

(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2014-12791

(P2014-12791A)

(43) 公開日 平成26年1月23日(2014.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/00 (2006.01)	C09K 11/00 E	2G088
G01T 1/20 (2006.01)	G01T 1/20 B	2G188
G01T 1/203 (2006.01)	G01T 1/203	4G073
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 601	4H001
C01B 33/20 (2006.01)	C01B 33/20	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2012-151298 (P2012-151298)

(22) 出願日 平成24年7月5日(2012.7.5)

(出願人による申告)平成22年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業、および、平成21年度、独立行政法人科学技術振興機構、先端計測分析技術・機器開発プログラムによる委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504157024

国立大学法人東北大学
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号

(71) 出願人 505374783

独立行政法人日本原子力研究開発機構
茨城県那珂郡東海村村松4番地49

(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
茨城県つくば市大穂1番地1

(71) 出願人 301032942

独立行政法人放射線医学総合研究所
千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シンチレータ

(57) 【要約】

【課題】 高度の時間分解能、計数率、及び検出効率を達成することが可能なシンチレータを提供すること。

【解決手段】 有機ポリマー及び有機蛍光化合物を含有するマトリックスと、前記マトリックス中に分散されておりかつハフニウムを含有する酸化物粒子とを含有することを特徴とするシンチレータ。

【選択図】 なし

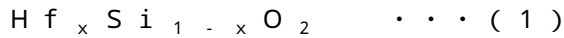
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機ポリマー及び有機蛍光化合物を含有するマトリックスと、前記マトリックス中に分散されておりかつハフニウムを含有する酸化物粒子とを含有することを特徴とするシンチレータ。

【請求項 2】

前記酸化物粒子が、下記一般式(1)：



[式(1)中、xは0.1以上1.0以下の数値を示す。]

で表わされる酸化物を含有していることを特徴とする請求項1に記載のシンチレータ。 10

【請求項 3】

前記酸化物粒子の含有量がシンチレータ全体に対して1～79質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のシンチレータ。

【請求項 4】

前記ハフニウムの含有量がシンチレータ全体に対して1～70質量%であることを特徴とする請求項1～3のうちのいずれか一項に記載のシンチレータ。

【請求項 5】

前記酸化物粒子の平均粒子径が1～1000nmであることを特徴とする請求項1～4のうちのいずれか一項に記載のシンチレータ。

【請求項 6】 20

前記有機蛍光化合物が、多環芳香族化合物、ヘテロ芳香族化合物及びスチレン系化合物からなる群から選択される少なくともいずれか1種であることを特徴とする請求項1～5のうちのいずれか一項に記載のシンチレータ。

【請求項 7】

前記有機ポリマーが、スチレン、ビニルトルエン及びフェニルベンゼンからなる群から選択される少なくともいずれか1種のモノマーを重合成分として含有するポリマーであることを特徴とする請求項1～6のうちのいずれか一項に記載のシンチレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】 30

本発明は、シンチレータに関する。

【背景技術】

【0002】

シンチレータは、X線やγ線等の放射線を受けると放射線との電磁相互作用により蛍光を発光する物質であり、原子物理学等の学術分野や医療、産業といった幅広い分野で放射線の検出を目的として用いられている。

【0003】

シンチレータには、無機シンチレータと有機シンチレータとがあり、前記無機シンチレータは、検出効率が高く、発光量が多いといった利点を有している。このような無機シンチレータとしては、例えば、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research、1990年、A289巻、p.253-260(非特許文献1)に記載されているBaF₂や、IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE、1990年、37巻、2号、p.129-133(非特許文献2)に記載されているNaI(Tl)を含有するシンチレータ等が挙げられる。しかしながら、一般に、無機シンチレータは発光の減衰時間が長いために時間分解能が低く、検出器の不感時間が長くなるという問題や、高計数率測定等に用いることが困難であるという問題を有していた。また、内殻正孔から発光するBaF₂を含有するBaF₂シンチレータの発光においては、減衰時間の短い短寿命成分が含まれているものの、減衰時間の長い長寿命成分が全発光量に対して80%程度と多く含まれているため、やはり高計数率測定等に用いることが困難であるという問題を有していた。 40 50

【0004】

他方、前記有機シンチレータとしては、ポリスチレン等の高分子ポリマー及び有機発光化合物が溶解されてなる、いわゆるプラスチックシンチレータが代表的なものとして挙げられ、例えば、前記非特許文献2には、いくつかのプラスチックシンチレータが記載されている。このようなプラスチックシンチレータは前記無機シンチレータと比較して発光の減衰時間が短いために、高度の時間分解能及び計数率を達成することができるという利点を有している。しかしながら、シンチレータを構成する原子(C、H、O、N)の原子番号が小さくX線やγ線とシンチレータ中の電子との電磁相互作用が起こる確率が低いために検出効率が低いという問題を有していた。

【0005】

また、特表2010-522806号公報(特許文献1)においては、セリウムをドーブした $YAlO_3$ や前記 BaF_2 等のシンチレーション材料のナノスケール粒子がプラスチックマトリックス中に埋め込まれたシンチレータが記載されている。しかしながら、特許文献1に記載のシンチレータにおいては、減衰時間が長いために時間分解能が未だ十分ではないという問題を有していた。

【0006】

さらに、放射線を検出する検出器としては、例えば、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research、1991年、A309巻、p.603-605(非特許文献3)において記載されているアパランシェフォトダイオード(APD)等が挙げられる。しかしながら、このようなAPDにおいても、従来のプラスチックシンチレータと同様に、X線やγ線に対する検出効率が十分ではないという問題を有していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特表2010-522806号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Shinzou KUBOTAら、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research、1990年、A289巻、p.253-260

【非特許文献2】J.L.Radtkeら、IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE、1990年、37巻、2号、p.129-133

