

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-31648
(P2021-31648A)

(43) 公開日 **令和3年3月1日(2021.3.1)**

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/00 (2006.01)	CO9K 11/00 ZNME	2G188
CO1G 25/02 (2006.01)	CO1G 25/02	4G048
CO1G 27/02 (2006.01)	CO1G 27/02	4H001
CO9K 11/08 (2006.01)	CO9K 11/08 G	
GO1T 1/203 (2006.01)	GO1T 1/203	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2019-156234 (P2019-156234)	(71) 出願人	000219912 東京インキ株式会社
(22) 出願日	令和1年8月29日 (2019.8.29)		東京都北区王子一丁目12番4号TIC王子ビル
(11) 特許番号	特許第6810941号 (P6810941)	(71) 出願人	504151365 大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構
(45) 特許公報発行日	令和3年1月13日 (2021.1.13)		茨城県つくば市大穂1番地1
		(72) 発明者	戸田 明宏 埼玉県さいたま市北区吉野町1-397 東京インキ株式会社内
		(72) 発明者	岸本 俊二 茨城県つくば市大穂1-1 高エネルギー加速器研究機構構内
		Fターム(参考)	2G188 AA02 BB02 BB07 CC10 CC21 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチックシンチレータおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高時間分解能で、高計数率かつ高検出効率のプラスチックシンチレータを提供することを目的とする。

【解決手段】プラスチックと、有機蛍光化合物と、金属酸化物粒子とを含有するプラスチックシンチレータであって、前記金属酸化物粒子が水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸で表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子である、プラスチックシンチレータ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチックと、有機蛍光化合物と、金属酸化物粒子とを含有するプラスチックシンチレータであって、前記金属酸化物粒子が水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸で表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子である、プラスチックシンチレータ。

【請求項 2】

前記プラスチックが、芳香族ビニルの少なくとも一つと（メタ）アクリレートの少なくとも一つとの重合体である、請求項 1 記載のプラスチックシンチレータ。

【請求項 3】

前記水酸基不含有カルボン酸が、炭素数が 3 以上 22 以下の脂肪族モノカルボン酸または芳香族モノカルボン酸である、請求項 1 または 2 記載のプラスチックシンチレータ。

【請求項 4】

前記水酸基含有カルボン酸が、炭素数が 3 以上 22 以下の水酸基含有脂肪族モノカルボン酸である、請求項 1 から 3 のいずれか一つに記載のプラスチックシンチレータ。

【請求項 5】

プラスチックシンチレータ全量に対して、前記酸化ジルコニウムナノ粒子または前記酸化ハフニウムナノ粒子の金属酸化物としての含有量が 10 質量%以上 70 質量%以下である、請求項 1 から 4 のいずれか一つに記載のプラスチックシンチレータ。

【請求項 6】

前記有機蛍光化合物が、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD)、2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4 - ビフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (Bu-PBD)、p - テルフェニル (P-TP)、2, 5 - ジフェニルオキサゾール (DPO)、1, 4 - ビス [2 - (5 - フェニルオキサゾール)] ベンゼン (POPOP)、1, 4 - ビス [2 - (4 - メチル - 5 - フェニルオキサゾール)] ベンゼン (DMPOPOP)、1, 4 - ビス (2 - メチルスチリル) ベンゼン (ビス - MSB) および 4, 4' - ビス (2 - ブチルオクチルオキシ) - p - クアテルフェニル (BI BUQ) から選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 から 5 のいずれか一つに記載のプラスチックシンチレータ。

【請求項 7】

重合性モノマーと、
有機蛍光化合物と、
水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸によって表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子と、
を混合して分散体を得る第 1 の工程、
および、その得られた分散体中の前記重合性モノマーを重合させる第 2 の工程、
を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一つに記載のプラスチックシンチレータの製造方法。

