

論説

ポリカーボネイト検出器を用いた α 粒子飛跡の電気化学エッチング特性 - プレ化学エッチングとの関係 -

野崎徹也*, 榛葉将明**, 本多照幸*

The characteristics on electrochemical etching of α tracks using polycarbonate as a detector - relation between pre-chemical and electrochemical etchings -

Tetsuya Nozaki*, Masaaki Shinba**, Teruyuki Honda*

Abstract: There are many reports on the fundamental characteristics of electrochemical etching (ECE) since 1970's. We have also studied on the characteristics of ECE to detect α particles irradiated onto the polycarbonate films, especially on the relation between the pre-chemical etching (PCE) and ECE.

In this work, the PCE time was the range of 1 to 10 hours, on the other hand the ECE time was fixed for 1 hour. The highest track density after the ECE appeared with the different PCE times which depend on the different energies of the incident α particles. That is, the higher was the energy of the incident α particles, the longer the PCE time needed.

In regard to the diameters of α tracks after the ECE ; 1)they seemed to be independent of the incident α energy, 2)they differed from each other when the PCE time was shorter than it obtained the highest α track density after the ECE, and 3)they became almost constant (i.e. 1.03 to 1.07 in the ratios of maximum to minimum diameter) when the PCE time was longer than it obtained the highest density after the ECE.

Key words: electrochemical etching, pre-chemical etching, α track, α energy, polycarbonate

1. はじめに

1958年Youngは、LiF上に照射された核分裂片の飛跡を化学エッチング法により観測し報告した(Young, 1958). この飛跡検出手法は、以後原子力、宇宙物理学、地質学等広い分野に応用され(Fleischer and Price., 1977)今日に至っている。化学エッチング (Chemical etching, CE) による荷電粒子の飛跡検出は、マイカや各種プラスチック、ガラス等透明な絶縁性材料に照射された荷電粒子の目に見えない潜在飛跡を、KOH、NaOH等の水溶液等エッチャントでエッチングすることにより、数百倍の倍率の顕微鏡で観察可能な大きさに顕在化するものである(Fleischer and Price, 1977).

さらに、1970年にTommasinoが初めて電気化学エッチング (Electrochemical etching, ECE) について報告した(Tommasino, 1970). これは、CEの電解質溶液中で飛跡検出材料に交流電圧を印加しつつエッチングを行うものである。

ECEは我が国では、ポリカーボネイト (Polycarbonate, PC) を検出素材とし、環境のラドン、トロン測定 (α 線の測定) に応用されている (Doi and Kobayashi, 1994) .

海外ではCR-39を素材として中性子測定にも応用されている (Harvey et al., 1997;Luszk-Bhadra et al., 1995) .

CEでは、初めコーン状の鋭い先端を持った飛跡ができ、エッチングが進むにしたがいこれが拡大されていく。さらにエッチングが進むと飛跡の径が拡大し、コーン状の飛跡の先端は丸くなり、飛跡はやがて消失する。ECEの飛跡は、この鋭いコーン状のCE飛跡の先端の所で始まると言われている (Tommasino, 1981; Doi et al., 1991). この場合、通常のCEの進行により生じた飛跡先端で電気放電が発生し、これが飛跡検出材料に放電によるダメージを与え、この部分でTreeingと呼ばれるECEが進行し、飛跡はさらに拡大される。

ECEの最大の特長は、CEと比べ飛跡が大きく拡大

受付1998年1月28日, 受理1998年4月1日.

*武蔵工業大学原子力研究所, 215-0013, 川崎市麻生区王禅寺971番地

**武蔵工業大学大学院工学研究科原子力工学専攻

*Atomic Energy Research Laboratory, Musashi Institute of Technology, Ozenji 971, Aso-ku, Kawasaki, 215-0013

**Graduate School of Engineering, Musashi Institute of Technology

されるため、数十倍の倍率の顕微鏡で観察でき、結果として飛跡密度が小さくても測定できることである。ECEはPC等のポリマーを検出材料とする時有効である。

CE飛跡の形成は、検出素材の種類、放射線（荷電粒子線）の種類およびエネルギー、エッチャントの種類、使用温度、エッチング時間等に依存する（Griffith and Tommasino, 1990）。ECEの場合はそれに加えて、検出素材両面に印加する電圧や周波数も関係する（Sohrabi et al., 1981）。

