

奈米粒子量測標準

Measurement Standards for Nanoparticles

陳朝榮¹、何信佳²、余大昌³、翁漢甫³

工研院量測中心(CMS/ ITRI) ¹室主任、²研究員、³副研究員

自2001年開始各國政府相繼投入大筆科技預算，進行奈米技術相關的科技研究，國科會也自2003年起進行6年的奈米國家型計畫，第一期計畫共投資新台幣177億元。經濟部標準檢驗局負責全國的度量衡量測標準，在奈米國家型計畫中，委託工研院量測技術發展中心執行「奈米技術計量標準」研究計畫，研究內容包括：尺寸參數量測追溯、力學性質量測追溯、微流量測標準技術等三項。本文介紹量測中心發展的動態光散射法、微分電移動度分析法、電重力平衡法、計量型場發射掃描電子顯微鏡等應用於奈米粒子量測的量測原理及標準追溯，以及自製的聚苯乙烯奈米粒子驗證參考物質(certificated reference material：CRM)。

Since 2001, most industrially developed countries started researches in nanotechnology. The National Science Council (NSC) of Taiwan created a National Technology Program for Nanoscience and Nanotechnology, which was given the highest priority supports from all ministries with budgets dedicated to nanotechnology R&D. The total budget for the first phase was around US\$600 million spread from 2003 to 2008. The Center for Measurement Standards of Industrial Technology Research Institute developed the Nanometrology program, containing Nanometer Scale Metrology, Mechanical properties Metrology and Microflow Metrology, supported by The Bureau of Standard, Metrology and Inspection (BSMI). This paper describes measurement techniques and traceability for nanoparticles including Dynamic Light Scattering (DLS), Differential Mobility Analysis (DMA), Electro-gravitational Aerosol Balance (EAB), Metrological Scanning Electron Microscope and Certificated Reference Material (CRM) of Polystyrene spheres.

關鍵字/Key Words

奈米粒子(nanoparticles)、計量(metrology)、追溯(traceability)

一、前言

奈米科技之所以受到全球的重視與期待，原因在於其所帶動的變革，不僅止於增加高科技產品的附加價值，而是其可全面性地應用在化工、生醫、光電、機械、能源、環境及傳統產業等。近年來在產、官、學、研等積極推動奈米科技產業應用的努力下，我國已有許多企業陸續投入奈米材料的生產與應用，例如：奈米標章推動的脫臭塗料、抗菌燈管、抗污與抗菌陶瓷面磚、耐磨耗合成皮革、抗污陶瓷衛生設備等。然而，在促成奈米科技產業化的發展過程中，需要有系統整合的規劃，以支援奈米材料的量化生產，而材料奈米化是奈米科技產業化的首要研究項目之一。為了驗證材料奈米化與量測奈米材料的特性，奈米粒子的檢測技術與檢測標準是重要關鍵技術之一，對於應用奈米技術的相關產業來說，仍需要有相關的國際量測標準與檢測規範，以為奈米科技產業化、商業化、民生用品化提供支援。

在2003~2008年第一期奈米國家型計畫中，工研院量測中心所執行的奈米尺寸參數量測追溯研究項目，包括：計量型原子力顯微鏡、奈米階高量測標準、薄膜量測標準、角度量測原級標準、晶圓表面微粒量測技術、奈米粒徑量測標準等。自2009年開始第二期的6年奈米技術計量標準計畫，計量標準研究聚焦在奈米粒子及薄膜的量測技術和標準追溯，其中奈米粒子的研究項目包括：奈米粒子形貌分佈及分散量測標準技術、奈米粒子驗證參考物質分散技術、奈米粒子環境懸浮量測技術，以及奈米粒子比表面積量測技術等。量測中心也在執行奈米技術計量標準計畫期間，成立奈米標準技術諮議會，由奈米國家型科技計畫及經濟

部標準檢驗局指導成立，目的是為了支持奈米技術相關標準之發展、建構資訊分享與交流之平台，並藉此整合產業界、政府機關、學術界與研究機構各界之意見，進而凝聚共識、集結力量，極大化對國際標準之影響，從而促進奈米產業發展、增益學術前瞻研究⁽¹⁾。