【非特許文献3】Shunji Kishimotoら、Nuclear Instruments and Methods in Physics Research、1991年、A309巻、p.603-605

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、高度の時間分解能、計数率、及び検出効率を達成することが可能な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】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、有機ポリマー及び有機発光化合物を含有するマトリックス中に、ハフニウムを含有する酸化物粒子を分散させたシンチレータにおいては、高度の検出効率が達成され、かつ、発光の減衰時間が短いために高度の時間分解能及び計数率も達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明のシンチレータは、有機ポリマー及び有機発光化合物を含有するマト

10

20

30

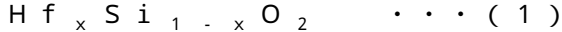
40

50

リックスと、前記マトリックス中に分散されておりかつハフニウムを含有する酸化物粒子とを含有することを特徴とするものである。

【0012】

本発明のシンチレータとしては、前記酸化物粒子が、下記一般式(1)：



[式(1)中、xは0.1以上1.0以下の数値を示す。]

で表わされる酸化物を含有していることが好ましい。

【0013】

また、本発明のシンチレータにおいては、前記酸化物粒子の含有量がシンチレータ全体に対して1~79質量%であることが好ましく、前記ハフニウムの含有量がシンチレータ全体に対して1~70質量%であることが好ましい。さらに、本発明のシンチレータにおいては、前記酸化物粒子の平均粒子径が1~1000nmであることが好ましい。

10

【0014】

また、本発明のシンチレータとしては、前記有機蛍光化合物が、多環芳香族化合物、ヘテロ芳香族化合物及びスチレン系化合物からなる群から選択される少なくともいずれか1種であることが好ましく、前記有機ポリマーが、スチレン、ビニルトルエン及びフェニルベンゼンからなる群から選択される少なくともいずれか1種のモノマーを重合成分として含有するポリマーであることが好ましい。

【0015】

なお、本発明によって上記目的が達成されるようになる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、本発明においては、検出対象である放射線(一次粒子)がシンチレータに入射すると、先ず、マトリックス中の酸素原子や水素原子よりも原子番号の大きいハフニウム中の電子と放射線との電磁相互作用により、有機蛍光化合物中の電子を励起させることが可能なエネルギーを有する二次粒子(主に二次電子)が放出される。次いで、この二次粒子により励起された有機ポリマーから有機蛍光化合物へと励起エネルギーの移動が生じ、有機蛍光化合物から減衰時間の短い蛍光が発光されると共に、蛍光化合物中の電子と放射線との相互作用によっても減衰時間の短い蛍光が発光される。すなわち、本発明においては、原子番号が大きく入射放射線との相互作用の起こる確率が高いハフニウムが含有されていることにより、従来のプラスチックシンチレータと比較してより高い検出効率が達成されると本発明者らは推察する。このように、本発明のシンチレータは、放射線との相互作用を担う部分(酸化物粒子)と、発光機能を担う部分(有機発光体)との両者を兼ね備えていることにより、プラスチックシンチレータの優れた時間分解能及び高計数率特性を維持しつつ、高度の検出効率が達成されるものと本発明者らは推察する。

20

30

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、高度の時間分解能、計数率、及び検出効率を達成することが可能なシンチレータを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1で得られたシンチレータの外観をディスプレイ上に表示した中間調画像を示す写真である。

40

【図2】実施例1で得られたシンチレータの透過型電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例1で得られたシンチレータのエネルギー分散型X線分析スペクトルを示すグラフである。

【図4】実施例1及び比較例1で得られたシンチレータの吸収スペクトルを示すグラフである。

【図5】実施例1及び比較例1で得られたシンチレータの励起スペクトルを示すグラフである。

【図6】実施例1及び比較例2で得られたシンチレータの検出信号波高スペクトルを示す

50

グラフである。

【図7】実施例1で得られたシンチレータのシンチレーション時間プロファイルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

【0019】

本発明のシンチレータは、有機ポリマー及び有機蛍光化合物を含有するマトリックスと、前記マトリックス中に分散されておりかつハフニウムを含有する酸化物粒子とを含有するものである。

【0020】

<有機ポリマー>

本発明に係る有機ポリマーとしては、光を透過できるものであれば特に制限されず、熱可塑性であっても熱硬化性であってもよく、例えば、スチレン、ビニルトルエン、フェニルベンゼン、カーボネート、ウレタン、アクリレート、アミド、メチルペンテン、エチレンテレフタレート、エチレングリコール、N-ビニルカルバゾール、シロキサ、イミド、エポキシド、フェノール類をモノマーとする重合体及び共重合体が挙げられる。これらの中でも、本発明に係る有機ポリマーとしては、有機蛍光化合物への励起エネルギー移動効率が高い傾向にあるという観点から、スチレン、ビニルトルエン、フェニルベンゼンからなる群から選択される少なくともいずれか1種のモノマーを重合成分として含有していることが好ましく、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリフェニルベンゼンがより好ましい。

【0021】

また、本発明に係る有機ポリマーの光透過率としては、蛍光（波長：250～700nm）に対して50%以上であることが好ましい。光透過性が前記下限未満となる場合には、シンチレータへの入射放射線量及び発光量が低下するため検出効率が低下する傾向にある。なお、本発明において、このような光透過性は、厚さ1.0mmの成形した有機ポリマーに対して各波長の光を入射した際に通過する光の割合をいう。

【0022】

<有機蛍光化合物>

本発明に係る有機蛍光化合物とは、可視紫外光；X線、 γ 線、中性子線等の放射線が照射されることにより蛍光を発光する有機化合物である。このような有機蛍光化合物としては、従来の有機シンチレータにおいて用いられる有機蛍光化合物を適宜用いることができ、例えば、多環芳香族化合物、ヘテロ芳香族化合物及びスチレン系化合物が挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