我々は、CEに広く使用されてきたPCを検出素材とし、ECEにより α 線を測定することを目標に、 α 線エネルギーとPC時間をパラメータとして、検出特性について研究して来た。本稿ではそこで得られた知見を、CE飛跡の生成と関連付けながら報告する。

なお、本稿では以下の用語を定義し使用する。

- ①PCE（Pre-chemical etching）：ECEの前に行うCEでECEとセットになったCE,
- ②ECE中のCE：ECE操作が行われている間に進行するCE事象,
- ③CE：ECEと直接関係ないCEの操作または事象,
- ④CE飛跡：CEにより生じた飛跡（ECE中に生じたものも含む、その形状から一般にはpitと呼ぶことが多い）,
- ⑤ECE飛跡：ECEにより生じた飛跡（その形状からspotと呼ぶことが多い）。

2. 実験

2-1 実験材料並びに装置

α 線源には銀板上に電着したRa-DEF線源、12mm ϕ ,

約200Bq/cm²（1996年12月現在）を使用した。この線源からは²¹⁰Poからの α 線（5.31MeV）が放出されている。

検出素材には、三菱ガス化学株式会社製PC樹脂フィルム（商品名ユーピロンFE2000、厚さ200 μ m）を使用した。

エッチャントは、Doi et al.(1991)にならい8 N, KOH水溶液(80%)にエチルアルコール(20%)を加えたものを使用した。目的とする実験を行う前に、基礎特性として、この溶液を用いたPCのバルクエッチング率およびECE飛跡の臨界面角を求めた。

ECE用高圧電源およびエッチングセルユニットには、株式会社ティ・アイ・デイ社製ECHV-128およびECE-OP10を使用した。

CE飛跡は光学顕微鏡の倍率を400倍とし、これをモニターTV上で観察・計数した。ECE飛跡は、通常100倍の倍率で計数し、飛跡の大きさ（直径）は400倍の倍率でモニターTV上の画像より対物マイクロメータのスケールを用いて求めた。後に示す図中の飛跡の大きさの読みとり誤差は、対物マイクロメータのスケール間隔等から10%を越えないものと推定される。

2-2 α 線照射

PCへの α 線照射は以下の条件で行った。

- ①線源をPCに接触させて照射(0cm)
- ②線源・PC間距離を1cmとして照射
- ③線源・PC間距離を2cmとして照射

①の場合、PCへの α 線入射は等方となり、入射エネルギーは全て5.31MeVである。②の場合、中心部での入射角は59~90°、エネルギーは4.16~4.35MeVとなる。