二、奈米粒子計量標準追溯

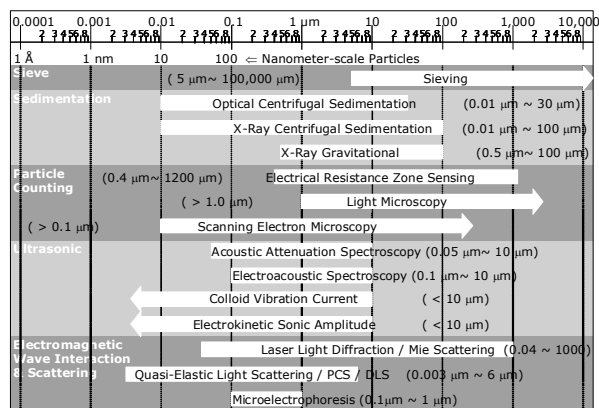
一般粒子的量測儀器，通常可利用粒子本身的特性及依不同的科學原理(如圖一⁽²⁾)，大致可分為篩選法、沉降法、離心法、粒子計數法、超音波振盪法、電磁波交互作用和散射法等⁽³⁾。奈米粒子粒徑介於1~100nm之間，利用上述的傳統量測方法較不易獲得準確結果，也無法用肉眼或光學顯微鏡直接觀察。因此可藉由較高解析度的穿透式/掃描式電子顯微鏡(transmission electron microscope/ scanning electron microscope；TEM/SEM)和原子力顯微鏡(atomic force microscope；AFM)等直接觀察法，量測奈米粒子的幾何形貌，進而推算出奈米粒子的大小和形貌；及以特性分析法如動態光散射法(dynamic light scattering；DLS)和微分電移動度分析法(differential mobility analysis；DMA)等，利用光散射和電移動度原理，來分析奈米粒子的粒徑和尺寸分佈。這些奈米粒子的粒徑分析會因採用不同的量測原理，在量測結果上可能會有系統的誤差，很難界定出那一種特定量測技術具有絕對的量測準確性，可以透過採用二種以上的粒徑分析技術，提供量測數據與交叉驗證(如相同類型儀器的能力試驗或不同量測儀器的能力試驗)，以確保量測品質。美國國家標準暨技術研究院(National Institute of Standard and Technology；

NIST)去年開發的奈米金粒子參考物質(RM8011, RM8012, RM8013)，標示以6種量測儀器的量測結果。

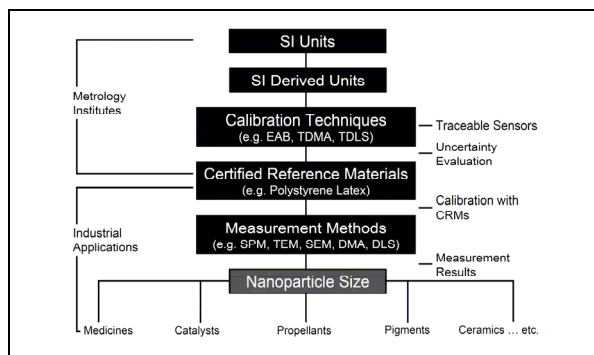
量測中心在奈米粒子的量測技術研發上，研究氣相與液相的奈米粒子粒徑量測技術，標準追溯的傳遞途徑如圖二所示。其中氣相的奈米粒徑量測方法，包括絕對式電重力氣膠平衡法與微分電移動度分析法，而液相的奈米粒徑量測方法有動態光散射法，形貌量測有場掃描電子顯微鏡和原子力顯微鏡等。

三、奈米粒子量測技術

量測中心在第一期奈米國家型計畫中，建置了



▲圖一 粒子尺寸量測方法及量測範圍



▲圖二 奈米粒子量測標準追溯圖

動態光散射儀、微分電移動度分析儀、電重力氣膠平衡儀，量測能力如表一。在第二期奈米技術計量標準計畫中，繼續研究奈米粒子形貌量測技術及環境懸浮奈米粒子的量測技術與標準追溯。以下介紹量測中心建置的奈米粒子量測系統。