【請求項 8】

前記重合性モノマーが、芳香族ビニルの少なくとも一つおよび（メタ）アクリレートの少なくとも一つを含有する、請求項 7 記載のプラスチックシンチレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射線検出に用いるプラスチックシンチレータ、特に、金属酸化物を含有するプラスチックシンチレータおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に線、線等の荷電粒子である放射線は、物質を通過する際にその物質中の原子又は分子を電離、励起又は解離し、エネルギーを失う。物質に伝達されたエネルギーはさ

10

20

30

40

50

子を用いたもの、さらに、非特許文献4にはフェニルヘキサン酸で表面処理されたハフニアおよびジルコニアのナノ粒子を用いたプラスチックシンチレータが提案されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】シンチレータを用いる放射線計測 小林正明著 2014年10月

【非特許文献2】Sensors and Materials, 27巻, No. 3, 255~261ページ, 2015年

【非特許文献3】Japanese Journal of Applied Physics 57巻, 012601-1~012601-4ページ, 2018年

【非特許文献4】SCEJ 81st Annual Meeting 2016年 講演要旨集ZAA215

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

非特許文献2~4のプラスチックシンチレータは、重金属の含有量を高くできるため検出効率を上げることができたとしているが、分散性が悪く透明性にも問題があるため、その含有濃度はせいぜい10質量%であり、シンチレータの厚みも薄くせざるを得ないため実用的な検出効率を達成できたといえるものではなかった。

【0012】

そこで、本発明は、高時間分解能で、高計数率かつ高検出効率を達成できるプラスチックシンチレータを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、鋭意検討した結果、水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸で表面処理した酸化ジルコニウムナノ粒子および酸化ハフニウムナノ粒子が、プラスチックシンチレータの基材であるプラスチックに高濃度で分散できること、その結果、高時間分解能で、高計数率と高検出効率とを達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0014】

すなわち、本発明は、

(1) プラスチックと、有機蛍光化合物と、金属酸化物粒子とを含有するプラスチックシンチレータであって、前記金属酸化物粒子が水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸で表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子である、プラスチックシンチレータ、

(2) 前記プラスチックが、芳香族ビニルの少なくとも一つと(メタ)アクリレートとの少なくとも一つとの重合体である、(1)記載のプラスチックシンチレータ、

(3) 前記水酸基不含有カルボン酸が、炭素数が3以上22以下の脂肪族モノカルボン酸または芳香族モノカルボン酸である、(1)または(2)記載のプラスチックシンチレータ、

(4) 前記水酸基含有カルボン酸が、炭素数が3以上22以下の水酸基含有脂肪族モノカルボン酸である、(1)から(3)のいずれか一つに記載のプラスチックシンチレータ、

(5) プラスチックシンチレータ全量に対して、前記酸化ジルコニウムナノ粒子または前記酸化ハフニウムナノ粒子の金属酸化物としての含有量が10質量%以上70質量%以下である、(1)から(4)のいずれか一つに記載のプラスチックシンチレータ、

(6) 前記有機蛍光化合物が、2-(4-ピフェニル)-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(Bu-PBD)、p-テルフェニル(PTP)、2,5-ジフェニルオキサゾール(DPO)、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサゾリル)]ベンゼン(POPOP)、1,4-ビス[2-(4-メチル-5-フェニルオキサゾリル)]ベンゼン(DMPOPOP)、1,4-ビス(2-メチルスチリ

10

20

30

40

50

ル)ベンゼン(ビス-MSB)および4,4'-ビス(2-ブチルオクチルオキシ)-p-クアテルフェニル(BIBUQ)から選ばれる少なくとも1つである、(1)から(5)のいずれか一つに記載のプラスチックシンチレータ、
(7)重合性モノマーと、

有機蛍光化合物と、

水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸によって表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子と、

を混合して分散体を得る第1の工程、

および、その得られた分散体中の前記重合性モノマーを重合させる第2の工程、

を含む、(1)から(6)のいずれか一つに記載のプラスチックシンチレータの製造方法、

(8)前記重合性モノマーが、芳香族ビニルの少なくとも一つおよび(メタ)アクリレート
の少なくとも一つを含有する、(7)記載のプラスチックシンチレータの製造方法、
である。