前記多環芳香族化合物としては、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ジ-2-ナフチルアントラセン、9,10-ビス(4-ジフェニルアミノフェニル)アントラセン、ルブレン、ペリレン、4,4'-bis[(2-pyridyl)oxy]quaterphenyl、p-ターフェニル、p-クォーターフェニル等が挙げられ、前記ヘテロ芳香族化合物としては、2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (b-PBD)、2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole、2-(4-pyridyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole、2,4-diphenyl-1,3,4-oxadiazole等が挙げられ、前記スチレン系化合物としては、1,4-bis(2-methylstyryl)benzene等が挙げられる。これらの中でも、本発明に係る有機蛍光化合物としては、前記有機ポリマーとしてポリスチレン及び/又はポリビニルトルエンを用いた場合にこれらの有機ポリマーからの励起エネルギー移動効率が特に高い傾向にあるという観点から、b-PBDが好ましい。

【0024】

10

20

30

40

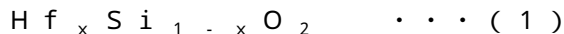
50

< 酸化物粒子 >

本発明に係る酸化物粒子は、ハフニウムを含有する酸化物粒子である。本発明においては、原子番号の大きいハフニウムを用いることにより、入射されるX線、 γ 線、中性子線等の放射線との相互作用の起こる確率が高くなるために、前記有機蛍光化合物と組み合わせることにより放射線の検出効率が向上すると本発明者らは推察する。

【0025】

このような酸化物粒子としては、酸化ハフニウム、ハフニウムと他の原子を含む複合酸化物等を含有する酸化物粒子を挙げることができ、前記他の原子としては、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、チタン、ジルコニウム、スズ、タンゲステン、タンタル、モリブデン、ゲルマニウム等が挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、本発明に係る酸化物粒子としては、酸化物粒子の形態制御がより容易であるという観点から、下記一般式(1)：



で表わされる酸化物を含有する粒子であることが好ましい。

【0026】

前記式(1)中、Xは、0を超えて1.0以下の数を示し、具体的には、0.1~1.0であることが好ましく、0.3~1.0であることがより好ましい。前記Xの値、すなわちハフニウム原子の数が前記下限未満となる場合には、ハフニウム原子の導入による検出効率の向上効果が十分に発揮されず、シンチレータの検出効率が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には、ゾル-ゲル法で製造する場合には、酸化物粒子の析出を制御することが困難となる傾向にある。また、前記式(1)で表わされる酸化物は、結晶構造であってもアモルファス構造であってもよい。

【0027】

さらに、このような酸化物粒子の平均粒子径としては、1~1000nmであることが好ましく、1~200nmであることがより好ましい。平均粒子径が前記下限未満となる場合には、ハフニウムが錯体又は錯体に類似した形態になってシンチレータの発光量が大きく減損する可能性が生じ、他方、前記上限を超える場合には、酸化物粒子によるMie散乱によりシンチレータの透明性が低下する傾向にある。なお、本発明において、平均粒子径は、任意の100個以上の粒子の直径を透過型電子顕微鏡(TEM)により測定し、その値を平均化することにより求めることができる。また、このような直径は、各粒子の断面の最大直径を意味し、粒子の断面が円形ではない場合には、その断面の最大の外接円の直径とする。

【0028】

本発明に係る酸化物粒子としては、本発明の効果を阻害しない範囲内において、Ca、Mg、Sr、Ba、Ge、Ti、Sn、W、Ta、Mo等の不純物を更に含有していてもよい。

【0029】

< シンチレータ >

本発明のシンチレータは、前記有機ポリマー及び前記有機蛍光化合物を含有するマトリックス中に前記酸化物粒子が分散されているものである。

【0030】

本発明において、前記有機蛍光化合物の含有量としては、シンチレータ全体に対して0.01~30質量%であることが好ましく、0.1~15質量%であることがより好ましい。前記有機蛍光化合物の含有量が前記下限未満となる場合には、前記有機ポリマーから前記有機蛍光化合物への励起エネルギー移動効率が低くなってシンチレータの発光量が減少する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には、前記有機蛍光化合物の分子が凝集・析出して消光が生じ、発光量が減少する傾向にある。

【0031】

また、本発明において、前記酸化物粒子の含有量としては、シンチレータ全体に対して

10

20

30

40

50

1 ~ 79 質量%であることが好ましく、5.6 ~ 57 質量%であることがより好ましい。さらに、前記ハフニウムの含有量としては、シンチレータ全体に対して1 ~ 70 質量%となる量であることがさらに好ましく、5 ~ 50 質量%となることが特に好ましい。前記酸化物粒子及び/又はハフニウムの含有量が前記下限未満となる場合には、放射線と相互作用の起きる確率が増加せず、シンチレータの検出効率が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には、放射線エネルギーの大半が酸化物粒子に付与されるためにシンチレータの発光量が大きく減少する傾向にある。

【0032】

本発明に係るマトリックスとしては、前記有機ポリマー及び前記有機蛍光化合物の他に、1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzene (POP OP) 等の波長変換剤等の添加剤を更に含有してもよい。これらの添加剤を前記マトリックス中に含有せしめる場合、その含有量としては、マトリックス全体に対して1.0 質量%以下であることが好ましい。

10

【0033】

さらに、本発明のシンチレータとしては、前記マトリックス中に、本発明の効果を阻害しない範囲内において、ハフニウムを含有しない他の粒子を更に含有してもよい。このような粒子としては、例えば、セリウムをドープした $YAlO_3$ や前記 BaF_2 等のシンチレーション材料として公知の結晶粒子等が挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの他の粒子を含有せしめる場合、その含有量としては、前記酸化物粒子100質量部に対して50質量部以下であることが好ましい。