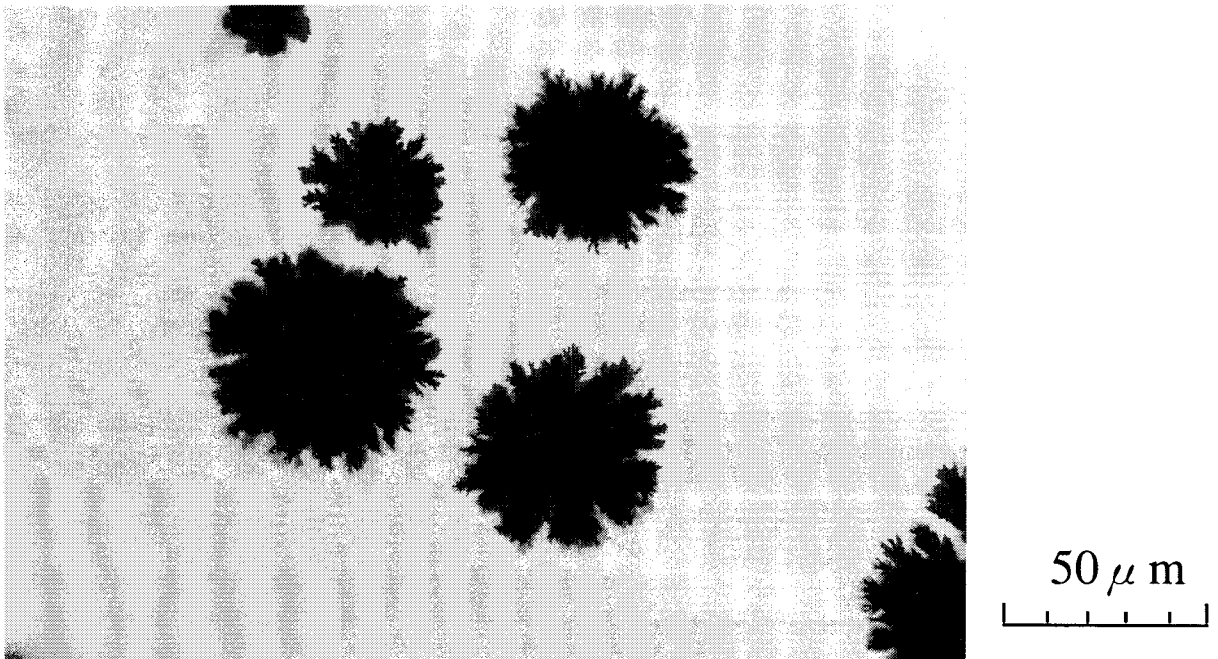


図1. 光学顕微鏡（倍率×400）によって観察された、電気化学エッチング（ECE）により得られた α 粒子飛跡

③の場合、中心部での入射角は73~90°，エネルギーは3.17~3.28MeVとなる。なお②および③のエネルギーはα線の空気中飛程R(cm)とエネルギーE(MeV)の関係式：

$$R=0.318E^{1.5}$$

より求めている(アイソトープ手帳, 1996)。

照射時間は約10minとした。これは、①の照射条件でPC表面に約 $6.0 \times 10^4 \alpha/cm^2$ のα線照射を行ったことになる。またこのうち、臨界角を考慮すると、 $1.8 \times 10^4 \alpha/cm^2$ が飛跡を作る可能性のあるα線となる。②および③については、照射立体角を考慮すると、それぞれ $9.7 \times 10^4 \alpha/cm^2$ および $2.9 \times 10^3 \alpha/cm^2$ が入射α線となり、これが飛跡を作るものとして計算された。

2-3 エッチング

一連の実験で、PCEおよびCEは温度40℃とし、エッチング時間は、1h間隔で0~10hとした。これらはECE用エッチングセルユニットを使用せず、恒温水槽内に500mlのビーカーを置き、その中で行った。

ECEは常温(約25℃)で1h(一定)とした。この時間は、ECEによる飛跡の拡大でPCフィルムに穴のあく恐れが無い時間として選定された。25℃のPCのバルクエッチング率は、以後に示す40℃と30℃の実験値をアレニウスプロットにより外挿して求めると、 $2.9 \mu m/h$ となる。これは40℃の場合の約40%である。ECE温度を下げたのは、ECE時の温度コントロールが難しいことに併せて、ECE中のCEの影響を少なくするためである。

なお、ECE時の周波数及び印加電圧はそれぞれ2kHz, 800Vrpm(40kV/cm)とした。

3. 結果と考察

3-1 バルクエッチング率並びに臨界角

バルクエッチング率は、重量法により求めた。30℃で $4.0 \mu m/h$ 、40℃で $7.5 \mu m/h$ であった。またECE飛跡の臨界角は、Doi et al. (1991)の求めた実験式：

$$D_{fpc}(E_i) = D_{pc}(E_i) + 3.414 - 3.395 \ln(D_{pc}(E_i))$$

ここで、 D_{fpc} ：α線の飛程中でECEにより飛跡が生成し始めるまでの長さ(μm)

D_{pc} ：α線の飛程(μm)

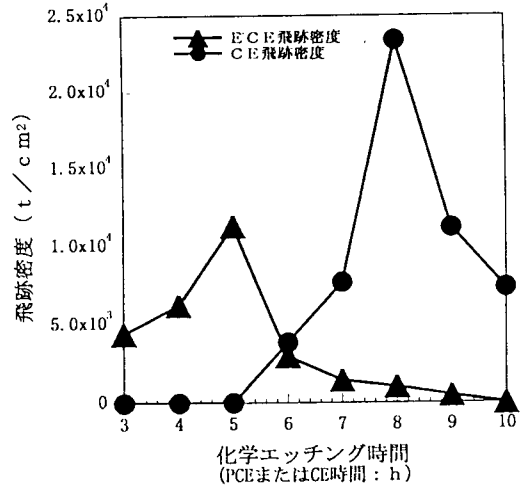
E_i ：α線のエネルギー(MeV)

