α 線の吸収曲線を利用した微粒子分布試料 の平均厚さ測定

吉田 真, 宮原 洋, 渡辺 銀

名古屋大学工学部原子核工学科 464 名古屋市千種区不老町

1977年6月27日受理

α 線の吸収曲線を利用した厚さ計を用いて、有機物質粒子からなる微粒子分布試料の平均厚さを測定した。この吸収曲線の測定値は粒径、密度、粒子密度（単位面積あたりの粒子数）および面密度-圧力変位の換算係数より計算した値と良く一致した。しかし、試料の微視的状态より直接計算した平均厚さと平均飛程における吸収曲線の圧力変位より求めた平均厚さの比較では、試料の厚さ変化がある値をこえると、その一致は悪化した。この測定限界は、使用した α 線源が固有にもつ吸収曲線の形状により決定される。本実験で使用した ^{241}Am 線源では、比較的大きく、 $450\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度と考えられる。

1. まえがき

α 線の計数と線源-検出器間の吸収体の厚さとの関係を示す曲線（以下、吸収曲線とよぶ）は、数 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ から数 mg/cm^2 程度の比較的薄い試料の膜厚測定に利用されている。従来、この方式の α 線厚さ計¹⁻⁴⁾は、主として、金属薄膜、有機物質薄膜等の比較的均一な試料の膜厚測定に使用されてきた。しかし、利用者の立場からすると均一膜にとどまらず、一つの試料内で厚さに不均一（以下この不均一を膜厚変化、その厚さ分布を膜厚分布とよぶ）がある場合に、その平均厚さを知りたいことがある。

ところが、膜厚変化の大きい試料に対して測定された吸収曲線においては、均一膜の場合と異なり、その形状が変化する。このため、従来均一膜の測定において行われているように、平均飛程における飛程の変化を単純に厚さに換算すると大きな誤差を招くおそれがある。こうした試料の膜厚変化に起因した吸収曲線の形状変化は、試料の膜厚分布が膜厚の単純な関数と与えられる場合には、計算により容易に評価できる。著者ら⁵⁾は、すでに計算にもとづき、吸収曲線の形状の解析およびその応用について考察を行った。

本報告では、計算により導出された応用の1つとして、微粒子分布試料の平均厚さの測定を行った。試料としては、微視的状态の評価が容易な数 μm の粒径を有する球形の有機物質粒子を均一膜上に展開して用いた。そして、これらの粒子の粒径、粒子密度を変えることにより、異なる膜厚分布をもつ試料を作成し、対応する吸収曲線の測定結果にもとづき、平均厚さ測定に実験的考察を加えた。

2. 実験

2.1 測定装置

α 線の吸収曲線を用いた厚さ計は、線源-検出器間の距離を変化させる方式¹⁻³⁾と距離を一定に保ちその間のエネルギー吸収用の気体（以下、吸収気体とよぶ）の圧力を変える方式⁴⁾の2つに大別される。前者は、真空装置を必要とせず簡便であるが、線源-検出器の立体角が変化する欠点をもつため、本実験では、後者の方式を用いた。

Fig. 1 Schematic diagram of the α -ray thickness gauge.

使用した厚さ計の概略を Fig. 1 に示す。厚さ計本体は真鍮製で、ステンレス製真空容器内部に納められている。 α 線源としては、電着により作成された ^{241}Am ($500\text{ }\mu\text{Ci}/\text{cm}^2$) 線源を用いた。線源を出た α 線は、コリメータ ($1.2\text{ mm } \phi \times 12\text{ mm}$) を通り、試料を透過し

たのち、真空容器下部のシリコン-金表面障壁型半導体検出器により検出され、さらに、前置増幅器、線形増幅器、波高弁別器を経て計数される。

吸収気体をガス導入バルブより少量ずつ真空容器内に充填し計数するとともに、圧力を水銀マンオメータにより測定した。また、吸収気体としては、薄い試料の測定を考慮して、乾燥空気およびヘリウムを使用した。線源-検出器間の距離は、47 mm であり、2枚の吸収膜 (3 μm マイラー膜) の挿入および波高弁別器レベルの設定により、常時、1 気圧以下で測定可能である。試料は、アルミニウム・リング上に固定したのち、試料台に乗せ測定した。この試料台は、内圧を保持した状態で、真空容器外部より、水平方向に移動可能である。また、試料面における α 線束の広がり、およそ 2.5 mm であり、この値は、試料位置に置かれた硝酸セルロース膜のトラックエッチピット⁶⁾ の個数分布より決定した。