【発明の効果】

【0015】

本発明のプラスチックシンチレータは、金属酸化物粒子として、分散性に優れた水酸基
不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸で表面処理された酸化ジルコニウムナノ粒
子または酸化ハフニウムナノ粒子を用い、かつ、基材となるプラスチックも透明で、これ
らの金属酸化物粒子および有機蛍光化合物との分散性に優れるため、これらの金属酸化物
粒子を高濃度で含有させることができ、高濃度でも透明性に優れるので、高時間分解能で
、高計数率と高検出効率とを達成できる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。なお、本実施形態は、本発明を
実施するための一形態に過ぎず、本発明は本実施形態によって限定されるものではなく、
本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更、実施の形態が可能である。

【0017】

本明細書中、「～」は、特に明示しない限り、上限値と下限値を含むことを表す。

【0018】

本発明のプラスチックシンチレータは、プラスチックと、有機蛍光化合物と、金属酸化
物粒子とを含有するプラスチックシンチレータであって、前記金属酸化物粒子が水酸基不
含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸で表面処理されている酸化ジルコニウムナノ
粒子または酸化ハフニウムナノ粒子である。

【0019】

前記プラスチックは、芳香族ビニルの少なくとも一つと(メタ)アクリレートの少なく
とも一つとの重合体である。

【0020】

前記芳香族ビニルは、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル基を
有する芳香族化合物が例示できる。

【0021】

前記(メタ)アクリレートは、単官能(メタ)アクリレートであっても、多官能(メタ)
アクリレートでもよく、特に選ぶものではないが、ベンゼン環等の芳香環をもつ(メタ)
アクリレートおよびカルボン酸を有する(メタ)アクリレートの少なくとも一つが好ま
しく用いられる。

【0022】

前記したベンゼン環等の芳香環をもつ(メタ)アクリレートは、前記プラスチック中の
芳香族ビニルに由来した部分との相溶性向上に寄与するものと考えられ、3-フェノキシ
ベンジル(メタ)アクリレート、o-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、
ベンジル(メタ)アクリレート等が例示される。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

また、前記したカルボン酸を有する(メタ)アクリレートは、金属酸化物粒子の分散性向上に寄与すると考えられ、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-フタル酸等が例示される。

【 0 0 2 4 】

前記重合体中の前記芳香族ビニルと前記(メタ)アクリレートとの配合比率は、表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子の配合量にもよるが、前記芳香族ビニルを100質量部としたとき前記(メタ)アクリレートが3~10質量部が好ましい。(メタ)アクリレートが3質量部未満では表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子の分散性が低下し、10質量部を超えると発光量が低下するためシンチレータとして使用可能なレベルに到らない。

10

【 0 0 2 5 】

なお、本明細書中、「(メタ)アクリレート」はアクリレートとメタクリレートの両者を示すものとして使用される。

【 0 0 2 6 】

前記有機蛍光化合物としては、p-テルフェニル(P-TP)、2,5-ジフェニルオキサゾール(DPO)、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(Bu-PBD)、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサゾリル)]ベンゼン(POPOP)、1,4-ビス[2-(4-メチル-5-フェニルオキサゾリル)]ベンゼン(DMPOPOP)、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン(ビス-MSB)、4,4'-ビス(2-ブチルオクチルオキシ)-p-クアテルフェニル(BIBUQ)等が例示され、その少なくとも1種が使用できる。

20

前記有機蛍光化合物の含有量は、得られるプラスチックシンチレータに対して0.05質量%以上10質量%以下が好ましい。これらの蛍光化合物の含有量が0.05質量%未満では十分な発光量が得られず、含有量が10質量%を超えると、濃度消光などによりかえって発光量が低下する。

【 0 0 2 7 】

本発明で用いる金属酸化物粒子は、水酸基不含有カルボン酸と水酸基含有カルボン酸とで表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子である。

