

高エネルギーX線応答重元素充填 プラスチックシンチレータの開発

計測システム研究会20221118@J-PARC
東京インキ株式会社 戸田 明宏

緒言

- ・ シンチレータ材料の現状と課題
- ・ 重元素充填プラスチックシンチレータ(PLS)の開発経緯

合成・評価

- ・ 酸化ビスマス (Bi_2O_3) ナノ粒子の合成と評価
- ・ Bi_2O_3 ナノ粒子充填PLS (Bi-PLS) の合成と評価

放射光X線測定

- ・ エネルギースペクトル (検出効率と発光量の算出)
- ・ 時間スペクトル (時間分解能の算出)

応用・用途展開

緒言：シンチレータ材料の現状と課題

代表的なシンチレータ材料の物性

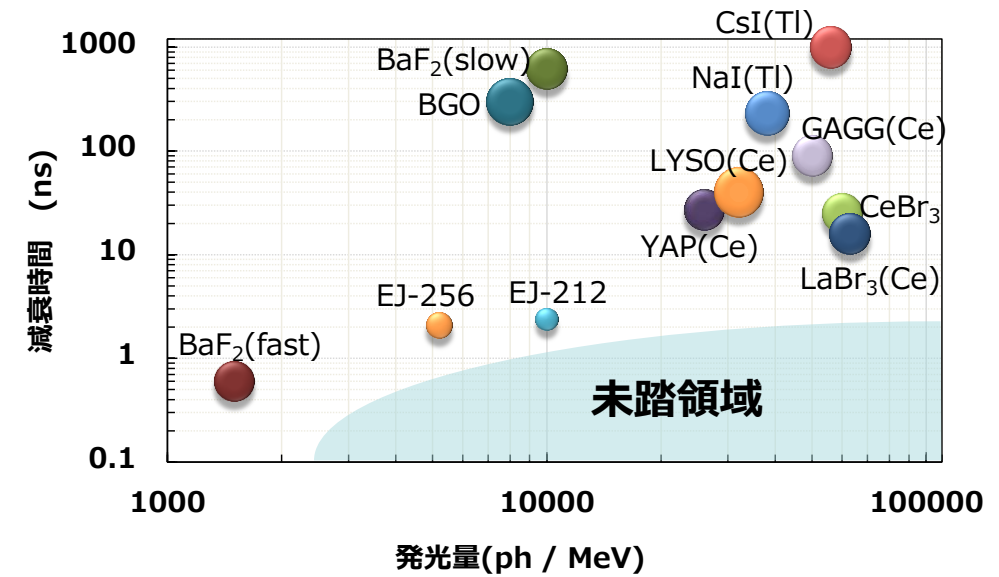
	比重 (g/cm ³)	ピーク発光波長 (nm)	減衰時間 (ns)	発光量 (ph/MeV)	潮解性	検出できる 主な放射線	シンチレータ 材質
NaI (Tl)	3.67	415	230	38000	あり	X(γ)線	無機
CsI (Tl)	4.51	565	1000	56000	わずかにあり	X(γ)線	無機
YAP (Ce)	5.37	370	25	26000	なし	X(γ)線	無機
GAGG (Ce)	6.63	520	30~90	50000	なし	X(γ)線	無機
プラスチックシンチレータ (EJ-212)	1.03	423	2.4	10000	なし	β線	有機
鉛5wt% 含有プラスチックシンチレータ (EJ-256)	1.08	425	2.1	5200	なし	β線、X(γ)線	有機+鉛

望ましいシンチレータ

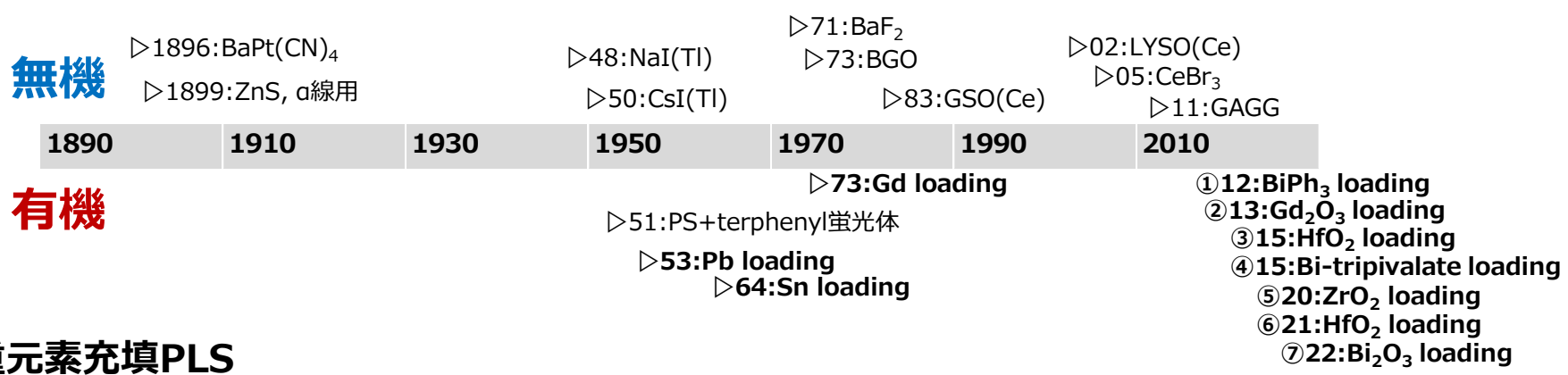
- 比重が大きい→X線やγ線に対する検出効率が高い
- 発光量が高い→エネルギー分解能が高い
- 減衰時間が短い→高計数率測定が可能

高エネルギーのX線 (E>30keV) やγ線に対して、検出効率、発光量、高速応答性のすべてに優れるシンチレータの開発が遅れている。

アプローチ：減衰時間の短いプラスチックシンチレータ (PLS) に比重の大きな重元素を充填する。



重元素充填プラスチックシンチレータ(PLS)の開発経緯



重元素充填PLS

1953年：鉛 充填 (EJ-256, BC-452)
 1964年：すず充填 (NE-140, 廃番)
 ~数十年の停滞~
 →2000年代以降、加速器の進歩などにより再び研究活発化

③

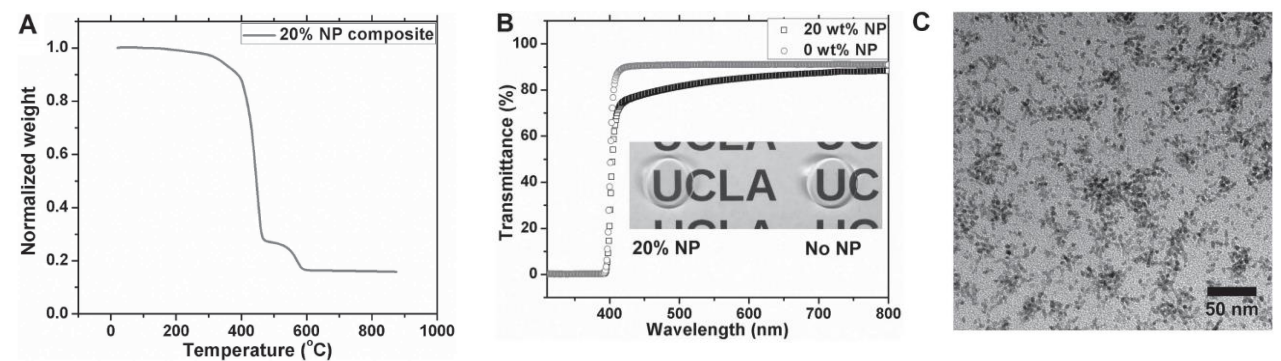


Figure 3. A) TGA curve of a 20% NP/PVT/PBD/POPOP composite monolith; B) UV-vis transmittance curves and pictures of 2 mm thick NP-free and 20% NP/PVT/PBD/POPOP composite monoliths; and C) TEM image of a FIB-etched thin film of 20% NP composite.