厚さ計使用時の温度範囲は、18°C から 25°C で、とくに 1 試料に対する一連の吸収曲線の測定においては、系全体の温度依存性を考慮して、 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の温度変化におさえた。

2.2 試料の作成

実験に使用した微粒子分布試料は、ポリスチレン・ラテックス粒子およびイオン交換樹脂粒子を用いて作成した。これらの粒子の組成は、おもに、スチレンジビニルベンゼン共重合体であり、完全な球体に近い形状でかつ比較的せまい粒径分布をもつ粒子が入手できる。測定試料は、これらの粒子をアルミニウム・リング (外径 39 mm, 内径 15 mm, 厚さ 0.5 mm) に張られた VYNS 膜 (5 ~ 8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 上の平面に展開することにより作成した。平均厚さの測定においては、粒子の分布する平面と分布しない平面の比較から粒子のみを測定した。VYNS 膜上に展開した粒子は、単層でその分布が一様であることが必要とされる。このため、粒子を純水またはエタノール中に分散させ、ネブライザー⁷⁾ により膜面に吹きつけた。作成した試料は、2.02 μm , 5.7 μm のポリスチレン・ラテックス粒子および 10.8 μm のイオン交換樹脂粒子の 3

種類で、それらの分布状態を Fig. 2 の光学顕微鏡写真に示す。試料の粒子分布は、小粒径粒子ほど局在しやすい傾向を示すが、粒子の層状の重なりは、比較的少ない。そして、その分布の均一性は、 α 線束の広がりと比較して十分に良いと判断できる。

3. 吸収曲線の計算および測定結果

3.1 吸収曲線の計算

球形粒子分布試料の吸収曲線は、 α 線束の平行性、強度分布の一様性、検出部の平面的一様性および膜厚変化に対する相対阻止能の不変性が仮定できる場合、計算により容易に導出される。

いま、半径 r (cm)、密度 ρ (g/cm^3) の球形粒子が、粒子密度 n (個/ cm^2) で分布する試料を考えると、その吸収曲線は、つぎの式で与えられる⁸⁾。

$$N(P) = (1 - n\pi r^2) N_0(P) + \frac{n\pi k^2}{2\rho^2} \int_0^{x_{\max}} x N_0(P+x) dx \quad (1)$$

ここで、 $N_0(P)$ は、圧力 P (mmHg) における試料の無い場合の計数率、 $x_{\max}$ (mmHg) は、最大厚さに対する圧力変位、 k ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$) は、面密度-圧力変位の換算係数である。したがって、試料の吸収曲線の形状は、試料の無い場合の吸収曲線の形状、半径 r 、密度 ρ 、粒子密度 n および換算係数 k の値を与えることにより、(1) 式から決定できる。

各パラメータのうち、試料の無い場合の吸収曲線の形状は、全計数領域にわたる測定点を最小二乗法多項式近似にもとづき関数化して与えられる。また、粒子密度 n は、各試料の光学顕微鏡写真により測定可能で

Fig. 2 Distribution of fine particles in a sample.

- (a) 2.02 μm polystyrene latex particles.
- (b) 5.7 μm polystyrene latex particles.
- (c) 10.8 μm ion exchange resin particles.