(一)動態光散射儀

動態光散射儀是一般量測液相奈米粒子大小最常使用的儀器之一，動態光散射法的量測原理^(4,5)如圖三所示。其以雷射光射入含有懸浮奈米粒子的溶液中，當雷射光打到奈米粒子會產生散射光，散射光強度會隨時間改變，再由散射光強度的變化計算出粒徑大小。奈米粒子在溶液中因處於非絕對零度，因奈米粒子本身的動能而產生不規則的布朗運動(Brownian motion)與擴散速度，不同大小的粒子會有不同的布朗運動，大粒子的運動和擴散速度較慢，造成低頻率的散射光強度變化；小粒子由於運動速度快，造成高頻率之散射光強度變化。圖三(a)的動態光散射儀示意圖中，雷射光所照射的區域，因粒子的布朗運動在各方向均同時產生散射光，可以在固定角度偵測隨時間改變的散射光強度變化，或分別在不同角度偵測散射光強度的變化，經由相關器(correlator)計算出樣本奈米粒子的擴散係數，再以Stokes-Einstein方程式推導出奈米粒子平均粒徑與分佈(圖三(b))。

動態光散射法的特點是粒徑愈小量測速度愈快，僅需數秒即可量測出奈米粒子的粒徑和分佈，因偵測器的技術改良與電腦運算速度的提高，儀器量測範圍已可小至1nm。根據ISO 13321(particle size analysis-photon correlation spectroscopy) Annex C，動態光散射儀主要根據Stokes-Einstein方程式(1)計算奈米粒子的粒徑：

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta x} \quad (1)$$

其中， D 為擴散係數(diffusion coefficient)； k 為波茲曼常數(Boltzmann constant)[JK⁻¹]； T 為絕對溫度[K]； η 為介質黏度(viscosity)[Pa·s]； x 則為奈米粒子粒徑(直徑)[nm]。

(二)微分電移動度分析儀

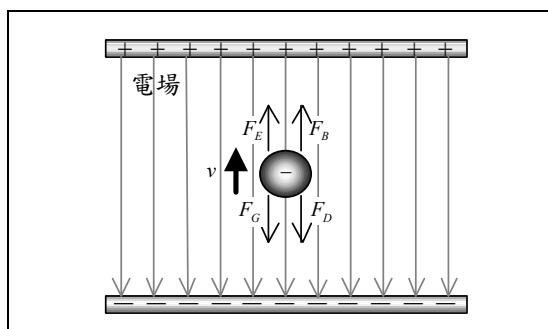
微分電移動度分析儀(DMA)是最早用於氣相奈米粒子的量測儀器之一，美國NIST亦以DMA來標定奈米粒子驗證參考物質SRM 1963⁽⁶⁾。量測原理如圖四所示，當一帶有負電荷之圓球形奈米粒子置於一流體中的電場內，會有四種

外力作用在此粒子上，使粒子與流體間產生相對運動(v)，這四種外力分別為庫倫力(F_E)、重力(F_G)、浮力(F_B)、以及拖曳力(F_D)⁽⁷⁾。

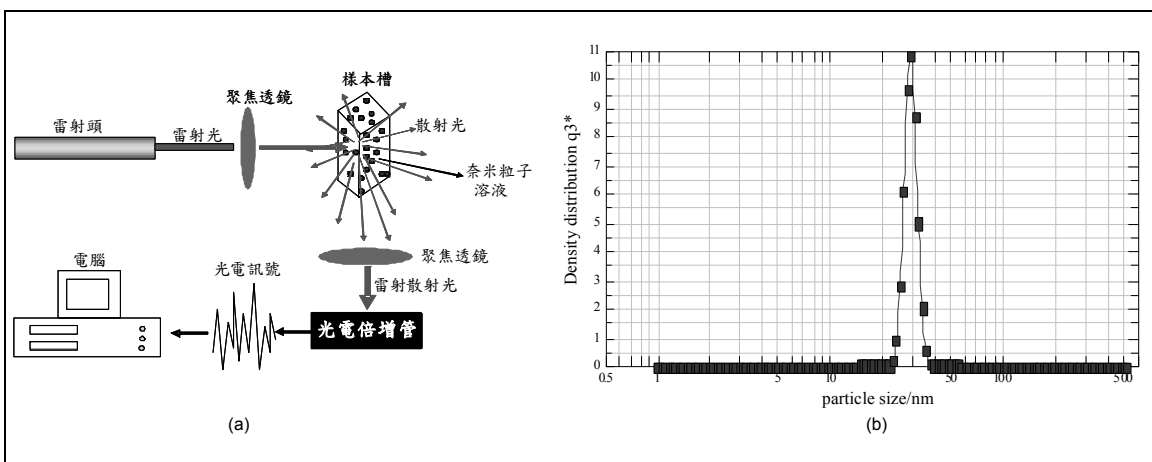
DMA分析法中，當粒子置於高壓電場中，此時粒子所受的重力與浮力相較於其所受的庫倫力與拖曳力而言要小很多，因而可以忽