と、ECE飛跡が検出され始めるバルクエッチングの厚さ $24.0 \mu m$ (30℃)および $22.6 \mu m$ (40℃)より求めた。

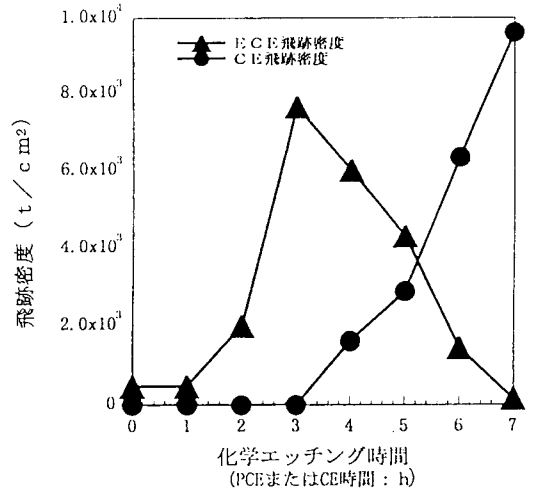
結果は、それぞれ48°および44°となった。Doi et al. (1991)の報告では30℃でバルクエッチング率 $3.6 \mu m/h$ 、臨界角50°であり比較的よく一致している。

3-2 電気化学エッチングによる飛跡

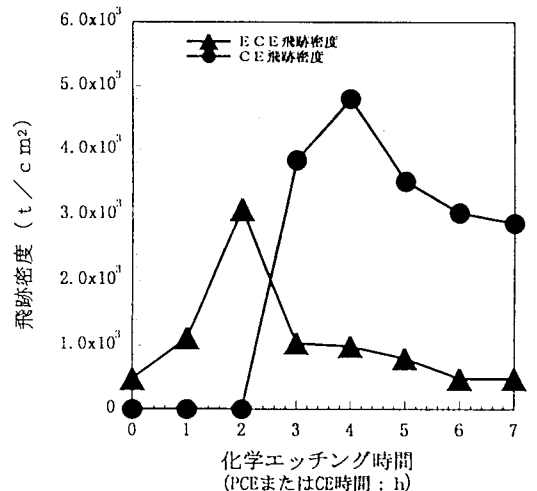
本報に示す一連の実験により得られたECE飛跡を図1に示す。飛跡は電気放電により生じたことを暗示する複雑な輪郭の円形状となっている。以後の考察に示す理由から、大きいECE飛跡は、ECE開始直後に生成しECE継続中に拡大した飛跡、小さい飛跡は、ECE開始後ECE継続中に生じた飛跡と推定される。



(1) 線源-PCフィルム間距離0 cm



(2) 線源-PCフィルム間距離1 cm



(3) 線源-PCフィルム間距離2 cm

図2. 電気化学エッチング(ECE)および化学エッチング(CE)により得られた飛跡密度: ECE飛跡密度とプレ化学エッチング(PCE)時間およびCE飛跡密度とCE時間の関係

- (1) 線源・PCフィルム間距離: 0cm
- (2) 線源・PCフィルム間距離: 1cm
- (3) 線源・PCフィルム間距離: 2cm

3-3 プレ化学エッチング時間と電気化学エッチングによる飛跡密度および化学エッチング時間と化学エッチングによる飛跡密度の関係

前述の条件で照射したエネルギーの異なる α 線に対するPCE時間とECE飛跡密度の関係、およびCE時間とCE飛跡密度の関係を図2.(1)~(3)に示す。

ECE飛跡密度はPCE時間に依存して変化し、或る時間で最大となる。最大値は線源・PC間距離0cmで5h(図2.(1)), 1cmで3h(図2.(2)), 2cmで2h(図2.(3))と入射 α 線エネルギーが小さくなるに従って、短い時間であらわれている。またCEについても同様に、CE飛跡密度はCE時間に依存し、飛跡密度の最大値は線源・PC間距離0cmで8h(図2.(1)), 1cmで7h(図2.(2)), 2cmで4h(図2.(3))と入射 α 線エネルギーが小さくなるに従って、短い時間であらわれている。そして両者を比べると、いずれの場合も、CE飛跡が検出でき始めるPCE時間で最大のECE飛跡密度が得られている。