④

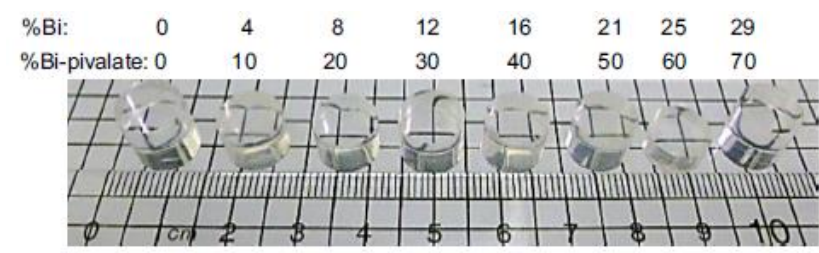
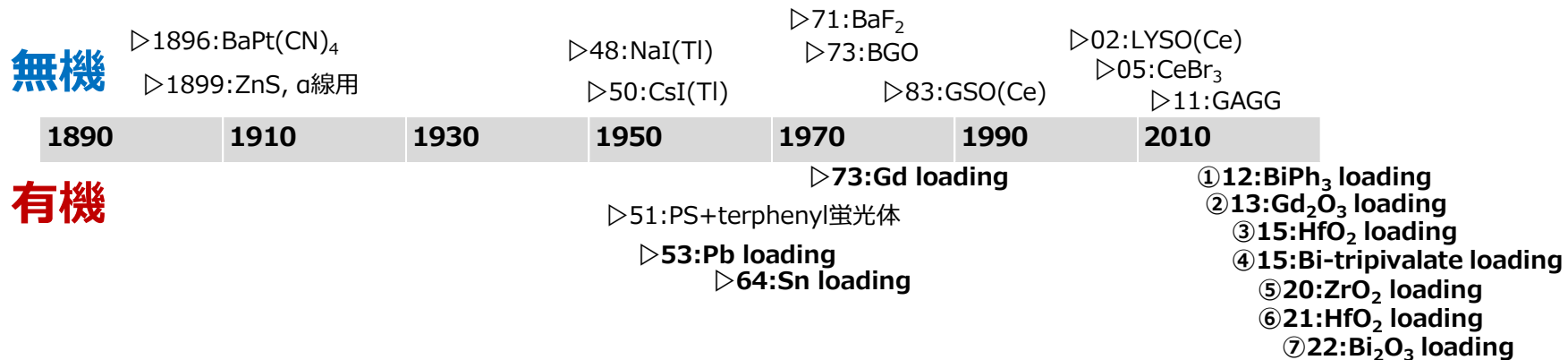


Fig. 2. Series of PVT-based samples showing excellent transparency as bismuth tripivalate is added. Loadings of 29 wt% bismuth metal can be obtained without degrading transparency, due to the high solubility of bismuth tripivalate in the organic matrix.

重元素充填プラスチックシンチレータ(PLS)の開発経緯



2017年：β線測定用プラスチックシンチレータ（ルミネード）製品化
放射線計測分野への参入

2018年：KEK岸本俊二 教授（現：特別教授）と重元素充填PLS開発の共同研究を開始

2021年～：科研費 基盤(B)「重元素ナノ粒子添加ピコ秒シンチレータによる放射光X線時間分解イメージング」 に協力中

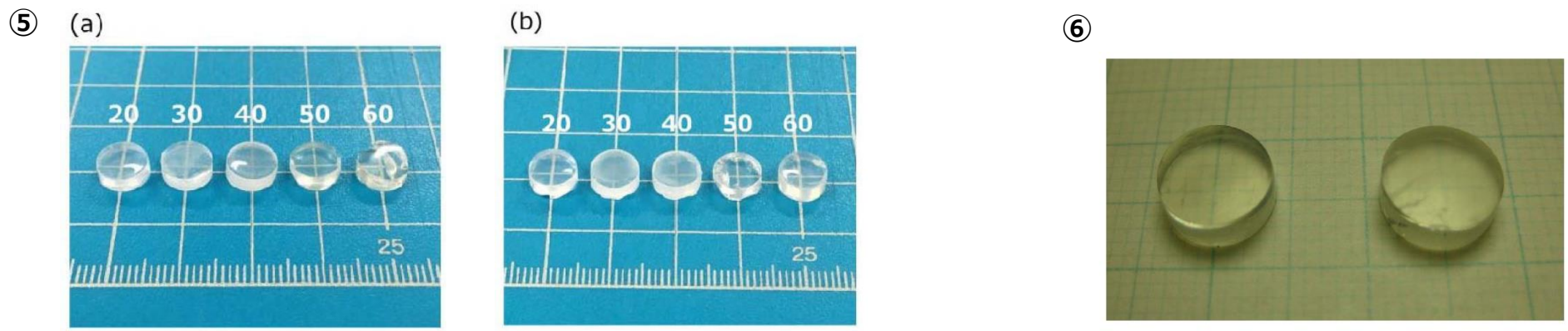


Fig. 1. Photographs of ZrO₂ 20–60-wt% (a) PS-PLSs and (b) PVT-PLSs.

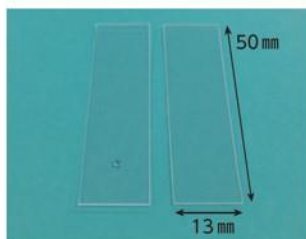
Fig. 1. Photograph of 40 wt% (left) and 60 wt% (right) Hf-PLSs, approximately 8 mm in diameter and 3 mm in thickness.

放射線 (β線) 測定用プラスチックシンチレータ

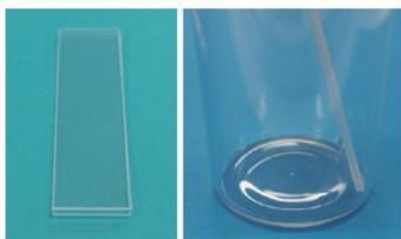
使用方法/シートタイプ

1 シートを必要な大きさにカットし、同サイズを2枚用意します。(カッターにて数回切れ目を入れると、手で簡単に折れます)

2 カットしたシート上 (1枚) に試料を滴下し、乾燥させます。



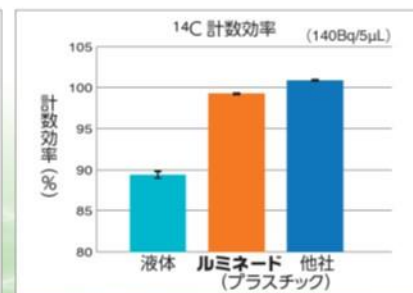
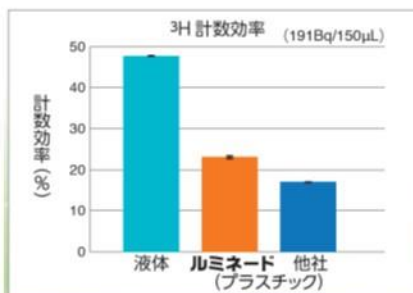
3 残りのもう1枚を重ねて、液体と同じバイアルに入れて、測定機へセットし測定します。