20

【0034】

本発明のシンチレータの製造方法としては、ゾル-ゲル法が挙げられ、例えば、ハフニウムを含有する第1の化合物及び前記ハフニウムと酸化物粒子を形成する第2の化合物を前記有機ポリマー及び前記有機蛍光化合物を溶解させた溶媒中に添加し、酸性触媒の存在下において加温しながら混合して溶媒を除去しつつ酸化物粒子を形成させることにより、前記有機ポリマー及び前記有機蛍光化合物を含有するマトリックス中にハフニウムを含有する前記酸化物粒子が分散されたシンチレータを得る方法が挙げられる。

【0035】

前記第1の化合物としては、ハフニウムの塩、例えば、ハフニウムのオキシ塩化物、塩化物、アルコキシドが挙げられ、これらは水和物であっても無水物であってもよく、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、常温、大気中における反応により酸化物粒子を形成せしめることが可能であり、前記式(1)で表わされる酸化物をより確実に得られる傾向にあるという観点から、ハフニウムのオキシ塩化物が好ましい。

30

【0036】

前記第2の化合物としては、ケイ酸塩が挙げられ、例えば、フェニルトリメトキシシラン(PhTMOs)、テトラメトキシシラン、オルトケイ酸テトラエチル、オルトケイ酸テトラプロピル、オルトケイ酸テトラブチルが挙げられ、これらのうちの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、マトリックス中により均一に分散されるため酸化物粒子の粒子径制御が容易となる傾向にあり、前記式(1)で表わされる酸化物をより確実に得られる傾向にあるという観点から、PhTMOsが好ましい。

40

【0037】

前記溶媒としては、前記有機ポリマー及び前記有機蛍光化合物を溶解させることができ、かつ、加熱により除去されることが可能なものであればよく、特に制限されず、例えば、テトラヒドロフラン、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン及びこれらの混合溶媒が挙げられ、これらの中でも、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミドが好ましい。さらに、このような溶媒の使用量としては、特に制限されないが、溶媒100質量部に対して前記有機ポリマー及び前記有機蛍光化合物の合計量が3 ~ 30質量部となる量である

50

ことが好ましい。また、前記酸性触媒としては、特に制限されず、例えば、塩酸、硫酸等が挙げられる。

【0038】

前記加温条件としては、 $0.3 \sim 5.0$ / 時間で $60 \sim 120$ (より好ましくは $70 \sim 100$) まで昇温した後に $50 \sim 480$ 時間維持することが好ましい。前記昇温速度が前記下限未満である場合には酸化物が粗大粒として析出する傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には、急速に反応が進行することにより、得られるシンチレータにクラックが生じる傾向にある。また、前記温度が前記下限未満である場合には溶媒が十分に蒸発しない傾向にあり、他方、前記上限を超える場合には、有機蛍光化合物が熱により劣化されて得られるシンチレータの発光量が減少する傾向にある。さらに、本発明の製造方法において、前記温度を維持する時間としては、前記温度に依存するため一概にはいえないが、 $50 \sim 480$ 時間であることがより好ましい。このようにして得られたシンチレータを室温 ($20 \sim 25$ 、以下同じ) まで冷却することにより、透明な固体状の本発明のシンチレータを得ることができる。

10

【0039】

本発明のシンチレータにおいては、発光の減衰時間が短いために高度の時間分解能及び計数率が達成される。このような減衰時間としては、 10 ns 以下であることが好ましく、 5.0 ns 以下であることがより好ましい。減衰時間が前記上限を超えると、時間分解能及び計数率が低下する傾向にある。なお、本発明において、前記減衰時間は、厚さ 0.6 mm のシンチレータの直径 0.8 mm の円の範囲内に 62.4 ns 間隔で 67.4 keV のパルス X 線を照射し、時間相関単一光子計数法により、光電子増倍管 (商品名: R-7400P-06、製造社: HAMAMATSU) を用いて検出された光子数 (count) 及び光子の検出時刻と X 線の入射時刻との差 (t) から得られるシンチレーション時間プロファイル (蛍光の減衰の様子) において、蛍光強度がピーク値の $1/e$ (e は自然対数の底) となった時の時間を指す。

20

【0040】

さらに、本発明においては、減衰時間が 30 ns 以上の長寿命成分の割合が十分に少ないことが好ましく、具体的には、全発光量に対して 10% 以下であることが好ましく、 5% 以下であることがより好ましい。

【0041】

また、本発明のシンチレータにおいては、前述のように入射放射線との相互作用の確率が高くなることに加えて、発光量が十分に多いことによっても高度の検出効率達成される。このような発光量としては、X 線及び γ 線等の入射した放射線のエネルギー当たりの発光量が $2,000$ 光子 / MeV 以上であることが好ましく、 $4,000$ 光子 / MeV 以上であることがより好ましい。発光量が前記下限未満であると、ノイズとの弁別が困難となり、検出器に検出イベントとして認識されない可能性が高まる傾向にある。なお、本発明において、前記発光量は、厚さ 0.6 mm のシンチレータの直径 0.8 mm の円の範囲内に 67.4 keV の X 線を照射した際のシンチレーション (光子) を光電子増倍管 (商品名: R-7400P-06、製造社: HAMAMATSU) により検出し、電荷感応型前置増幅器 (商品名: 2005、製造社: Canberra) により増幅して得られた検出信号波高スペクトルのピーク位置のチャンネル数を、発光量が既知であるシンチレータ (例えば、「NE-142」、Nuclear Enterprise 社製) において得られた検出信号波高スペクトルのピーク位置のチャンネル数と比較することにより求めることができる。