▼表一 奈米粒子量測儀及量測能力

量測儀器	量測範圍(nm)	量測不確定度(nm)
動態光散射儀	20~1,000	3.2~48
微分電移動度分析儀	20~500	2.1~13
電重力氣膠平衡儀	100~500	1.3



▲圖四 置於流體中電場內之奈米粒子

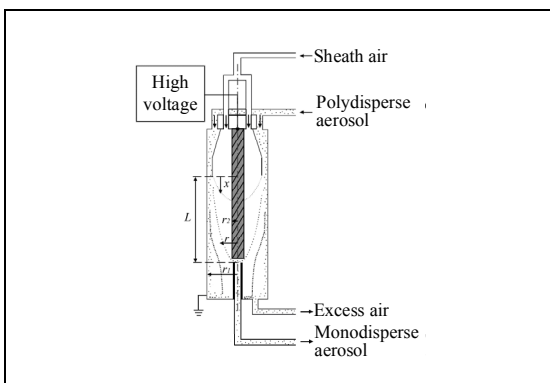


▲圖三 動態光散射法

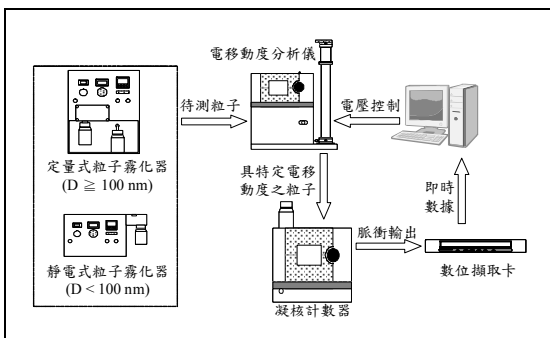
略重力與浮力的影響，亦即： $F_E = F_D$ 。DMA利用一個軸對稱的幾何構造(圖五)。主要由一個半徑為 r_1 的圓柱形外罩套筒與一半徑 r_2 的中心圓柱電極所構成，中心圓柱電極連接高電壓，而外罩套筒則是接地以形成一高壓電場。粒子在電場中，依據中心距離為 r 的任一點所受的電場強度，可求得粒子的粒徑 d_p ，如式(2)所示。

$$d_p = \frac{2q \cdot L \cdot V \cdot C_c}{3\eta \cdot Q_s \cdot \ln(r_1/r_2)} \quad (2)$$

其中 q 為奈米粒子的帶電量； L 為電極長度； V 為中心圓柱電極的電壓值； C_c 為滑溜修正係數(slip correction factor)； η 為流體的黏滯係數； Q_s 為潔淨空氣的流量(sheath Air flow rate)。



▲圖五 微分電移動度分析儀



▲圖六 微分電移動度分析法奈米粒徑量測系統

微分電移動度分析法奈米粒徑量測系統(圖六)，首先將奈米粒子溶液經由定量式粒子霧化器或靜電式粒子霧化器，霧化為氣膠狀態，再送入微分電移動度分析儀和凝核計數器，量測及分析奈米粒子的尺寸及分佈。

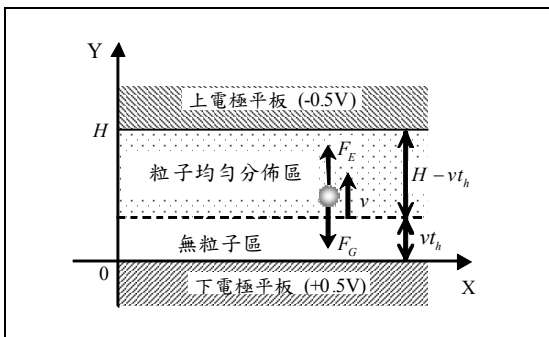
(三)電重力氣膠平衡儀

電重力氣膠平衡法^(8,9)利用類似於密立根油滴實驗(Millikan's oil drop experiment)方式來量測奈米粒子粒徑。如圖七所示，兩電極平板間隔 H 、電壓差 V ，因電場方向使得粒子的靜電力向上。當時間 $t=0$ 時，單位質量 m 且帶一個正基本電荷的粒子注入水平放置之兩平行電極平板間。當作用於粒子上的力有向上的靜電力 F_E 與向下的重力 F_G 達成平衡時，粒子的終端速度 v 可以式(3)表示。