※感度を求める場合は、複数枚に滴下し、重ね合わせて測定することも可能です。



シンチレータ検出感度 測定結果例



検出エネルギーの最も低い 3H の検出感度は低くなりますが、検出エネルギーの高くなる 14C 以降は影響ありません。
3H の測定では、表面親水化処理 (プラズマ処理) を行えば、液体 (LS) と同程度の検出感度が得られます。

【分類】放射線 (β線) 測定用プラスチックシンチレータ

【成分】ポリスチレン系樹脂

【用途】放射線測定 (β線)

【サイズ】シート: 150mm × 150mm × 0.5mm / ペレット: 約 3mm 径

【数量】シート: 5枚 / ペレット: 1kg

- 【取扱い上の注意】
- 本来の目的以外には使用しないで下さい。
 - 製品の特性上シート表面に細かいキズが入りやすいですが、測定に影響ありません。
 - シートはカッター等で測定用サイズにカットしてご使用下さい。
 - シートの厚みには多少の誤差 (±0.05mm) があります。
 - 保管する際は遮光保存をお願いします。
 - 幼児、子供の手の届かない所に保管して下さい。

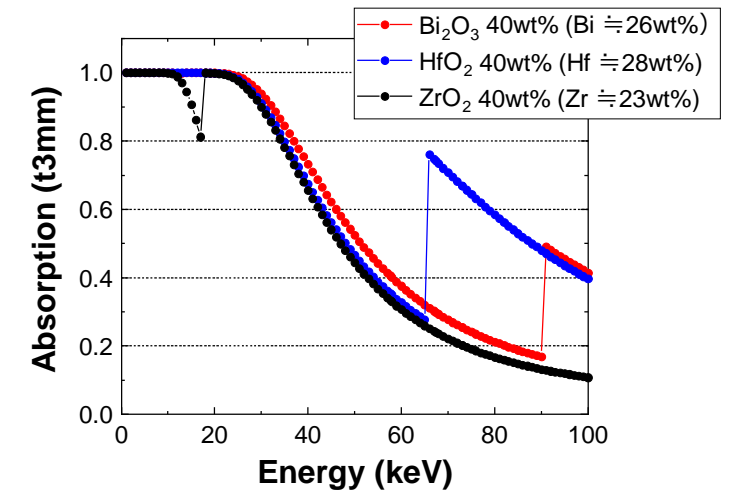
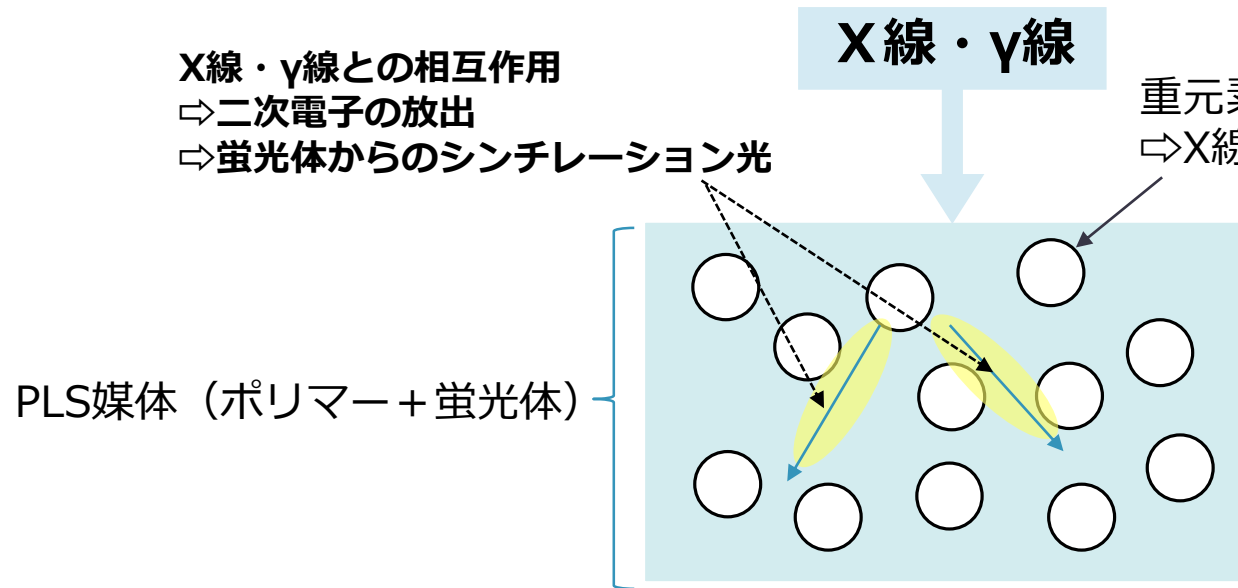
免責事項

- ・記載情報の正確性については万全を期しておりますが、特定用途に対する信頼性、適合性、安全性、合法性を保証するものではありません。
- ・当社は本製品の使用により得られる結果に関し、一切の法的責任を負いません。
- ・本製品の仕様は予告無しに変更する場合がありますので、ご了承下さい。

製造販売元 東京インキ株式会社 市場開発部
〒114-0002 東京都北区王子1丁目12番4号
TIC 王子ビル

- ・液体シンチレータカクテルの必要がありません。
- ・バイアルの再使用が可能です。
- ・不揮発性化合物に適しています。

重元素充填PLSのアプローチ

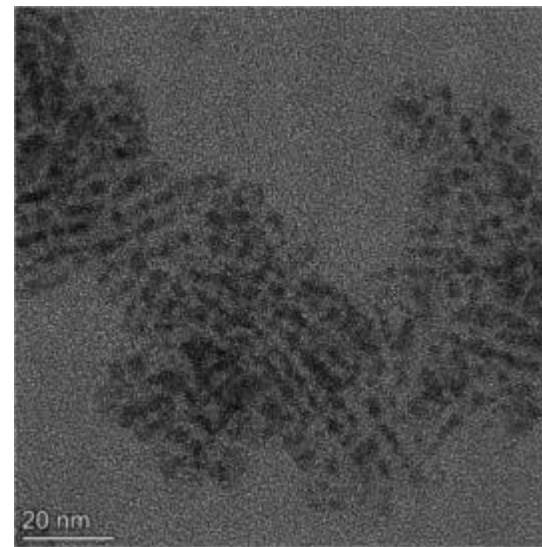
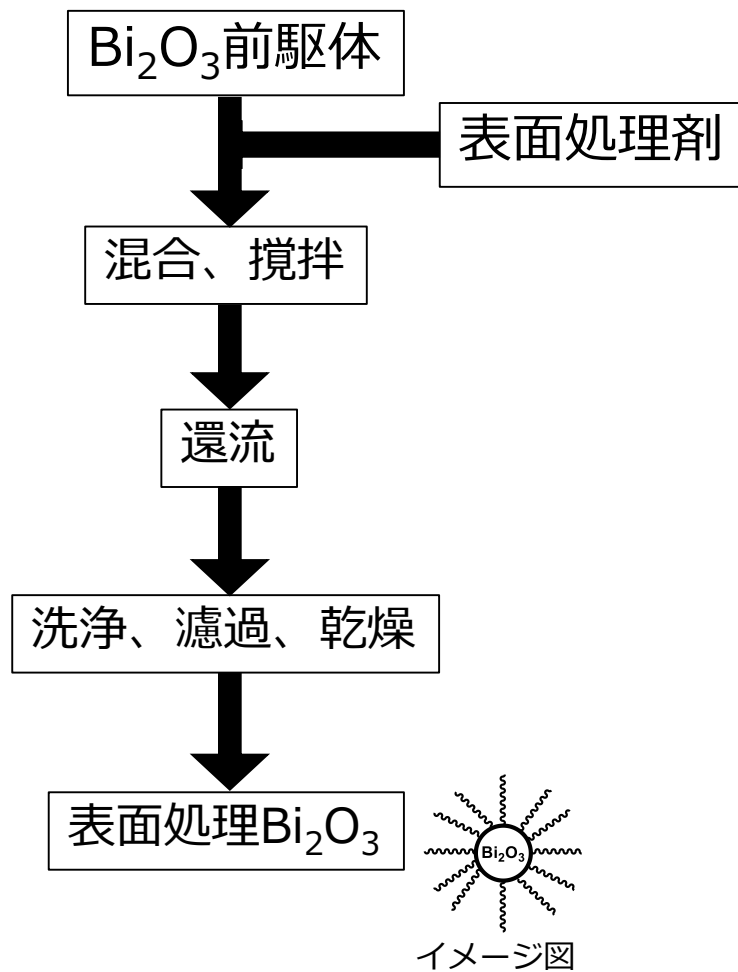