なお、PC・線源間距離1cm(図2.(2))の場合、7hは図中の最大CE時間であり、一般にはこれが真の最大値とは判定できない。しかし、ECE飛跡密度が最大となるPCE時間とこの値との間隔が他の例と比べて大きいことから、この値を最大値と推定した。

また、PCE時間が短く、CE飛跡が観察されないうちから、わずかながらECE飛跡が観察されること、およびCE飛跡が観察され始める頃より多くのECE飛跡が観察されることから、顕微鏡で確認される以前の小さなCE飛跡からもECE飛跡が形成されることが認識される。

なお、図2.において、飛跡密度の計数誤差は、最大ECE飛跡密度の場合、(1)および(2)で約4%, (3)で約7%である。他のほとんどの測定点での誤差は、図中の記号(●および▲)の中に収束する。

3-4 ECEおよびCEで最大飛跡密度の得られる深さ

ECE飛跡密度が最大となる深さは、飛跡密度の最大値が得られたPCE時間でバルクエッチングされた深さに、ECE中にエッチングされた厚さ(2.9 μ m)を加えたもの前後 \pm 2.9 μ mの間である。また、CE飛跡密度が最大となる深さは、飛跡密度の最大値が得られたCE時間にバルクエッチングされた深さの前後 \pm 7.5 μ m(CE1hでエッチングされる厚さ)の間である。それらをまとめると表1のようになる。表1には参考として α 線の飛程も記載した。

ECE飛跡密度の最大値が α 線の飛程とほぼ同じ深さであられるのは、CE飛跡が α 線飛程の終端部で生じ、これが直ちにECE飛跡を作るためと考えられる。

一方、CE飛跡密度の最大値が得られる場所がECE飛跡密度のそれより深いのは、ECE飛跡を生じる事ができるCE飛跡が、ECE飛跡を作ることができなくなった後も(バルクエッチングが進行中)、CE飛跡として比較的長く存在し続けるためである。

表1. α 線の飛程と、ECEおよびCEで飛跡密度が最大となる場所の深さ

線源・PCフィルム間距離(cm)	0	1	2
α 線飛程(μ m)	42	31	20
ECE飛跡密度が最大となる深さ(μ m)	41 \pm 3	34 \pm 3	18 \pm 3
CE飛跡密度が最大となる深さ(μ m)	60 \pm 8	53 \pm 8	30 \pm 8

注: 深さは確定できないため、数値の有るべき間を'±'で示してある

3-5 プレ化学エッチング時間と電気化学エッチングで生じた飛跡の大きさの関係

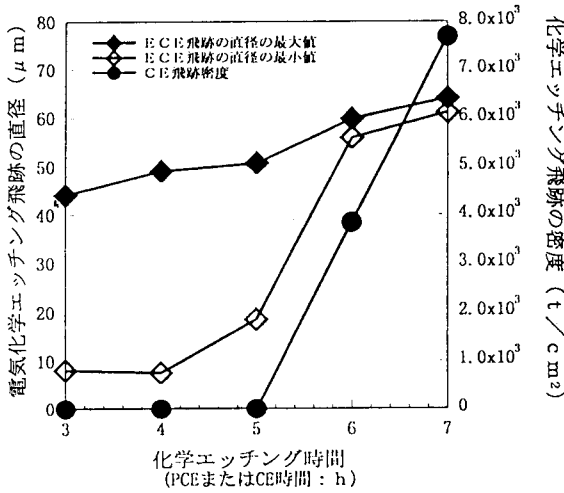
ECEによる飛跡の直径の最大値と最小値を、PCE時間を横軸として図3.(1)~(3)に示す。またCE時間とCE飛跡密度の関係も、参考として図中に示した。

ECE飛跡の最大直径は、(1)で44 μ mから64 μ m、(2)で39 μ mから53 μ m、(3)で47 μ mから61 μ mとPCE時間の増加とともにやや増大する傾向が認められる。一方最小飛跡は、PCE時間が短い場合は、直径10 μ m程度であるが、ECE飛跡密度が最大となるPCE時間を越える時点頃から急速に拡大する。その結果、その直径の最大値と最小値の比は(1)および(2)で1.07、(3)で1.03と大小差の小さいものとなった。