$$v = \tau \left[\frac{eV}{mH} - \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p} \right) g \right] \quad (3)$$

其中， τ 為鬆弛時間(relaxation time)、 e 為基本電荷(elementary charges)、 g 為標準重力值(standard gravitation)、 ρ_a 和 ρ_p 分別為空氣與粒子密度。其中鬆弛時間 τ 、粒子粒徑 d_p 、空氣密度 ρ_a 與流體的黏滯係數 η 的關係為：

$$\tau = \frac{d_p^2 \rho_a}{18\eta} C_c(d_p) \quad (4)$$



▲圖七 密立根槽粒子分佈區域示意圖

其中， $C_c(d_p)$ 為滑溜修正係數，用來修正微小粒子在拖曳力作用下的非連續流體行為。經過一段靜置時間後，有一比例的粒子會堆積於上電極平板表面上，而消失於兩電極平板所構成的腔體中，靠近下電極平板處也因而出現一個完全沒有懸浮粒子的區域。因此，定義一存活函數 (survival function) $s(m, V)$ 來描述經過 t_h 的沉降時間後，腔體中存活懸浮粒子數與初始懸浮粒子數的比值。

$$s(m, V) = \begin{cases} 1 - vt_h / H, & \text{If } t_h \leq H / v \\ 0, & \text{Otherwise} \end{cases} \quad (5)$$

若以粒子質量 m 對存活函數 $s(m, V)$ 來繪圖，可得到如圖八，有一些失真的等腰三角形。圖中三角形端點的三個質量值 m_a 與 $m_{\pm}$ 可用來推導出粒子粒徑，其函數分別表示如下。

$$m_a = \frac{eV}{(1 - \rho_a / \rho_p) Hg} \quad (6)$$

$$m_{\pm} = \frac{eV}{[(1 - \rho_a / \rho_p) g \mp H / t_h \tau] H} \quad (7)$$

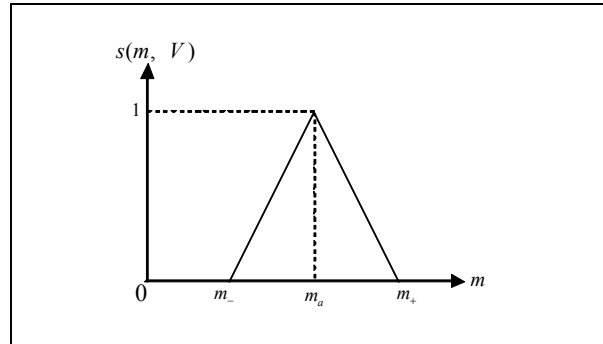
其中， m_a 為粒子平均質量。再由質量、圓球體積與密度的關係式如下：

$$m_a = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2} \right)^3 \rho_p \quad (8)$$