【 0 0 2 8 】

前記水酸基不含有カルボン酸としては、脂肪族および芳香族のモノカルボン酸が挙げられ、脂肪族であれば、飽和、不飽和を問わず、枝分かれまたはフェニル基等の芳香族置換基を有してもよい炭素数が3以上22以下のモノカルボン酸であり、好ましくは6以上22以下である。6未満では金属酸化物粒子表面に十分な疎水性を付与できないためプラスチックやモノマーとの分散性が低下し、22を越えると表面がべたつく傾向となるうえ、分子量が大きいため表面処理量が増えて金属酸化物粒子の濃度低下をもたらす。

30

【 0 0 2 9 】

脂肪族の水酸基不含有モノカルボン酸としては、カプロン酸、カプリル酸、オクチル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘネイコサン酸、ドコサン酸等の飽和モノカルボン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、魚油を鹸化分解して得られる脂肪酸等の不飽和脂肪酸およびそれらの幾何異性体、並びに、3-フェニルプロピオン酸、桂皮酸等が例示される。また、芳香族の水酸基不含有モノカルボン酸は、芳香環にカルボン酸残基が直接結合しているモノカルボン酸で、安息香酸、トルイル酸等が例示される。

40

【 0 0 3 0 】

前記水酸基含有カルボン酸としては、飽和、不飽和を問わず、枝分かれまたはフェニル基等の芳香族置換基を有してもよい炭素数が3以上22以下のモノカルボン酸であり、炭素数が6以上22以下の水酸基含有脂肪族モノカルボン酸が好ましく、具体的には、メバロン酸、パントイン酸、2-ヒドロキシデカン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、2-ヒド

50

ロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸等が例示される。

【0031】

前記水酸基不含有カルボン酸は、酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子表面に疎水性を与えることによりモノマーまたはその重合体中での分散安定性に寄与するものと考えられる。また、前記水酸基含有脂肪族カルボン酸は、詳細は不明であるが、その水酸基が、金属酸化物粒子とモノマーまたはその重合体との間で、カルボニル基もしくはカルボキシル基との水素結合により分散安定化に寄与しているものと考えられる。

【0032】

なお、本発明で用いられる酸化ジルコニウムナノ粒子および酸化ハフニウムナノ粒子は、結晶形を選ばない。従って、両者とも製造の容易な単斜晶が好ましい。

10

【0033】

本発明の酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子はそれぞれが水酸基不含有カルボン酸と水酸基含有カルボン酸とで表面処理されていれば、その製造方法について、特に選ぶものではないが、例えば、オキシ塩化ジルコニウム水溶液またはオキシ塩化ハフニウム水溶液と、水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸と、アミン化合物のアルカリ水溶液とを混合し、その得られた混合物を140~300の水熱反応に供して製造される。

【0034】

前記アミン化合物としては、非芳香族アミンが用いられる。非芳香族アミンとしては、脂肪族アミンがあげられる。例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン等の1級アミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジオクチルアミン等の2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミンが例示できる。

20

【0035】

また、アミノ基を2個以上もつもの、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラエチレンペンタミン等や、水酸基を持つもの、例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン、アミノカルボン酸化合物、例えば、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、リシン等の-アミノ酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N,N',N'-三酢酸、トリエチレントトラミン-N,N,N',N'',N''',N''''-六酢酸、1,3-プロパンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸等が例示できる。

30

【0036】

前記のアミン化合物の中では、水溶性で反応性が高いものが好ましく、脂肪族の総炭素数が2~12の1級、2級または3級のアルキルアミン、総炭素数が2~12のアルキレンジアミン、または総炭素数が2~12のアルカノールアミンが好ましく用いられるが、特に総炭素数が2~12のアルカノールアミンが好ましい。