ある。

換算係数 k の値は、面密度既知の均一膜の膜厚を実測することにより決定できる。このため、つぎのようにして面密度既知の校正用膜を作成した。シクロヘキサノンに溶解したポリスチレン樹脂を水面上に展開して得られた薄膜を前述のアルミニウム・リング上に10枚から30枚重ね余剰部をリング外径にあわせて切りとった。リングとともに直視天秤（メトラーH16）により秤量したのちリングの自重を差し引いた秤量値およびリングをおおう面積（12cm²）から面密度を決定し校正用ポリスチレン膜とした。Fig. 3に、この校正用ポリスチレン膜に対して測定した面密度と圧力変位との関係を示す。測定値は乾燥空気、ヘリウムの両吸収気体に対する20°Cにおける値である。また、図には、他の有機物質膜（VYNS 膜、マイラー膜）に対する測定値が比較されている。さらに、Fig. 3の直線の傾きに相当する換算係数 k の値を Table 1 に示す。3つの有機物質膜の換算係数 k の値を比較すると、マイラー膜とポリスチレン膜とでは良く一致し、VYNS 膜では1割程度大きい。これは、マイラー膜では、組成が水素、炭素、酸素、ポリスチレン膜では、水素、炭素で構成されるのに対して、VYNS 膜では、原子番号の大きい塩素が加わることによると考えられる。

Fig. 3 Relation between the film thickness and the pressure displacement of absorption curve, for air (broken line) and helium (solid line).

Table 1 Equivalent film thickness to helium (k_h) and air (k_a) of 1 mmHg

	k_a ($\times 10^{-6}$ g/cm ² ·mmHg)	k_h
Polystyrene	6.68	1.26
VYNS	7.96	1.37
Mylar	6.92	1.26

換算係数 k と相対阻止能 A との関係は、線源-検出

器間の距離を D (cm)、吸収気体の密度を ρ_g (g/cm³) とすると、

$$A = \frac{D \cdot \rho_g}{760 \cdot k} \quad (2)$$

となる。本実験で求めたマイラー膜に対する相対阻止能は、20°C 1気圧、平均 α 線エネルギー 3.5 MeV において、1.06であり、野中ら³⁾による 20°C, 1気圧、平均 α 線エネルギー 4.0 MeV における値1.095と良く一致している。

3.2 吸収曲線の測定結果

Fig. 4に、試料の無い場合の吸収曲線の測定値を○印で、また、測定値を5次の最小二乗法多項式近似により関数化した曲線を curve A で示す。さらに、同じ図に、5.7 μ m ポリスチレン・ラテックス粒子から成る粒子密度 $(1.0 \pm 0.1) \times 10^5$ 個/cm² の試料に対する吸収曲線の測定値(Δ 印)と(1)式による計算値 (curve B_I, B_{II})を示す。これらの測定においては、乾燥空気が吸収気体として使用され、各測定点は、全計数領域 (α 線の吸収がおきる始点から終点までの範囲)にわたっている。また、curve B_I および B_{II} で示された2つの計算値は、それぞれ、粒径の標準偏差 ($\pm 1.5 \mu$ m) を考慮しない場合および正規分布を仮定し計算に加えた場合に対応している。分布を加えた計算は、平均粒径を中心に標準偏差の5倍の範囲を15等分し各分割に対応する粒径に試料の粒子密度をわりふって行った。

Fig. 4 Measured absorption curves for no sample (○) and for a sample with 5.7 μ m polystyrene latex particles (Δ). Curve A is obtained by the least squares fit of the measured points. Curves of B_I and B_{II} are calculated by the expression (1). Curve B_I includes the distribution of particle diameter as the normal distribution, but curve B_{II} does not.

吸収気体をヘリウムに変えて、 $2.02\ \mu\text{m}$ (試料番号 No.21, 22), $5.7\ \mu\text{m}$ (試料番号 No.51) ポリスチレン・ラテックス粒子および $10.8\ \mu\text{m}$ イオン交換樹脂粒子 (試料番号 No.101~103) から成る各試料に対して測定した吸収曲線と(1)式による計算値を Fig. 5, Fig. 6 に示す。測定範囲の中央にあたる計数率 6,500 cpm は、ほぼ、平均飛程に相当する。また、計算に使用した試料の無い場合の吸収曲線は、全計数領域における 22 の測定点より決定した。計算に用いた密度 ρ は、ポリスチレン・ラテックス粒子、イオン交換樹脂粒子ともに、 $1.05\ \text{g}/\text{cm}^3$ であり、各試料の粒径 $2r$ 、粒子密度 n については、Table 2 の値を使用した。

Fig. 5 Absorption curves for $2.02\ \mu\text{m}$ (No. 21, 22) and $5.7\ \mu\text{m}$ (No. 51) polystyrene latex particles. Solid curves show the values calculated by the expression (1).