30

40

【0042】

さらに、本発明のシンチレータは前記マトリックス中にナノメートルオーダーの前記酸化物粒子が分散された組成であるため、従来の無機シンチレータであるセリウムをドープした YAlO_3 (Ce: YAP) や BaF_2 等に比べて加工が容易であり、大面積、大体積のシンチレータを得ることが可能である。

【0043】

50

このような本発明のシンチレータは放射光施設におけるX線回折・散乱測定、核共鳴散乱測定等に用いることができ、例えば、本発明のシンチレータとシンチレータから発せられる光を受光する光電子増倍管とを備える放射線検出装置に好適に用いることができる。

【実施例】

【0044】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例における各測定及び評価はそれぞれ以下の方法により行った。

【0045】

<酸化物粒子の平均粒子径測定、組成分析>

各実施例及び比較例で得られたシンチレータの表面をイオントリミングし、透過型電子顕微鏡（TEM、商品名：HF-2000、製造社：HITACHI）を用いて観察し、任意の100個以上の酸化物粒子の直径を測定してその平均値を求め、平均粒子径とした。なお、前記直径は、各粒子の断面の最大直径とし、粒子の断面が円形ではない場合には、その断面の最大の外接円を直径とした。また、前記透過型電子顕微鏡を用いた観測において、酸化物粒子のエネルギー分散型X線（EDX）分析を行い、得られたEDXスペクトルから酸化物粒子の組成を確認した。

【0046】

<シンチレータの評価>

吸収スペクトル、励起スペクトル測定

各実施例及び比較例において得られたシンチレータについて、吸光光度計（商品名：U3500、製造社：HITACHI）を用いて200～500nmの吸光度を測定し、蛍光分光光度計（商品名：F-4500、製造社：HITACHI）を用いて励起波長305nm又は372nmにおける励起スペクトルを測定した。

【0047】

発光量測定

各実施例において得られたシンチレータの直径0.8mmの円の範囲内に67.4keVのX線を照射した際のシンチレーション（光子）を光電子増倍管（商品名：R-7400P-06、製造社：HAMAMATSU）により検出し、電荷感应型前置増幅器（商品名：2005、製造社：Canberra）により増幅して得られた検出信号波高スペクトルから、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。

【0048】

また、比較例2において得られたシンチレータを基準シンチレータとして上記と同様の分析を行ってピークチャンネル数（基準ピークチャンネル数）を求め、前記基準ピークチャンネル数に対する各ピークチャンネル数の割合を求めることにより入射X線のエネルギー当たりの発光量（光子/MeV）を求めた。

【0049】

減衰時間測定

各実施例及び比較例において得られたシンチレータの直径0.8mmの円の範囲内に624ns間隔で67.4keVのパルスX線を照射し、時間相関単一光子計数法により、光電子増倍管（商品名：R-7400P-06、製造社：HAMAMATSU）を用いて検出された光子数（count）及び光子の検出時刻とX線の入射時刻との差（ t ）から、シンチレーション時間プロファイルを得て、蛍光強度がピーク値の $1/e$ （ e ：自然対数の底）となった時の時間を減衰時間（ns）とした。

【0050】

（実施例1）

まず、ポリスチレン（アルドリッチ社製、以下、PSという）2質量部及び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（以下、b-PBDという）0.08質量部をテトラヒドロフラン15質量部に溶解さ

10

20

30

40

50

せ、次いで、メタノール 5 質量部、ハフニウムオキシ塩化物・8水和物 ($\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、ステムケミカルズ社製、純度 98%以上) 0.5 質量部及びフェニルトリメトキシシラン (PhTMOs) 2 質量部を加えた。これに 0.1 M 塩酸を 0.04 質量部添加した後、攪拌しながら室温から 1 / 時間の速度で 80 まで昇温し、80 において 1 週間静置して溶媒を除去し、室温まで冷却した後、得られた固体を直径 25 mm、厚さ 0.6 mm の大きさの円盤状に切断してシンチレータを得た。

【0051】

得られたシンチレータの外観写真を図 1 に示す。図 1 に示した結果から明らかなように、本発明のシンチレータは十分に透明な固体状であった。また、得られたシンチレータの透過型電子顕微鏡写真を図 2 に示し、EDX スペクトルを図 3 に示す。図 2 に示した結果から明らかなように、得られたシンチレータにおいては、マトリックス中に粒子が分散されていることが確認された。さらに、得られたシンチレータにおける酸化物粒子の含有量は 12 質量%であり、ハフニウムの含有量は 10 質量%であった。

10

【0052】

次いで、平均粒子径測定を実施したところ、各粒子の粒子径は 30 ~ 300 nm の範囲内にあり、平均粒子径は 150 nm であった。また、EDX スペクトルより、観察された粒子は次式： $\text{Hf}_{0.89}\text{Si}_{0.11}\text{O}_2$ で表わされるアモルファス構造の酸化物からなる粒子であることが確認された。

【0053】

(比較例 1)

ハフニウムオキシ塩化物・8水和物を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、透明な固体状のサンプルを得た。これを直径 25 mm、厚さ 0.6 mm の円盤状に切断してシンチレータとして評価を行った。

20

【0054】

(比較例 2)

発光量が既知であるプラスチックシンチレータ (商品名：NE142、製造社：Nuclear Enterprise、発光量：5,300 光子 / MeV) を 5 mm 角、厚さ 2.0 mm に切断して評価を行い、また、発光量測定の基準シンチレータとして用いた。

【0055】

実施例 1 及び比較例 1 で得られた吸収スペクトルを示すグラフを図 4 に、励起スペクトルを示すグラフを図 5 にそれぞれ示す。図 5 において、実施例 1 の発光波長は 414 nm であり、励起波長は 372 nm とした。また、比較例 1 の発光波長は 368 nm であり、励起波長は 305 nm とした。図 4 ~ 5 に示した結果から明らかなように、本発明のシンチレータにおいては、比較例 1 に比べて吸収スペクトルの吸収端が長波長側にシフトし、励起スペクトルも長波長側にシフトしたことが確認され、酸化物粒子が分散されて含有されていることの影響が確認された。