Path: 3mmの場合で光電吸収を計算

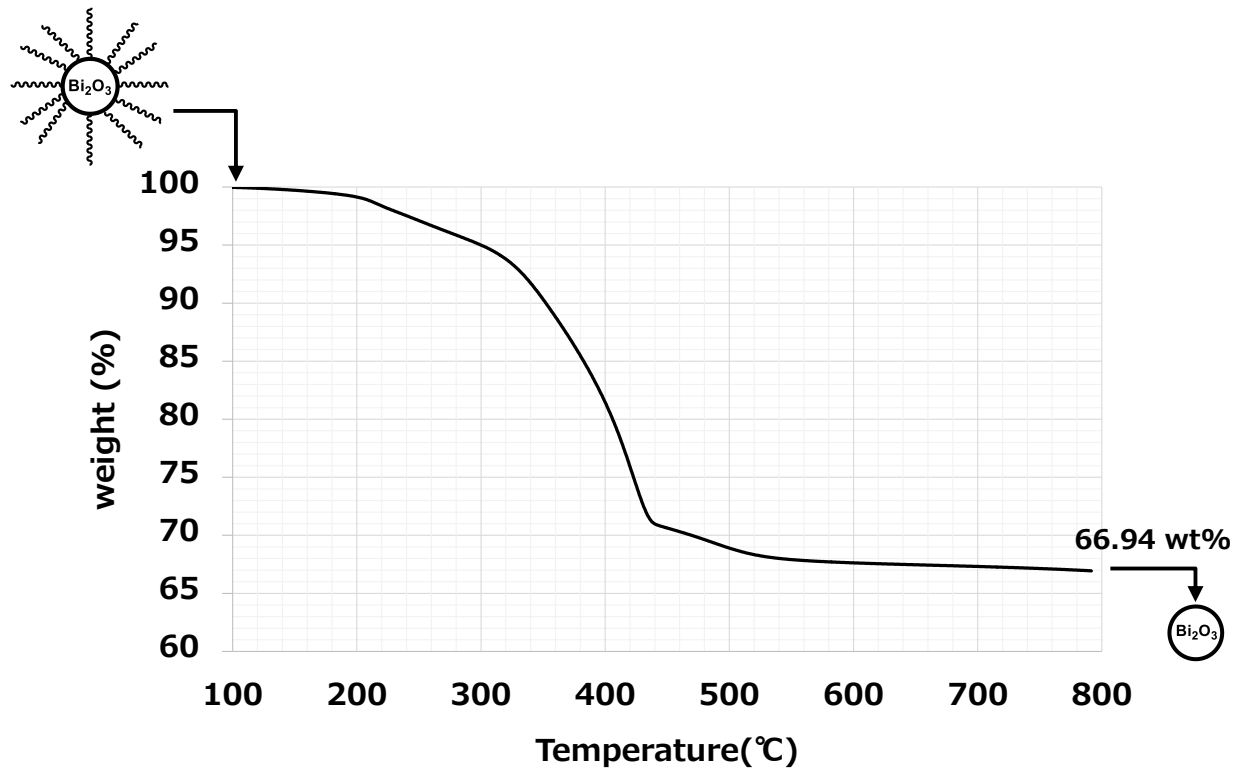
想定される用途：高速シンチレーション検出器（高計数率な測定が可能）
 医療応用（X線CT）、物性研究 etc…

充填してきた金属酸化物：酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)

元素	原子番号	K 吸収端 (keV)	金属酸化物	実効原子番号
Zr	40	17.996	ZrO_2	35.7
Hf	72	65.351	HfO_2	67.3
Bi	83	90.526	Bi_2O_3	79.3



表面処理Bi₂O₃TEM画像
TEM平均粒子径 = 3.7 ± 0.5 (nm)

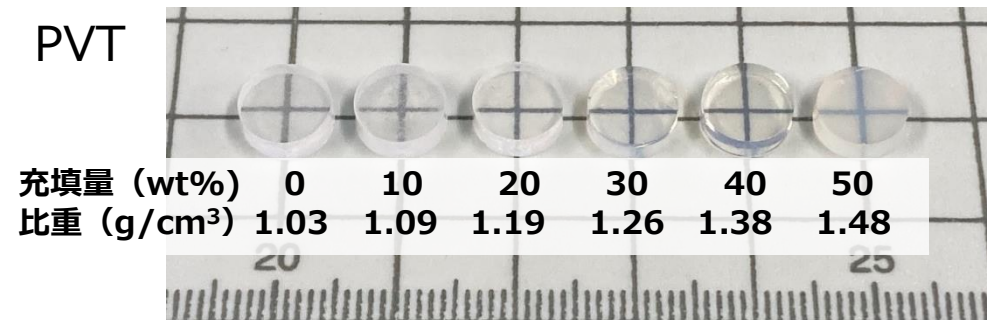
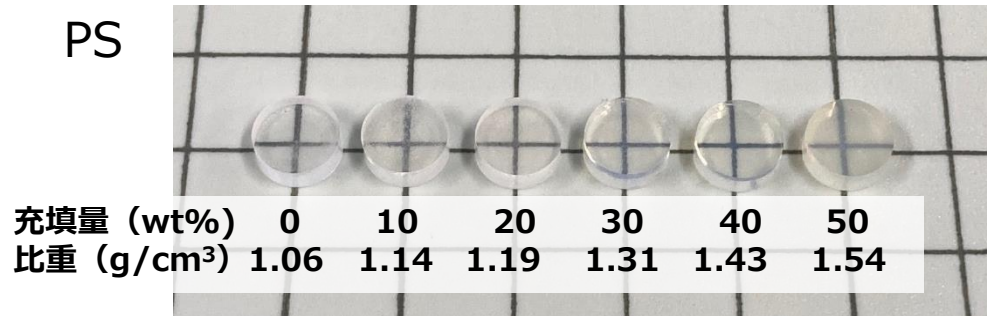
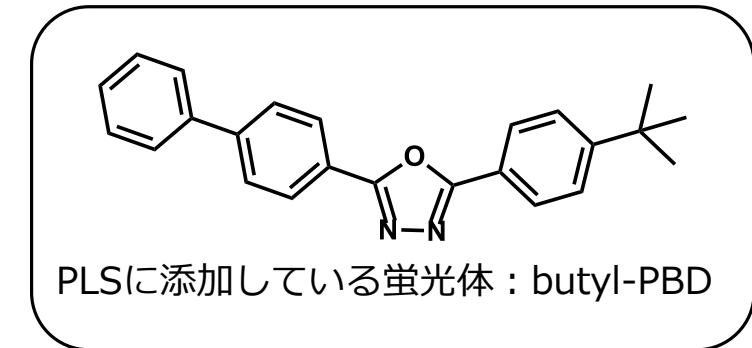
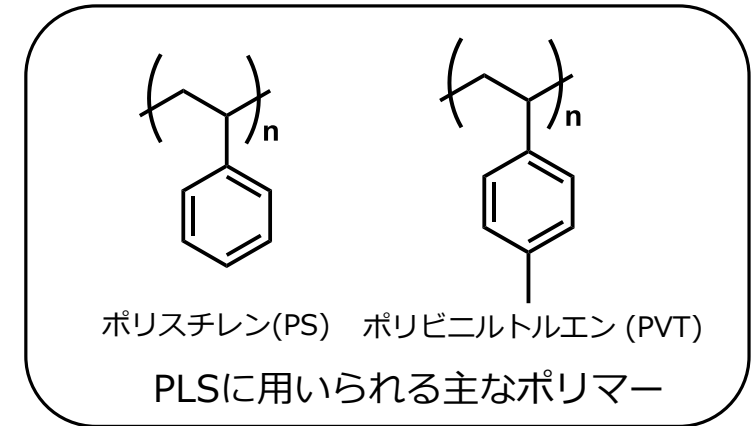


