補正11】  
 【補正対象書類名】図面  
 【補正対象項目名】図4

\* 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 \* 【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 裕司  
 千葉県船橋市南三咲1-12-14

Fターム(参考) 2G001 AA11 AA20 BA28 CA05 KA20  
 PA07 RA10 RA20