【0037】

好ましいアルカノールアミンの具体例として、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

40

【0038】

本発明のプラスチックシンチレータは、プラスチックが熱可塑性である場合は、そのプラスチックと、前記有機蛍光化合物と、前記した水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸によって表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子と、を混練して製造することもできるが、これらの金属酸化物粒子を高濃度で含んでも透明性が高いプラスチックシンチレータとするには、重合性モノマーと、前記有

50

機蛍光化合物と、前記した水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸によって表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子と、を混合分散させてから、その得られた分散体中の前記重合性モノマーを重合させて製造するのが好ましい。

【0039】

前記重合性モノマーは、芳香族ビニルの少なくとも一つと(メタ)アクリレートの少なくとも一つとを含む。

【0040】

前記芳香族ビニルは、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル基を有する芳香族化合物が例示できる。

【0041】

前記(メタ)アクリレートは、単官能(メタ)アクリレートであっても、多官能(メタ)アクリレートでもよく、特に選ぶものではないが、ベンゼン環等の芳香環をもつ(メタ)アクリレートおよびカルボン酸を有する(メタ)アクリレートの少なくとも一つが好ましく用いられる。

【0042】

前記したベンゼン環等の芳香環をもつ(メタ)アクリレートとしては、3-フェノキシベンジル(メタ)アクリレート、*o*-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等が例示される。

【0043】

また、前記したカルボン酸を有する(メタ)アクリレートとしては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-フタル酸等が例示される。

【0044】

本発明のプラスチックシンチレータは、前記重合性モノマーと、前記有機蛍光化合物と、前記した水酸基不含有カルボン酸および水酸基含有カルボン酸によって表面処理されている酸化ジルコニウムナノ粒子または酸化ハフニウムナノ粒子と、を混合分散させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱するか、重合開始剤の存在下で活性エネルギー線照射することによって重合させ、製造できる。

【0045】

このようにして得られたプラスチックシンチレータは、金属酸化物粒子を高濃度に含有しても透明性が高く、高時間分解能で、高計数率と高検出効率とを達成できる。

【0046】

なお、本発明において、透明性が高いとは、印刷物の上にプラスチックシンチレータの試験片をおいてその印刷物を認識できる程度をいい、具体的には可視光(380~780nm)の平均透過率で65%以上である。

また、高時間分解能の場合に高計数率を達成できる。すなわち、高計数率が達成できるということは、時間分解能が高いことを示している。

【実施例】

【0047】

以下に実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部は質量部、%は質量%を意味する。

【0048】

(合成例1：酸化ジルコニウムナノ粒子の合成)

ジエタノールアミン26.0g、オクタン酸20.0g、リシノール酸4.0g、48%水酸化カリウム水溶液30.0gを含有する混合液に、オキシ塩化ジルコニウム8水和物36.04g、および純水29.44gの混合溶液を添加し、得られた混合物をオートクレーブ中で220℃、10時間の水熱処理を行った。水熱処理後、上澄み液を除去し、白色沈殿物をアセトンおよび純水で洗浄、ポアサイズ3μmフィルタで濾過し、得られた

10

20

30

40

50

白色物を60で一昼夜真空乾燥を行い、16.45gの白色粉末を得た。カルボン酸の表面処理量は、PerkinElmer社製の熱質量測定装置TGA8000により、窒素雰囲気下40/分の速度で900まで昇温した質量減少率から21.34%で、XRDより結晶系は単斜晶であり、結晶子径は3.6nmであった。

【0049】

(合成例2：酸化ハフニウムナノ粒子の合成)

ジエタノールアミン27.8g、オクタン酸14.4g、リシノール酸7.2g、48%水酸化カリウム水溶液21.6gを含有する混合液に、オキシ塩化ハフニウム8水和物38.4gおよび純水38.4gの混合溶液を添加し、得られた混合物をオートクレーブ中で220、10時間の水熱処理を行った。水熱処理後、上澄み液を除去し、白色沈殿物をアセトンおよび純水で洗浄、ポアサイズ3μmフィルタで濾過し、得られた白色物を60で一昼夜真空乾燥を行い、21.43gの白色粉末を得た。カルボン酸の表面処理量は、PerkinElmer社製の熱質量測定装置TGA8000により、窒素雰囲気下40/分の速度で900まで昇温した質量減少率から14.84%で、XRDより結晶系は単斜晶であり、結晶子径は3.9nmであった。