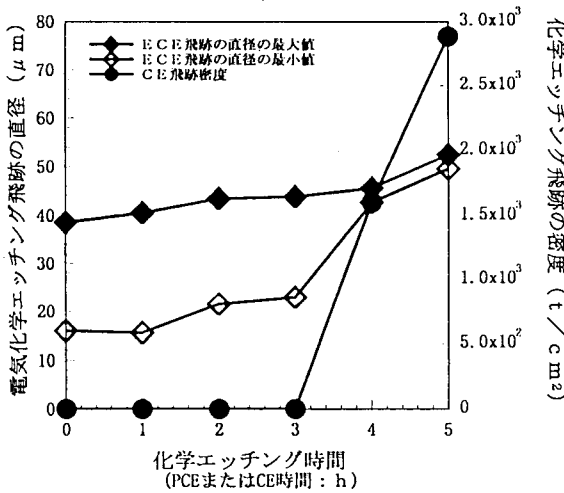
このように、ECE飛跡の大小差とPCE時間との間に関係が認められるのは、①生成したECE飛跡は、ECE継続中に拡大を続けること(Wong and Tommasino, 1982)、並びに②CE飛跡の形状およびその分布がPCEの時間経過とともに変化することに関係あるものと考えられる。

すなわち、PCE時間がECE飛跡密度が最大となる時間より短い時、CE飛跡は①ECE飛跡を生じさせ得る鋭い先端を持った形状のCE飛跡と、②その後ECE継続中にECE飛跡を生じさせるような形状に成長する潜在的なCE飛跡よりなっている。このためECE飛跡には①からECE開始直後に生成し、ECE継続中成長し続けるものと、②からECE継続途中に生成するものが混在する。そのためECE終了時点では、飛跡に大小差が生じるものと説明できる。

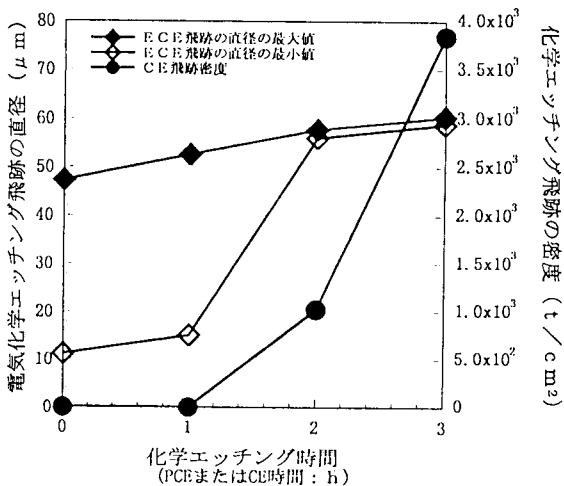
一方、PCE時間がECE飛跡密度が最大となる時間より長い時、CE飛跡は①ECE飛跡を作ることができるもの、および②ECE飛跡を作ることができない先端のにおい形状にまで成長したものとなっている。ECE飛跡は、ECE開始時点で①から、一斉に成長し始め、そのため、ECE終了時点では全ての飛跡がほぼ一定の大きさになっているものと考えられる。



(1) 線源-PCフィルム間距離 0 cm



(2) 線源-PCフィルム間距離 1 cm



(3) 線源-PCフィルム間距離 2 cm

図3. 電気化学エッチング (ECE) による α 粒子飛跡の最大直径と最小直径のプレ化学エッチング (PCE) 時間変化および化学エッチング (CE) による飛跡密度のCE時間変化

- (1) 線源・PCフィルム間距離: 0cm
- (2) 線源・PCフィルム間距離: 1cm
- (3) 線源・PCフィルム間距離: 2cm

表2. 入射 α 線束とECEおよびCEで得られた飛跡密度の最大値

線源・フィルム 間距離(cm)	0	1	2
α 線束 (α/cm^2)	1.8×10^4	9.7×10^3	2.9×10^3
ECE飛跡密度 (t/cm^2)	1.1×10^4	7.6×10^3	3.1×10^3
CE飛跡密度 (t/cm^2)	2.31×10^4	9.6×10^3	4.1×10^3