TGAによる合成した Bi_2O_3 ナノ粒子の有機物被覆分の算出

- ✎ TGA測定より、表面処理 Bi_2O_3 のうち、有機物被覆分が約33.06wt%、 Bi_2O_3 分が約66.94wt%と見積もられる。
- ✎ ビスマス実効成分 (wt%) = 不揮発分 × (Bi_2 分子量 / Bi_2O_3 分子量)
= 66.94 (wt%) × Bi_2 ; 417.96 (g/mol) / Bi_2O_3 ; 465.96 (g/mol) ≒ **60.04** (wt%)

Bi₂O₃充填プラスチックシンチレータ (Bi-PLS) の合成

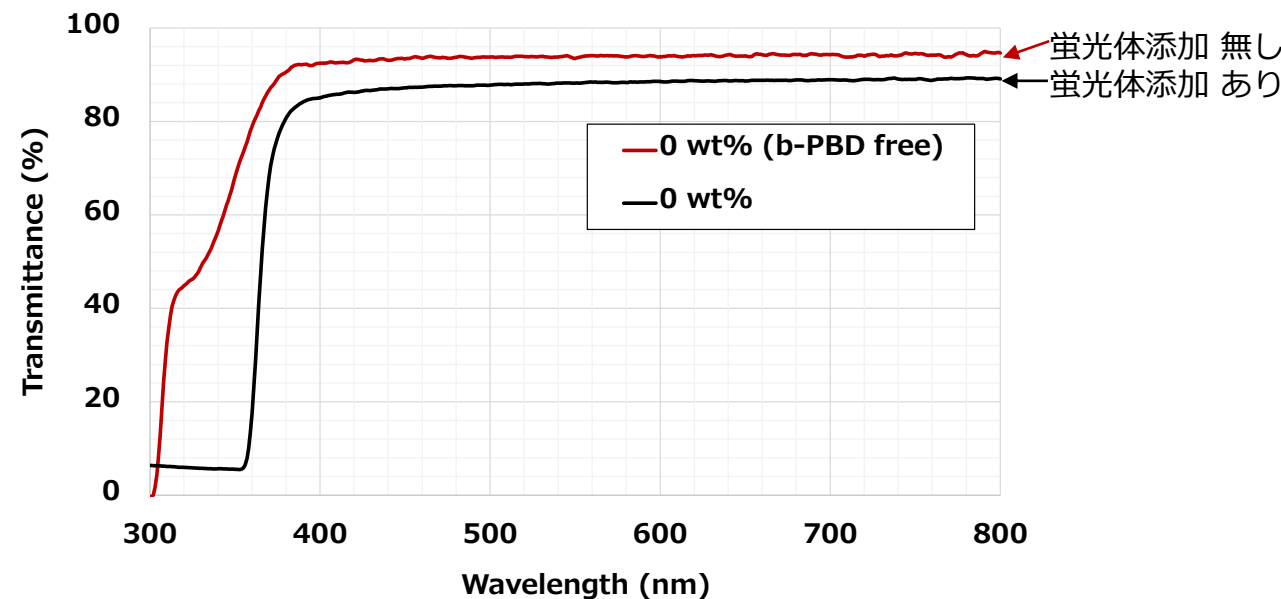
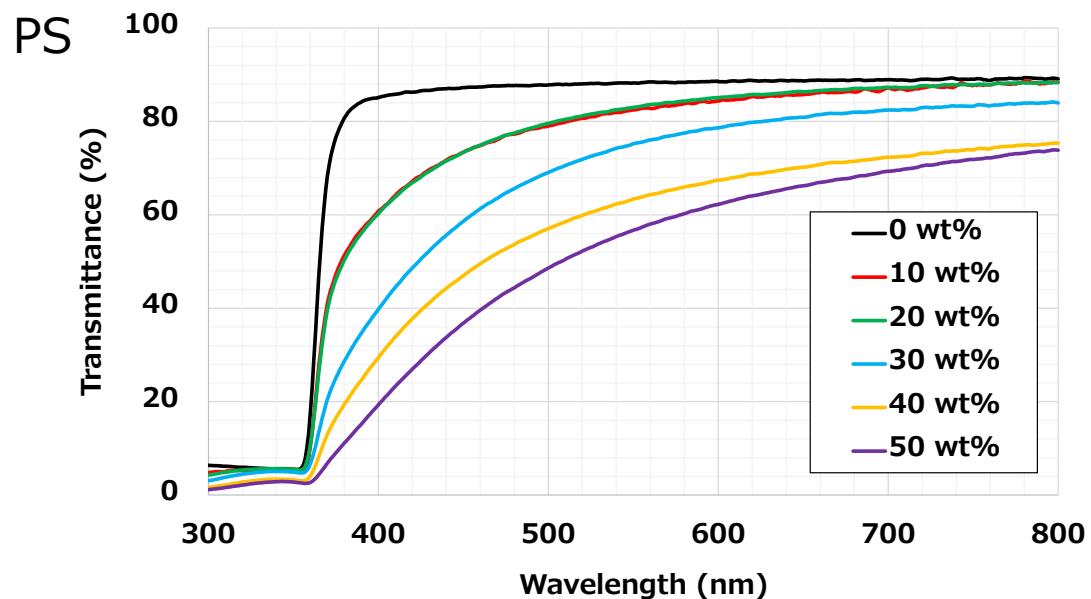
- ポリマー主成分：ポリスチレン(PS) or ポリビニルトルエン(PVT)
 蛍光体：butyl-PBD
 表面処理Bi₂O₃を0~50wt%添加
 →均一に混合、硬化
 → \varnothing 8mm, 3mm厚の円柱に成形、研磨
 →**高充填でも透明性を維持したPLSの作成が可能**