【0050】

本発明において各ナノ粒子の平均粒子径は、X線回折装置(株式会社リガク製、全自動多目的X線回折装置SmartLab)を用い、測定条件を、X線管電圧40kV、X線管電流30mA、走査範囲2θは10.0-65.0°とし、X線回折測定での2θ=28.4付近の(11-1)面による回折強度からその半価幅を求め、下記数1のScherrer式において、Scherrer定数Kを0.9、X線管球の波長λを1.54056として結晶子サイズDを求め、その値とした。

【0051】

(数1)

$$D = K \cdot \lambda / (\Delta 2\theta \cdot \cos \theta)$$

【0052】

合成例1および2のナノ粒子を用い、以下の実施例1~12のプラスチックシンチレータを製造した。

【0053】

(実施例1)

合成例1の酸化ジルコニウムナノ粒子2.6部、スチレンモノマー9.4部、3-フェノキシベンジルアクリレート0.3部、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート0.3部および2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール0.7部をバイアルに添加、超音波分散させ、この混合液が透明になってから2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を0.04部加え、アルゴン雰囲気下、65のオープンに24時間静置し、酸化ジルコニウムを20%含有するプラスチックシンチレータを得た。

【0054】

(実施例2)

酸化ジルコニウムナノ粒子を4.6部としたほかは実施例1と同様にして、酸化ジルコニウムを30%含有するプラスチックシンチレータを得た。

【0055】

(実施例3)

酸化ジルコニウムナノ粒子を6.9部としたほかは実施例1と同様にして、酸化ジルコニウムを40%含有するプラスチックシンチレータを得た。

【0056】

(実施例4)

合成例1の酸化ジルコニウムナノ粒子2.6部を合成例2の酸化ハフニウムナノ粒子2.6部に変更したほかは、実施例1と同様にして、酸化ハフニウムを20%含有するプラスチックシンチレータを得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

(実施例 5)

酸化ハフニウムナノ粒子を 4 . 5 部としたほかは実施例 4 と同様にして、酸化ハフニウムを 3 0 % 含有するプラスチックシンチレータを得た。

【 0 0 5 8 】

(実施例 6)

酸化ハフニウムナノ粒子を 6 . 9 部としたほかは実施例 4 と同様にして、酸化ハフニウムを 4 0 % 含有するプラスチックシンチレータを得た。

【 0 0 5 9 】

(実施例 7)

合成例 1 の酸化ジルコニウムナノ粒子 2 . 6 部、4 - ビニルトルエンモノマー 9 . 4 部、3 - フェノキシベンジルアクリレート 0 . 3 部、2 - アクリロイルオキシエチルサクシネート 0 . 3 部および 2 - (4 - t e r t - ブチルフェニル) - 5 - (4 - ビフェニリル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール 0 . 7 部をバイアルに添加、超音波分散させ、この混合液が透明になってから 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) を 0 . 0 4 部加え、この混合液をアルゴン雰囲気下、6 5 °C のオーブンに 2 4 時間静置し、酸化ジルコニウムを 2 0 % 含有するプラスチックシンチレータを得た。

【 0 0 6 0 】

(実施例 8)

酸化ジルコニウムナノ粒子を 4 . 5 部としたほかは実施例 7 と同様にして、酸化ジルコニウムを 3 0 % 含有するプラスチックシンチレータを得た。

【 0 0 6 1 】

(実施例 9)

酸化ジルコニウムナノ粒子を 6 . 9 部としたほかは実施例 7 と同様にして、酸化ジルコニウムを 4 0 % 含有するプラスチックシンチレータを得た。

【 0 0 6 2 】

(実施例 1 0)