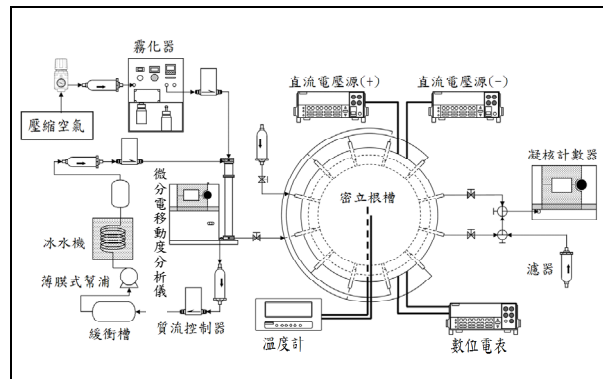
可求得 m_a 對應之粒子平均粒徑 d_p 為：

$$d_p = \left(\frac{6m_a}{\pi \rho_p} \right)^{1/3} \quad (9)$$

依據上述靜電力和重力平衡的量測原理，研製電重力氣膠平衡法奈米粒徑量測系統的裝置如圖九，系統照片如圖十。



▲圖八 粒子質量 m 對存活函數 $s(m, V)$ 曲線圖



▲圖九 電重力氣膠平衡法奈米粒徑量測系統裝置示意



▲圖十 電重力氣膠平衡儀

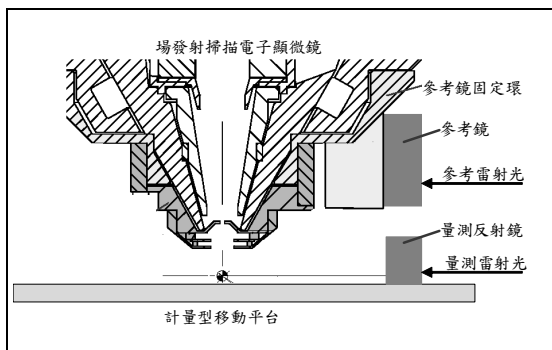
(四)計量型場發射掃描電子顯微鏡

為獲得奈米粒子形貌特徵，便於與其它量測系統所量得之粒徑及分佈進行比較，本研究以場

發射SEM作為粒子形貌微觀的量測，並改裝為計量型SEM(計量型的定義為量測值直接追溯至SI)。計量型SEM是要把電子束掃描模式改為平台掃描模式(電子束控制在standing mode)。因電子束位置在掃描期間無法非常準確定位，會造成量測不確定度增加，因而改以計量型平台作為準確定位之依據⁽¹⁰⁾。以雷射干涉儀(解析度可遠小於1nm)作為精準定位及平台掃描模式之移動控制的位置迴授，可確認位置的解析度遠小於1nm，並可幾乎無限次的重現。以此模式進行量測，量測結果的尺寸可追溯至國際單位之公尺定義，為進一步確保電子束與樣品之相對位置變化，研究以差動式雷射干涉儀(differential interferometer)的結構作為計量型電子顯微鏡系統的位移控制及迴授。差動式雷射干涉儀的參考光束是經由安裝於物鏡末端之反射鏡後再反射，量測光束則由安裝於移動平台側邊之反射鏡後再反射，量測光束與待測物等高，以減少Abbe誤差。圖十一為美國Fjeld公司為美國NIST開發的計量型電子顯微鏡系統之示意圖。

四、驗證參考物質

商品化的奈米粒徑量測儀器非常多，然量



▲圖十一 計量型場發射掃描電子顯微鏡

測儀器的準確性、重現性及量測標準的追溯性非常重要。因此，量測儀器需經適當之驗證標準粒子，來進行校正或驗證的程序，以確保特定之量測項目的準確性。本研究與中央大學合作，由中央大學製作粒徑均一的各種尺寸聚苯乙烯球(校正標準物質 calibrated material standards；CMSs)，量測中心再以上述奈米粒子量測系統標定粒徑和分佈，CMSs是接近完美的球形聚苯乙烯顆粒，每個樣品包含單一大小的顆粒，亦即其粒徑分佈非常窄。使用者可用「校正標準物質」來校正一般粒子量測儀器，包括原子力顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、微分電移動度分析法和動態/偏振光散射儀。目前本實驗室開發的奈米粒子驗證參考物質，包括標稱值100nm、200nm、250nm、300nm、450nm和500nm等共六種校正標準物質，詳細資料可參考表二，掃描電子顯微鏡量測的影像如圖十二所示。

五、結論

量測中心在奈米粒子計量標準研究中，已陸續完成動態光散射儀、微分電移動度分析儀、電重力氣膠平衡儀等三套奈米粒徑量測系統。這三套儀器均是假設粒子是圓球狀的特性來量測奈米粒子的直徑，有鑑於產業大量使用的奈米材料並非全是圓球狀，除量測其粒徑外，也有必要瞭解其形貌，本研究以計量型場發射環境掃描式電子顯微鏡，量測奈米粒子的形狀，其所量得的尺寸均能經由雷射干涉儀追溯到SI單位的公尺定義。