測定結果と計算とを比較するために、粒径、密度、粒子密度から計算した平均厚さ (圧力変位に換算して表示)、測定および計算で求めた吸収曲線の 6,500 cpm における圧力変位 (ΔP)、6,500 cpm で比較した試料の無い場合に対する試料の吸収曲線の傾きの比 (a/a_0) を、Table 2 に示す。

Fig. 6 Absorption curves for $10.8\ \mu\text{m}$ ion exchange resin particles (No. 101, 102, 103).

4. 考 察

Fig. 4 に示された $5.7\ \mu\text{m}$ ポリスチレン・ラテックス粒子試料に対する吸収曲線の測定結果は、全計数領域において計算値と比較的良好一致している。とくに、粒径分布を評価に加えることにより全体的な一致が向上することから、吸収曲線の計算による評価の正確さがより裏づけられる。さらに吸収気体を乾燥空気からヘリウムに変えた No.21~No.103 の各試料についての測定結果 (Fig. 5, Fig. 6) により、測定値と計算値の精度の良い比較を行うことができる。この測定結果においても、Table 2 に示された粒子密度等の測定精度を考慮すると十分良い一致が得られていることが判断できる。しかし、測定結果を数値的にまとめた Table 2 において比較した場合、多少の系統的な不一致が認められる。すなわち、6,500 cpm で比較した吸収曲線の圧力変位 (ΔP) において、No. 21~No. 52 のポリスチレン・ラテックス粒子試料では、計算値に比べて測定値が大きく、逆に、No.101~No.103 のイオン交換樹脂粒子試料では、測定値より計算値が大きい。

Table 2 Results (No. 21-No. 103)

	Diameter (μm)	Number of particles per unit area ($\times 10^3/\text{cm}^2$)	$1/k \times (\text{mean superficial density})$ (mmHg)	ΔP (mmHg)		a/a_0	
				Calculated value	Measured value	Calculated value	Measured value
No. 21	2.02 ± 0.01	18 ± 4	6.5	6.5	7.9 ± 1.1	1.00	1.00
No. 22	2.02 ± 0.01	35 ± 10	12.6	12.9	13.7 ± 1.2	0.99	1.00
No. 51	5.7 ± 1.5	3.5 ± 0.3	28.3	28.4	32.1 ± 1.4	0.94	0.92
No. 52	5.7 ± 1.5	3.7 ± 0.3	29.9	30.1	32.7 ± 2.4	0.93	0.94
No.101	10.8 ± 0.8	0.77 ± 0.10	42.3	25.9	21.5 ± 1.3	0.92	0.92
No.102	10.8 ± 0.8	1.7 ± 0.2	93.3	62.9	56.8 ± 1.5	0.83	0.89
No.103	10.8 ± 0.8	2.4 ± 0.2	131.8	95.2	91.3 ± 2.1	0.76	0.78

この理由として, No.21~No.52の試料においては, 部分的に存在する層状に分布する粒子の影響が考えられる。一方, No.101~No.103の試料においては, 粒径が大きいため小粒径粒子で見られる層状の粒子分布がきわめて少ないことおよびイオン交換樹脂粒子の密度が計算に用いた値(1.05 g/cm³)に比べいくぶん小さいことによると考えられる。

Table 2において, 圧力変位と同じく6,500 cpm における吸収曲線の傾きの変化 (a/a_0) も, また, 計算結果と数値的に比較できる。この傾きの測定値は, 粒径が大きくなるに従って, また, 同一粒径試料では粒子密度が大きくなるに従って, ゆるやかになる傾向をもち, 計算結果と非常に良く一致した。