製品名	比重 (g/cm ³)
EJ-212	1.03
EJ-256 (鉛5wt% 含有)	1.08

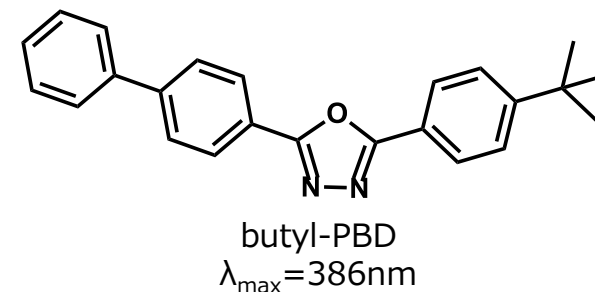
他社PLSの比重は1.08程度

透過スペクトル：Bi-PLSの透明性の評価

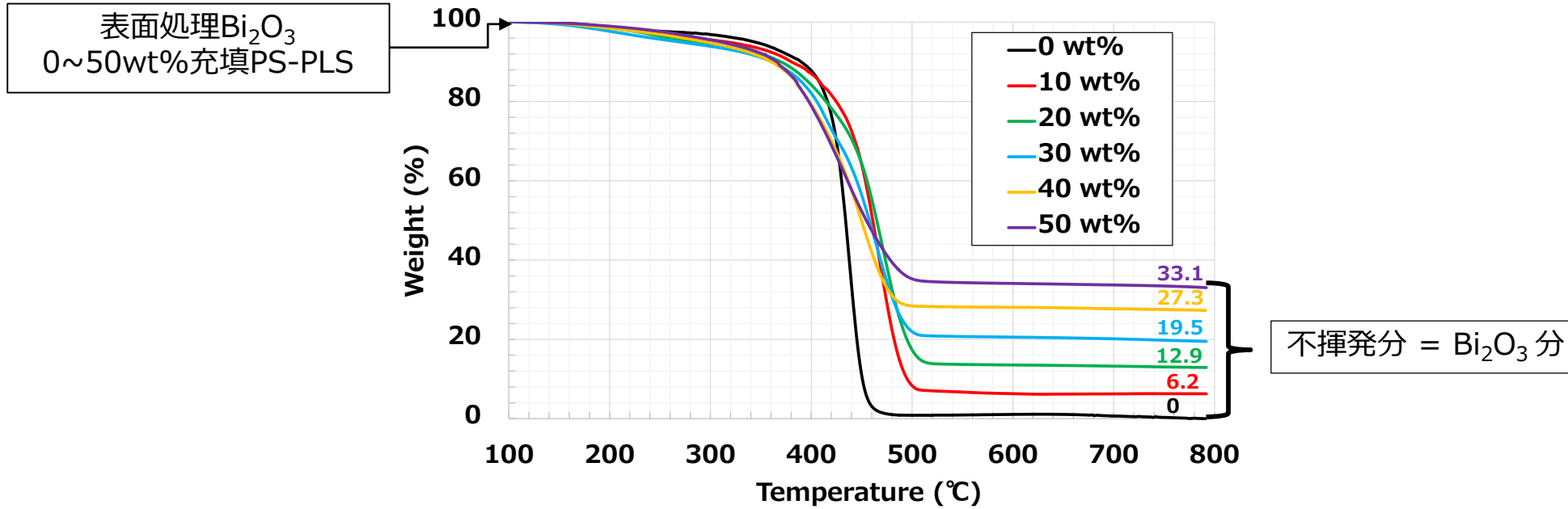


※380nm以下での透過率の急激な減少は螢光体の自己吸収が主要因

表面処理 Bi ₂ O ₃ 充填量 (wt%)	透過率平均 (% , 380-780nm)	
	PS	PVT
0	88.0	82.7
10	80.4	82.1
20	80.7	81.2
30	71.5	76.3
40	72.6	72.2
50	54.5	50.0

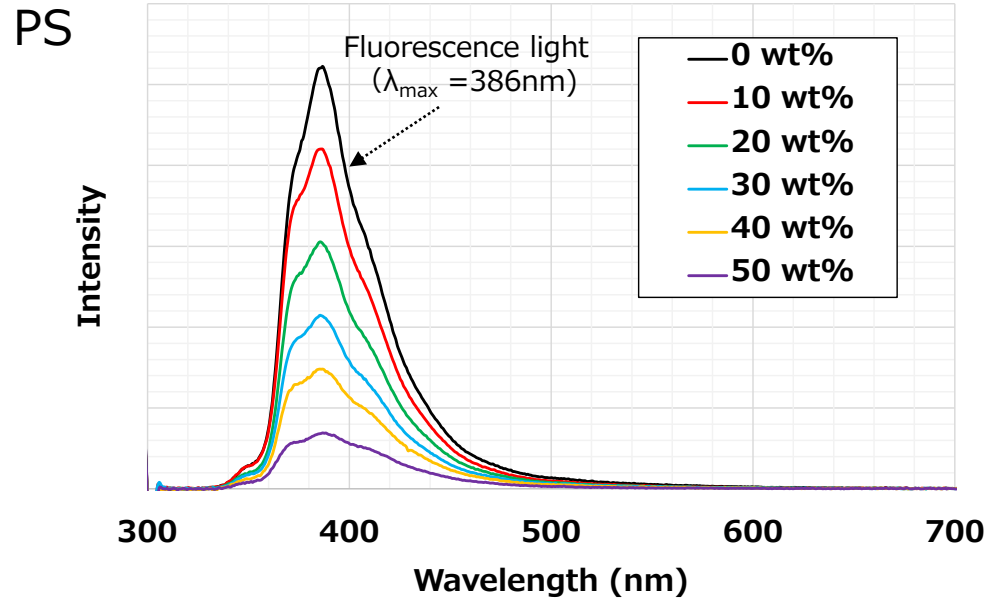


TGA : 各種Bi-PLS中のBi実効成分を算出

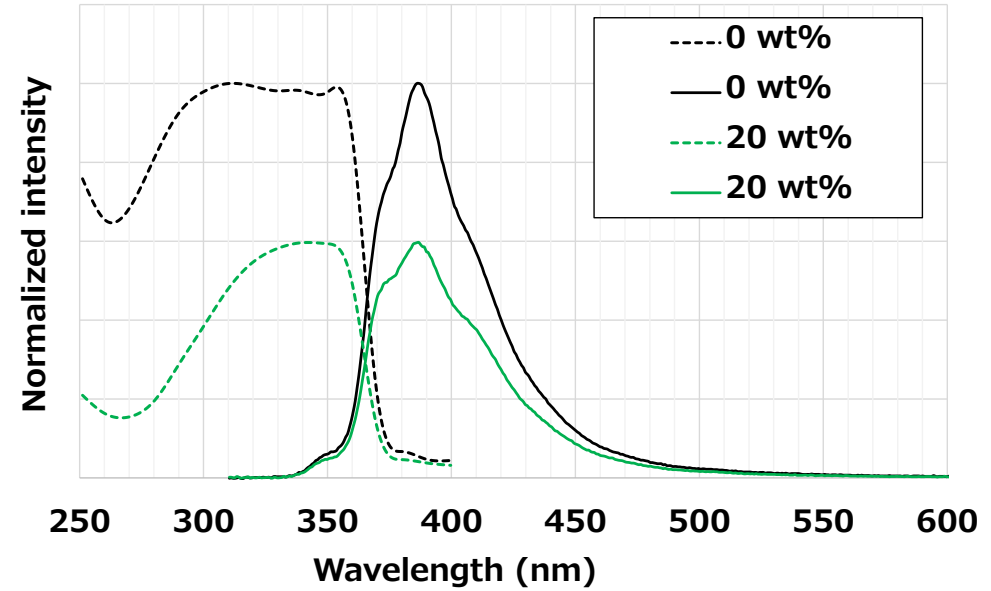


表面処理 Bi ₂ O ₃ 充填量 (wt%)	PS		PVT	
	PLS中のBi ₂ O ₃	PLS中のBi	PLS中のBi ₂ O ₃	PLS中のBi
0	0.0	0.0	0.0	0.0
10	6.2	5.5	7.0	6.3
20	12.9	11.6	12.6	11.3
30	19.5	17.5	18.8	16.9
40	27.3	24.5	29.4	26.4
50	33.1	29.7	34.0	30.5