3-6 飛跡の検出効率

PCフィルムに入射する α 線束並びにECEおよびCEにより得られた飛跡密度の最大値を表2に示す。なお線源・PCフィルム間距離0cmの α 線束は、臨界角44~90°間の入射線束である。

表2の結果では、CE飛跡密度が線源・PCフィルム間距離0cmで28%、2cmで41%、各々 α 線束より大きくなっている。飛跡の計数誤差は10%を越えておらず、この理由は明らかでない。

ECE飛跡密度とCE飛跡密度の比は全て1以下であるが、これはECE飛跡が特定の形のCE飛跡から生じること、ECE時間が比較的短く、かつ温度も低いため、この間にバルクエッチングされるPCが薄い(2.9 μm)ことから理解できる。

4. 結言

本研究により明らかとなった事項を以下に要約する。

- (1) ECE飛跡密度は、PCE時間に依存して変化し、最大飛跡密度は、CE飛跡が観測され始めるPCE時間近傍で得られる。
- (2) ECE飛跡密度が最大となるPCE時間は、入射 α 線のエネルギーが大きくなると、長くなる。
- (3) ECE飛跡の大きさは、入射 α 線のエネルギーに依存しない。
- (4) PCE時間が、ECE飛跡密度の最大値が得られる時間より短い時、ECE飛跡の大きさには大小の差が明確に認められる。
- (5) PCE時間が、ECEによる最大飛跡密度が得られる時間より長い時、ECE飛跡の大きさはほぼ一定(飛跡の直径の最大値と最小値の比が1.03~1.07)となる。

本研究の手法を応用して、PCE時間を適当に選び、ECE時間を短くすれば α 線エネルギーのおよその弁別が可能となる。一方、種々のエネルギーの混合 α 線を同時に効率良く測定するには、PCE時間を短縮しECE時間を長くする等の工夫が必要となる。

参考文献

- アイソトープ手帳, 日本アイソトープ協会編, (1996改訂9版)
- Doi, M., Fujimoto, K and Kobayashi, S., 1991, Etch pit formation model during chemical and electrochemical etching in polycarbonate foil. *Radiation Protection Dosimetry*, 37, No.1, 5-12.
- Doi, M., and Kobayashi, S., 1994, Vertical distribution of outdoor radon and thoron in Japan using a new discriminative dosimeter. *Health Physics*, 67, No.4, 385-392.
- Fleischer, R.L., and Price, P.B., 1977, *Nuclear Tracks: Principle and Applications*. Univ. of California Press, Berkley.
- Griffith, R.V. and Tommasino, L., 1990, Etch track detectors in radiation dosimetry. *The dosimetry of ionizing radiation III*, Academic Press, Inc., 4, 323-425.
- Harvey, J.R., Tanner, R.J., Alberts, W.G., Bartlett, D.T., Piesch, E.K.A. and Schraube, H., 1997, The present status of etched track neutron dosimetry in Europe and the contribution of CENDOS and EURADOS. *Radiation Protection Dosimetry*, 70, Nos. 1-4, 127-132.
- Luszk-Bhadra, M., Alberts, W.G., Dietz, E., Piesch, E.K.A. and Siebert, B.R.L., 1995, CR-39 track neutron dosimeter/spectrometer: Investigations in the thermal, epithermal and intermediate energy region. *Radiation Measurements*, 25, Nos 1-4, 441-444.
- Sohrabi, M., 1981, Electrochemical etching of fast neutron-induced recoil tracks: The effects of field strength and frequency. *Nuclear Tracks*, 4, 131-140.
- Tommasino, L., 1970, Electrochemical etching of damaged track detectors by H.V. pulse and sinusoidal waveforms. *Fe Colloque International de Photographie Corpusculaire et des Detecteurs Visuels Solides, Barcelona, 7-11 July*.
- Tommasino, L., Zapparoli, G. and Griffith, R.V., 1981, Electrochemical Etching-1. *Nuclear Tracks*, 4, 191-196.
- Wong, C.F. and Tommasino, L., 1982, Energy discrimination of alpha particles by electrochemical etching of track detectors. *Nuclear Tracks*, 6, No.1, 17-24.
- Young, D.A., 1958, Etching of radiation damage in lithium fluoride. *Nature*, 182, 375-377.