從奈米材料研究出來及應用於工業產品或民生產品後，大家就開始擔心奈米科技對環境及人體的安全危害，有關奈米材料毒性、環境

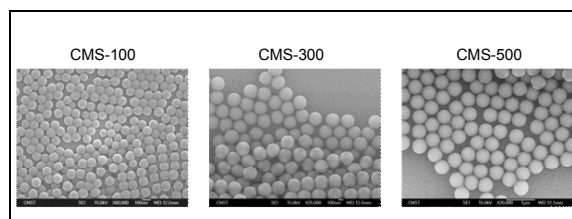
▼表二 聚苯乙烯球(校正標準物質-CMSs)

CMS Number	Nominal Diameter	Mean Diameter	Coefficient of Variation(CV)	Solid Content	Vial Volume
CMS-PS-100	100 nm	109 nm	4.9 %	1 %	10 mL
CMS-PS-200	200 nm	181 nm	1.6 %	1 %	10 mL
CMS-PS-250	250 nm	237 nm	2.4 %	1 %	10 mL
CMS-PS-300	300 nm	285 nm	1.8 %	1 %	10 mL
CMS-PS-450	450 nm	457 nm	2.6 %	1 %	10 mL
CMS-PS-500	500 nm	532 nm	2.3 %	1 %	10 mL

安全衛生等研究是大眾關心的議題，國際標準組織ISO的奈米技術諮議會TC 229、OECD及各國勞工安全衛生組織(如美國National Institute for Occupational Safety and Health；NIOSH)都認為奈米材料驗證參考物質，對奈米技術的研究發展及環境安全衛生相關研究非常重要，國際上量測標準相關機構如凡爾賽先進材料與標準計畫會議VAMAS(Versailles Project on Advanced Materials and Standards)、歐盟參考物質與量測研究所IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements)等開始製備各種奈米材料驗證參考物質，以及舉辦奈米材料的國際比對，本研究將陸續研究台灣產業所需的奈米粒子驗證參考物質，參與或舉辦奈米粒子量測國際比對，期能滿足國內奈米標章及奈米技術應用產業的標準追溯需求，及達成奈米粒子量測標準的國際一致性。

參考文獻

1. 奈米標準技術諮議會(Taiwan Nanotechnology Standard Council)。
2. 潘善鵬、王振宇、陳朝榮，“奈米粉體粒徑量測能力試驗研究”，第五屆海峽兩岸計量與品質學術研討會，第143-150頁(2004.10)。



▲圖十二 聚苯乙烯球校正標準物質

3. 陳朝榮、陳彥良、王振宇、潘善鵬、安惠榮，“奈米尺寸檢測儀器及標準介紹”，科儀新知第26卷第3期，第26-34頁(2004.12)。
4. 潘善鵬、王振宇、陳彥良、翁漢甫、林志明，“奈米粒徑校正系統評估報告—動態光散射儀”，工業技術研究院量測技術發展中心，94年。
5. ISO 13321, “Particle Size Analysis – Photon Correlation Spectroscopy”, First Edition (1996).
6. G.W. Mulholland, N.P. Bryner, and C. Croarkin, “Measurement of the 100 nm NIST SRM 1963 by Differential Mobility Analysis,” Aerosol Science and Technology, 31, pp. 39-55(1999).
7. 林志明、翁漢甫、余大昌、陳朝榮，“電移動度分析法奈米粒徑量測系統不確定度評估”，第十三屆奈米工程暨微系統技術研討會，11-1188 (2009.07)。
8. K. Ehara, K. Takahata, and M. Koika, “Absolute Mass and Size Measurement of Monodisperse Particles Using a Modified Millikan’s Method: Part I – Theoretical Framework of the Electro-Gravitational Aerosol Balance”, Aerosol Science and Technology 40, pp.514-520 (2006).
9. Chih-Min Lin, Ta-Chang Yu, Shan-Peng Pan, Han-Fu Weng, and Chao-Jung Chen, “Evaluation of Uncertainty in Nanoparticle Size Measurement by Electro-gravitational Aerosol Balance”, NSTI-Nanotech 2009, Vol. 1, pp. 338-341 (2009).
10. Michael T. Postek, “Scanning Electron Microscope-based Metrological Electron Microscope System and New Prototype Scanning Electron Microscope Magnification Standard”, Scanning Microscopy, Vol. 3, No. 4, pp. 1087-1099 (1989).