合成例 1 の酸化ジルコニウムナノ粒子 2 . 6 部を合成例 2 の酸化ハフニウムナノ粒子 2 . 6 部に変更したほかは、実施例 7 と同様にして、酸化ハフニウムを 2 0 % 含有するプラスチックシンチレータを得た。

【 0 0 6 3 】

(実施例 1 1)

酸化ハフニウムナノ粒子を 4 . 5 部としたほかは実施例 1 0 と同様にして、酸化ハフニウムを 3 0 % 含有するプラスチックシンチレータを得た。

【 0 0 6 4 】

(実施例 1 2)

酸化ハフニウムナノ粒子を 6 . 9 部としたほかは実施例 1 0 と同様にして、酸化ハフニウムを 4 0 % 含有するプラスチックシンチレータを得た。

【 0 0 6 5 】

各実施例で得られたプラスチックシンチレータを直径 8 mm、高さ 3 mm の円柱に成形して評価用サンプルとした。

【 0 0 6 6 】

(比較例 1)

鉛を 5 % 含有する直径 8 mm、高さ 3 mm に成型したプラスチックシンチレータ (E J - 2 5 6 、 E L J E N T E C H N O E O G Y) を比較例 1 (発光量評価の基準) とした。

【 0 0 6 7 】

各実施例で得られたプラスチックシンチレータについて、以下の方法により可視光 (3 8 0 ~ 7 8 0 nm) の平均光透過率、発光量および検出効率を求め、その結果を表 1 にまとめた。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

(平均光透過率)

実施例 1 ~ 1 2 の評価用サンプルについて、紫外可視近赤外分光光度計 (U H 4 1 5 0 、日立ハイテクサイエンス社製) を使用して可視光に相当する 3 8 0 ~ 7 8 0 n m の光透過率を 0 . 5 n m 毎に測定し、それを相加平均して求めた。

【 0 0 6 9 】

(発光量)

各実施例の評価用サンプルに 6 7 . 4 k e V の X 線を照射した際のシンチレーション光を光電子増倍管 (商品名 : R - 7 4 0 0 P 、製造社 : 浜松ホトニクス) により検出し、電荷感応型前置増幅器 (商品名 : 2 0 0 5 、製造社 : C a n b e r r a) により増幅して得られた検出信号波高スペクトルから、実施例毎のピーク位置のチャンネル数 (ピークチャンネル数) を求めた。

比較例 1 のシンチレータについて上記と同様にピークチャンネル数を求め、これを基準ピークチャンネル数とした。

この基準ピークチャンネル数に対する各実施例のピークチャンネル数の割合を求め、これを入射 X 線のエネルギー当たりの発光量 (光子 / M e V) とした。

【 0 0 7 0 】

(検出効率)

前記発光量の測定と同様の条件で、厚さ 5 m m の N a I (T l) シンチレータの測定を行い、得られた検出信号波高スペクトルの面積を 1 0 0 としたときの各実施例の検出信号波高スペクトルの面積を求めた。この値は検出された全イベント数に相当するので、この値を検出効率 (%) とした。

【 0 0 7 1 】

【表 1】

表1

	平均光透過率% (380~780nm)	発光量 (光子/MeV)	検出効率 (Na(Tl)=100%)
実施例1	79.4	5233	13.03
実施例2	78.6	4464	20.19
実施例3	77.5	3461	23.34
実施例4	67.9	5518	30.17
実施例5	73.9	4732	39.60
実施例6	72.5	4013	51.14
実施例7	79.0	5468	11.86
実施例8	77.4	5116	19.63
実施例9	78.9	4665	24.12
実施例10	67.9	5284	27.04
実施例11	73.9	4799	40.88
実施例12	72.5	4548	52.26
比較例1	—	5200	6.78

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA02 AB02 AC08 AD03 AD06 AE06
4H001 CA02 CA08 CC13 CC14 XA08 XA40 XA72