これに対し, 試料の粒子密度にもとづき計算した平均厚さ (Table 2-4 列目) と吸収曲線の圧力変位の比較において, No.21~No.52の小粒径粒子試料で良い一致が得られたにもかかわらず, No.101~No.103の大粒径粒子試料に対しては, 大きな違いが生じた。これは, すでに計算に基づき評価した⁵⁾ように, 試料の厚さ変化が大きくなるに従い, 実際の平均厚さと圧力変位との比例関係が成り立たなくなるためと考えられる。このため, 圧力変位による平均厚さの測定は, ある厚さの限界内で行わなければならない。そして, この限界は, つぎのようにして決定することができる。

Fig. 7のように, 任意の均一膜に対する吸収曲線の直線近似部分上端および下端の圧力を, それぞれ P_A , P_B とする。 $P_A \leq P \leq P_B$ において, この均一膜の吸収曲線は, 一定の傾き(a)をもつ直線

$$N_i(P) = -aP + f(t) \quad (3)$$

で近似的に表される。一方, 膜厚分布 $\gamma(t)$ ⁵⁾をもつ試料の吸収曲線は,

$$N(P) = \int_0^{t_{\max}} N_i(P) \cdot \gamma(t) dt \quad (4)$$

で与えられるため, (3)式を代入すると, $P_{A_0} \leq P \leq P_{B_m}$ において

$$N(P) = -aP + \int_0^{t_{\max}} f(t) \cdot \gamma(t) dt \quad (5)$$

で表される。ここで, P_{A_0} および P_{B_m} は, Fig. 7に示されるように, 試料の無い場合に対する吸収曲線の直線部上端の圧力, 試料の最大厚さに等しい均一膜に対する吸収曲線の直線部下端の圧力を示す。

(5)式より明らかなように, 最大厚さ $t_{\max}$ をもつ試料の吸収曲線の傾きは, $P_{A_0} \leq P \leq P_{B_m}$ において, 膜厚分布によらず試料の無い場合の吸収曲線の傾きと一致する。また, (5)式の第2項から得られる $[f(t)]$

Fig. 7 Estimation of the slope of absorption curves. Absorption curves of (a), (b) and (c) are for no sample, a sample and the film with the maximum thickness of the sample, respectively.

$-\int_0^{t_{\max}} f(t) \cdot \gamma(t) dt$ の値は, 試料の平均厚さに比例する。すなわち, この範囲において測定した吸収曲線の圧力変位から正確な平均厚さが決定できる。(5)式で表される範囲は, 試料の最大厚さが増大するに従い減少し, $P_{A_0} = P_{B_m}$ のときに消滅する。従って, このときの最大厚さが測定限界の目安となる。

本実験で使用した ²⁴¹Am 線源は, 5.38, 5.44, 5.48 MeV 等の数本のエネルギーの異なる α 線を放出すること, さらに線源自体によるエネルギー吸収が大きいことから, ²¹⁰Po 線源等に比べて広がり大きいエネルギー・スペクトルをもつ。このため, Fig. 4 (curve A)に見られるように, 吸収曲線の傾斜部がゆるやかで長く計数率が2,000 cpm から8,500 cpm の範囲において, 直線として近似することができる。従って, 上述の方法により測定限界を決定すると, ポリスチレンに対して約450 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さとなる。測定結果では, No. 51, 52の試料においても比較的良く一致しているが, 5.7 μm ポリスチレン・ラテックス粒子の最大厚さは, 約600 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり測定限界をこえている。この理由としては, 吸収曲線が2,000 cpm から8,500 cpm の範囲を多少こえた領域においても, 極端に直線部の延長からずれないことおよび試料の粒子密度が小さく450 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の厚さを有する部分の寄与が比較的小さいことにより, 測定精度内で一致していると考えられる。

測定限界を大きくこえる最大厚さをもつ試料の吸収曲線を(5)式のような傾きの変化しない直線で表すことはできない。この場合, 傾きは, その試料のもつ膜厚分布により変化し, 試料の無い場合の吸収曲線の傾きと一致せず, 圧力変位と平均厚さとの比例関係は成