30

【0056】

また、実施例 1 及び比較例 2 で得られたシンチレータの検出信号波高スペクトルを示すグラフを図 6 に示し、シンチレーション時間プロファイルを示すグラフを図 7 にそれぞれ示す。さらに、実施例 1 及び比較例 2 で得られたシンチレータの発光量及び減衰時間を表 1 に示す。なお、実施例 1 において得られたシンチレータにおけるチャンネル数は基準ピークチャンネル数 (比較例 2) の 123% であった。

40

【0057】

【表 1】

	発光量(光子/MeV)	減衰時間(ns)
実施例1	6,500	2.5
比較例2	5,300	2.1

【 0 0 5 8 】

10

図 6 及び表 1 に示した結果から明らかなように、本発明のシンチレータの発光量は従来のプラスチックシンチレータ（比較例 2）に比べて 1.2 倍以上であり、高度の検出効率が達成されることが確認された。また、図 7 及び表 1 に示した結果から明らかなように、本発明のシンチレータの減衰時間は従来のプラスチックシンチレータ（比較例 2）とほぼ同程度であり、減衰時間が 30 ns 以上の長寿命成分の割合も十分に少なく、高度の時間分解能及び計数率を達成することが可能であることが確認された。

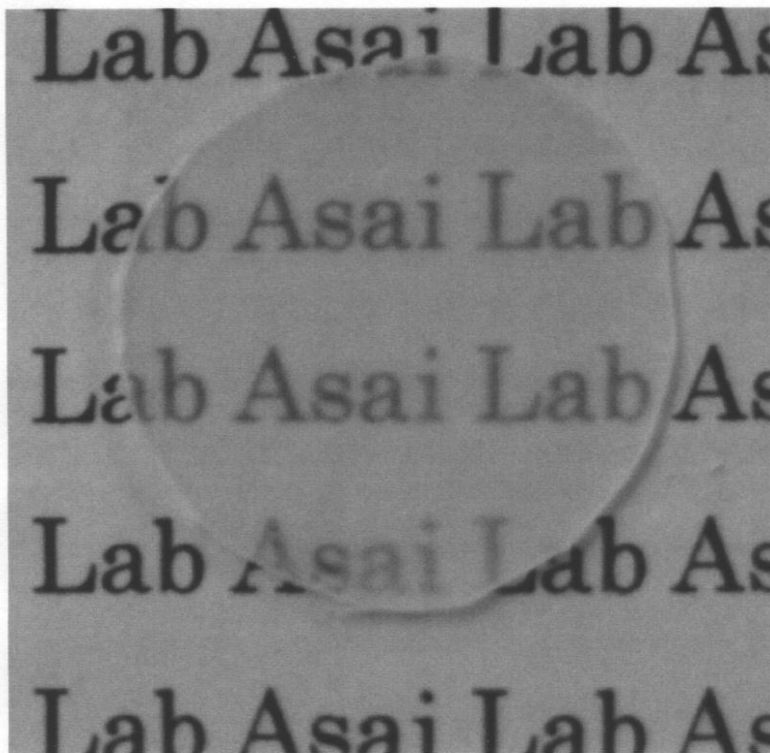
【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 9 】

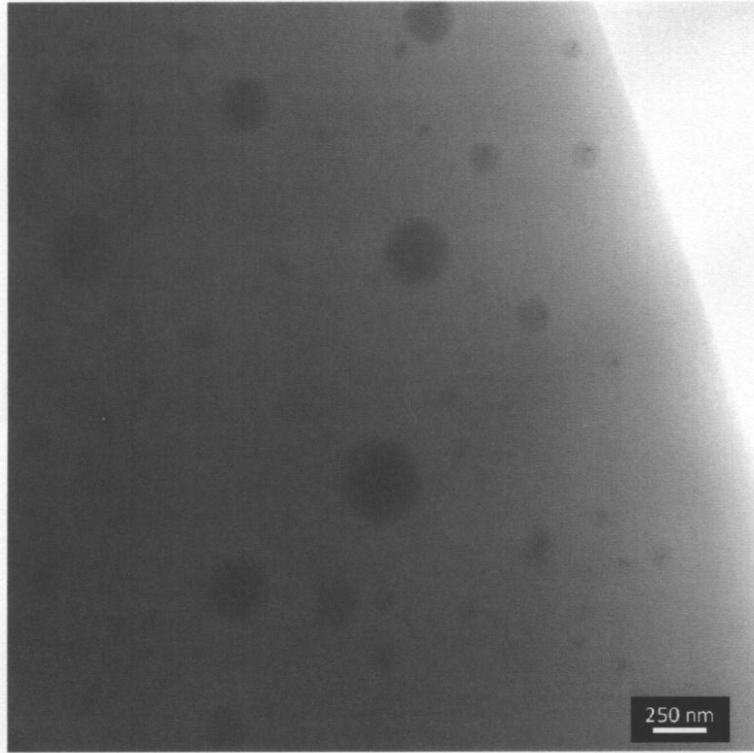
以上説明したように、本発明によれば、高度の時間分解能、計数率、及び検出効率を達成することが可能なシンチレータを提供することが可能となる。従って、本発明のシンチレータは、従来プラスチックシンチレータを用いていた用途においてはより高度の検出効率を達成することができ、また、従来無機シンチレータを用いていた用途においては約 10 倍程度の高計数率であっても動作可能な検出器を提供することが可能となる。