計算例 : 表面処理Bi₂O₃ 50wt%充填PS-PLS中のBi分 = **33.1** (wt%) × Bi₂; 417.96 (g/mol) / Bi₂O₃; 465.96 (g/mol) ≒ **29.7** wt%



発光スペクトル ($\lambda_{ex} = 300 \text{ nm}$)

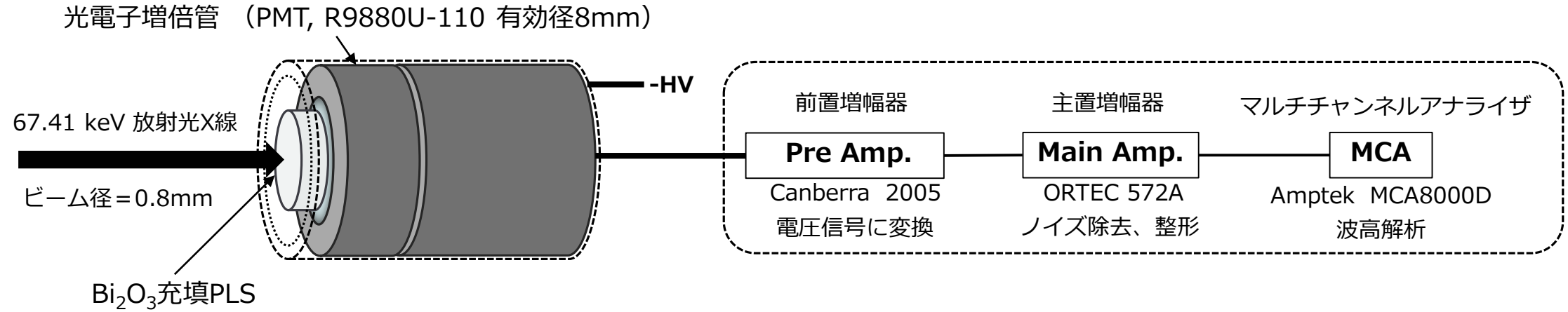


励起スペクトル

表面处理 Bi_2O_3 充填量 (wt%)	量子収率 ($\lambda_{ex} = 300\text{nm}$)	
	PS	PVT
0	0.69	0.72
10	0.57	0.58
20	0.42	0.43
30	0.31	0.32
40	0.19	0.22
50	0.11	0.16

$$\text{発光量子収率} = \frac{\text{発光としてPLSから放出されたフォトン数}}{\text{PLSにより吸収されたフォトン数}}$$

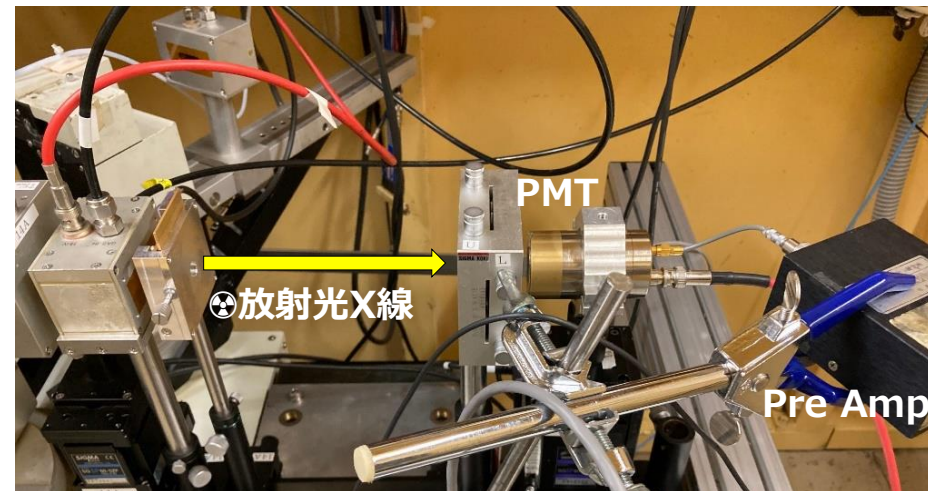
エネルギースペクトル (発光量、検出効率)



PMTにシンチレータ設置

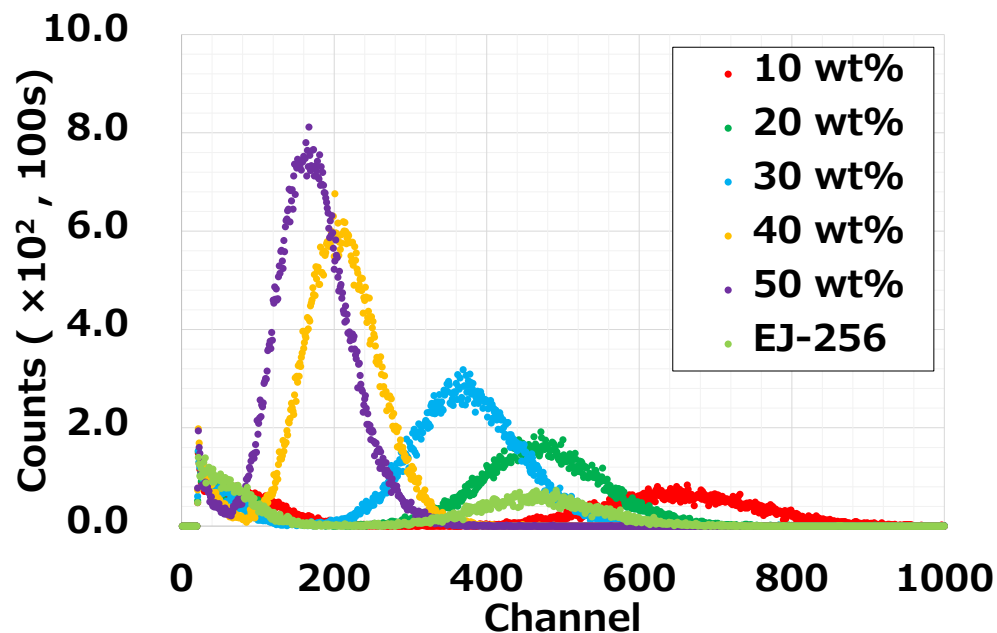


テフロンシール被覆



セットアップ外観

エネルギースペクトル (発光量、検出効率)