り立たない。しかし、本実験で用いたような球形粒子分布試料の場合には、粒径 $2r$ 、密度 ρ 、面密度-圧力変位の換算係数 k の値が与えられれば、測定値に最も良く合う吸収曲線を計算により求めることにより、粒子密度 n を決定できる。そして、この粒子密度から、平均厚さを計算することが可能である。また、正確な密度が不明なイオン交換樹脂のような粒子においては、逆に、粒子密度の測定値を用いて密度を決定することも可能である。

さらに、一般的な膜厚分布が未知の試料においても吸収曲線の全形状を用いることにより、平均厚さを決定できる。すなわち、測定された吸収曲線と最も良く一致する吸収曲線をもつ球形粒子分布試料あるいは他の膜厚分布既知試料に変換し、その微視的状态（球形粒子分布試料においては、粒子密度、粒径、密度）を用いて、平均厚さが計算できる。

5. あとがき

有機物質粒子を用いた球形粒子分布試料に対する吸収曲線の測定値は、その試料の粒子密度、粒径、密度および面密度-圧力変位の換算係数から計算により決定した吸収曲線と、形状、値ともに良い一致を示した。一方、平均飛程における吸収曲線の圧力変位より求めた平均厚さと試料の微視的状态から直接計算した平均厚さとの比較では、小粒径粒子分布試料において一致が良いにもかかわらず、粒径が増大すると一致は悪化した。この傾向は、試料のもつ最大厚さが、ある値を

こえると生ずる吸収曲線の傾きの変化に対応している。すなわち、平均厚さと吸収曲線の圧力変位の比例関係の悪化は、この吸収曲線の傾きの変化に起因する。

吸収曲線の傾きに変化を与え始める測定限界は、使用した α 線源により固有に決まり、本実験で使用した ^{241}Am 線源では、ポリスチレンに対して、約 $450 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と考えられる。従って、この測定限界内の厚さ変化をもつ試料に対しては、従来法どおり、平均飛程における吸収曲線の圧力変位より精度良く測定される。この測定限界をこえる試料に対しては、吸収曲線の全形状を含めて検討する必要がある。

文 献

- 1) K. Ramavataram and D.I. Porat: *Nucl. Instrum. Meth.*, **4**, 239 (1959)
- 2) S. Kato: *ibid.*, **75**, 293 (1969)
- 3) 野中 到, 菅井 勲: 東京大学原子核研究所報告書, INS-TL-110 (1970)
- 4) M. De Croës, W. Parker and K. Sevier, Jr.: *Nucl. Instrum. Meth.*, **7**, 160 (1960)
- 5) H. Miyahara, M. Yoshida and T. Watanabe: *Radioisotopes*, **26**, (11) 761 (1977)
- 6) H. Hasegawa, M. Matsuo, K. Yamakoshi and K. Yamawaki: *ibid.*, **17**, (9) 419 (1968)
- 7) 日本電子顕微鏡学会関東支部: 電子顕微鏡試料技術集, 32, 誠文堂新光社, 東京 (1971)

Abstract**Mean Thickness Measurement of Distributed Fine Particles
by Using α -ray Absorption Curves**

Makoto YOSHIDA, Hiroshi MIYAHARA and Tamaki WATANABE

Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya

The mean superficial density of fine particles, such as polystyrene latex particles or ion exchange resin particles, dispersed on a thin supporting film was measured by means of the thickness gauge which used the absorption curves of α -rays. The measured absorption curves coincided with the ones calculated from the particle diameter, density, number of particles per unit area and equivalent film thickness to an absorption gas of 1 mmHg. On the other hand, when the particle diameter exceeded a certain limit, the measured mean superficial density which was derived from the pressure displacement of absorption curve considerably differed from the true mean superficial density. This limit can be calculated from the shape of absorption curve, which depends on the α -ray spectrum emitted from the source. In the case of the ^{241}Am source used in this study, the limit was about 450 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ for polystyrene latex particles.

The mean superficial density of a sample can easily be obtained by measuring the pressure displacement of absorption curve when the maximum thickness difference is below the limit. However, when the maximum thickness difference exceeds the limit, it is necessary to estimate the whole shape of absorption curves. (Received June 27, 1977)