20

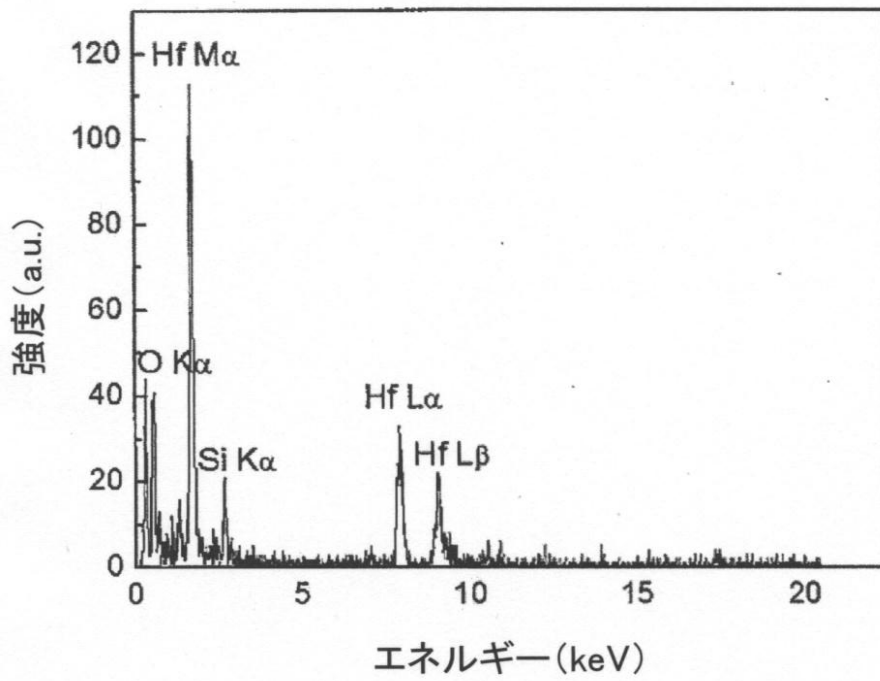
【図 1】



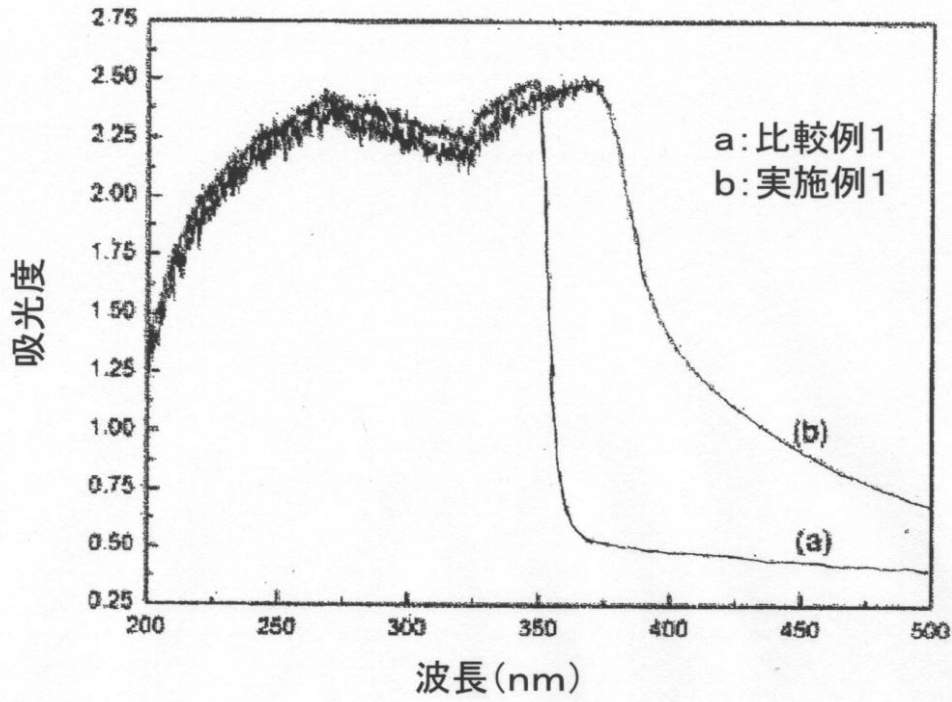
【 図 2 】



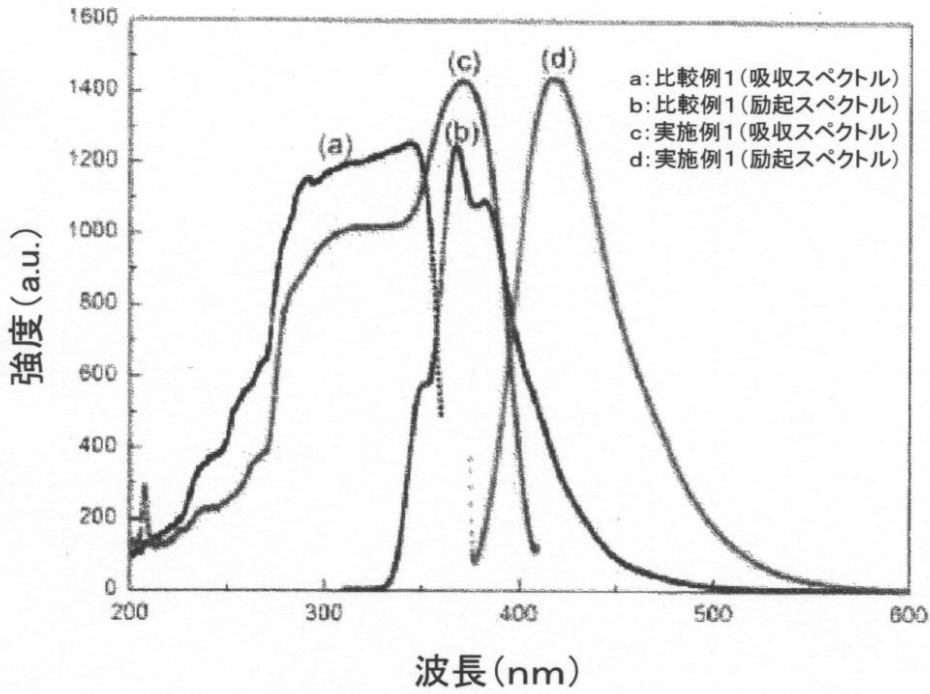
【 図 3 】



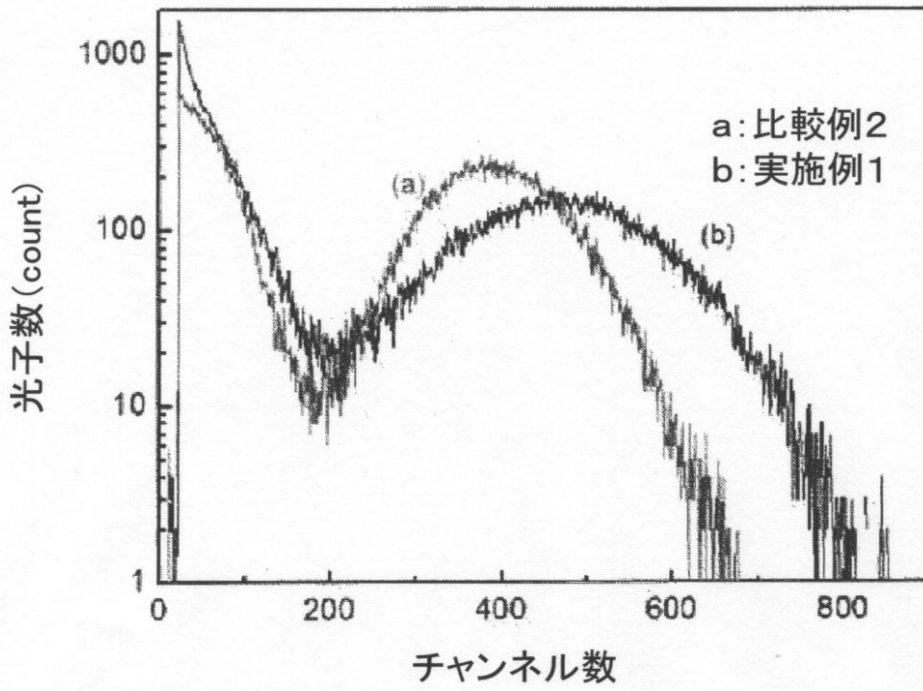
【 図 4 】



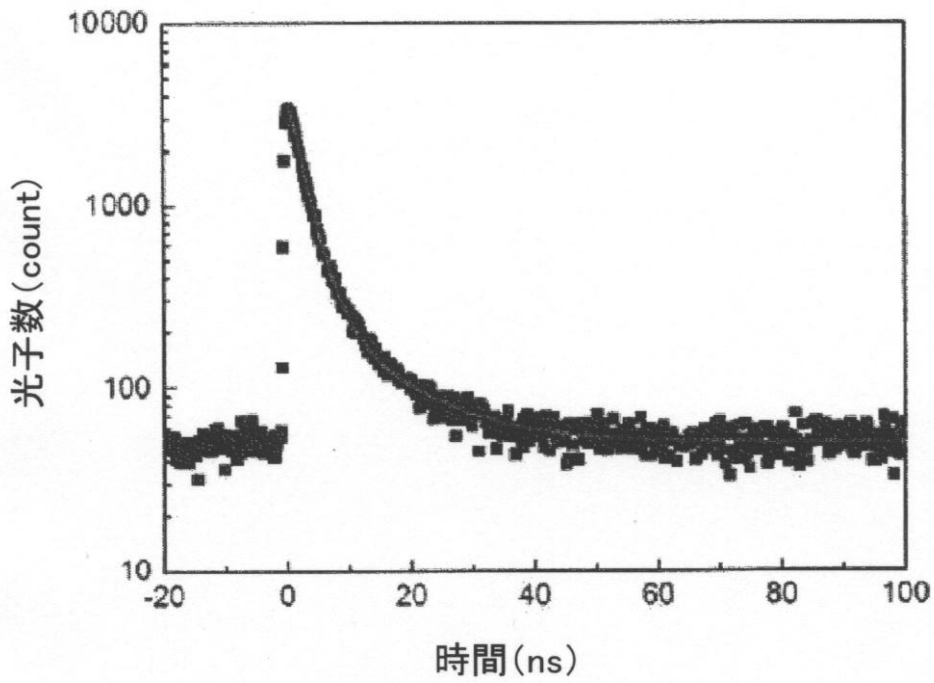
【 図 5 】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (74)代理人 110001047
特許業務法人セントクレスト国際特許事務所
- (72)発明者 浅井 圭介
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 孫 彦
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 越水 正典
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 伊藤 理恵
茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 独立行政法人日本原子力研究開発機構内
- (72)発明者 岸本 俊二
茨城県つくば市大穂1番地1 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構内
- (72)発明者 錦戸 文彦
千葉県千葉市稲毛区穴川4丁目9番1号 独立行政法人放射線医学総合研究所内
- Fターム(参考) 2G088 GG10 GG11 GG18 JJ37 KK16
2G188 CC09 CC10 CC21 DD41 EE17
4G073 BA02 BA22 BA63 BA75 BA81 BB03 BB06 BB13 BB29 BB57
BB71 BD03 BD16 BD21 BD26 CD01 FC13 FC18 GA01 GA11
GB02 GB03 GB10 UB14
4H001 CA02 XA08 XA14 XA72