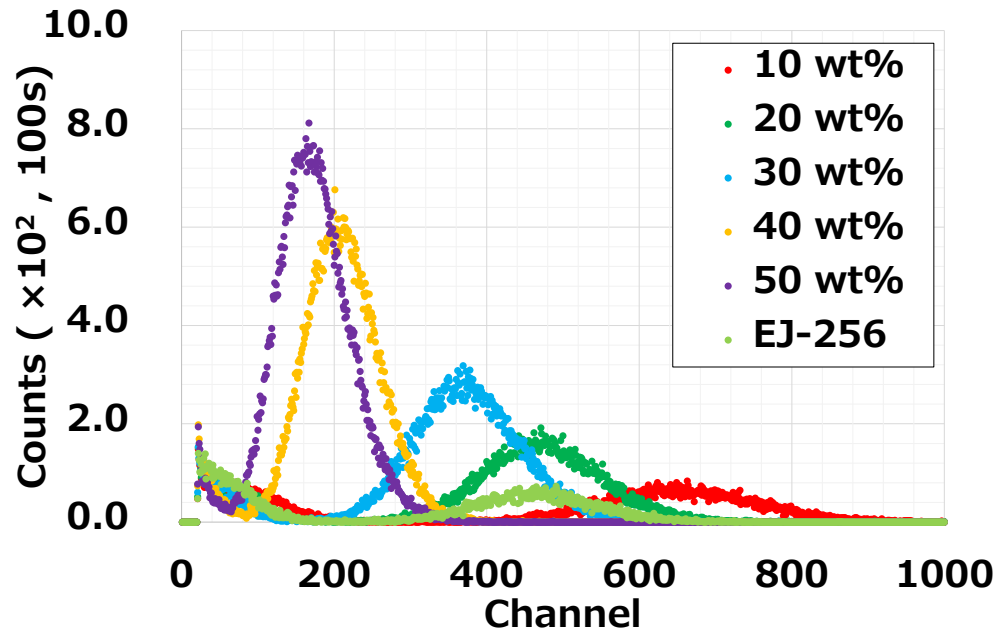
Bi-PVT-PLS エネルギースペクトル

チャンネル：大きいほど発光量大
 カウント：大きいほど検出効率大

検出効率：5mm厚 NaI(Tl)シンチレータ (検出効率100%) に対する相対値

樹脂	表面处理 Bi ₂ O ₃ 充填量 (wt%)	検出効率 (% , 3mm 厚)	ピーク チャンネル	発光量 (photons / MeV)
PS	0	3.2	668	7500
	10	10.2	544	6100
	20	17.4	425	4700
	30	25.1	315	3500
	40	31.1	180	2000
	50	39.9	85	900
PVT	0	3.6	825	9200
	10	10.0	648	7200
	20	15.3	467	5200
	30	22.0	367	4100
	40	31.1	208	2300
	50	36.8	166	1900
PVT	EJ-256, Pb 5wt%	7.4	466	5200

エネルギースペクトル (発光量、検出効率)

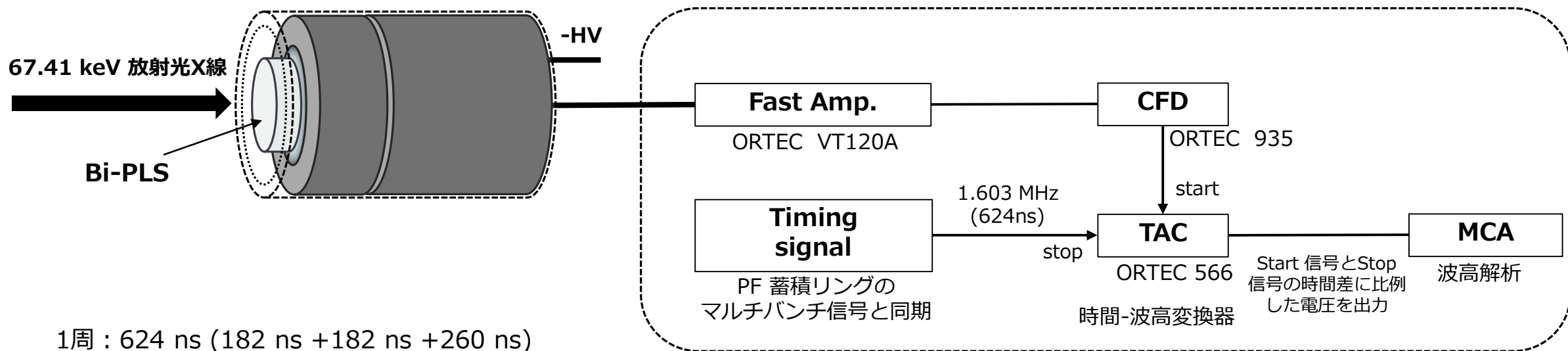


Bi-PVT-PLS エネルギースペクトル

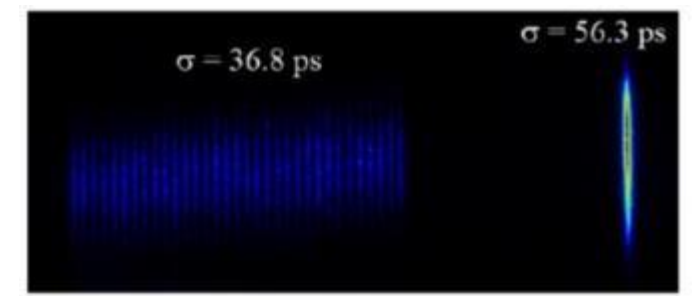
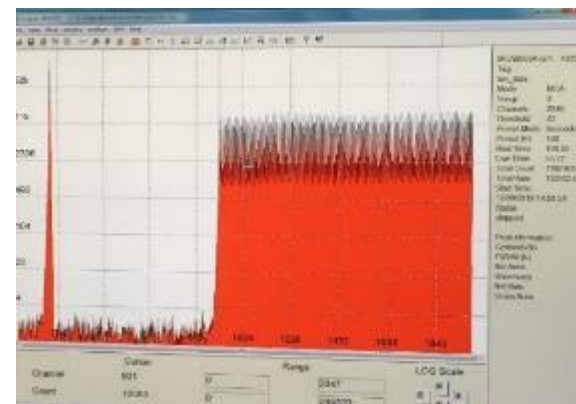
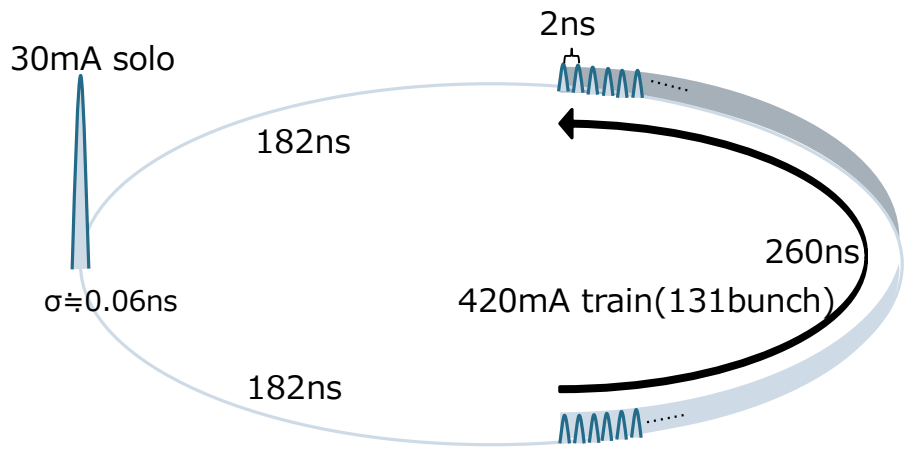
樹脂	表面处理 Bi ₂ O ₃ 充填量 (wt%)	検出効率 (% , 3mm 厚)	ピークチャンネル	発光量 (photons / MeV)
PS	0	3.2	668	7500
	10	10.2	544	6100
	20	17.4	425	4700
	30	25.1	315	3500
	40	31.1	180	2000
	50	39.9	85	900
PVT	0	3.6	825	9200
	10	10.0	648	7200
	20	15.3	467	5200
	30	22.0	367	4100
	40	31.1	208	2300
	50	36.8	166	1900
PVT	EJ-256, Pb 5wt%	7.4	466	5200

発光量：カタログ値より発光量が5200ph/MeVと既知であるEJ-256を基準とし、ピークチャンネル値から相対比較する。
 発光量計算例：10wt%Bi-PVT-PLS 発光量 = (648/466) × 5200 ≒ 7200 (photons / MeV)

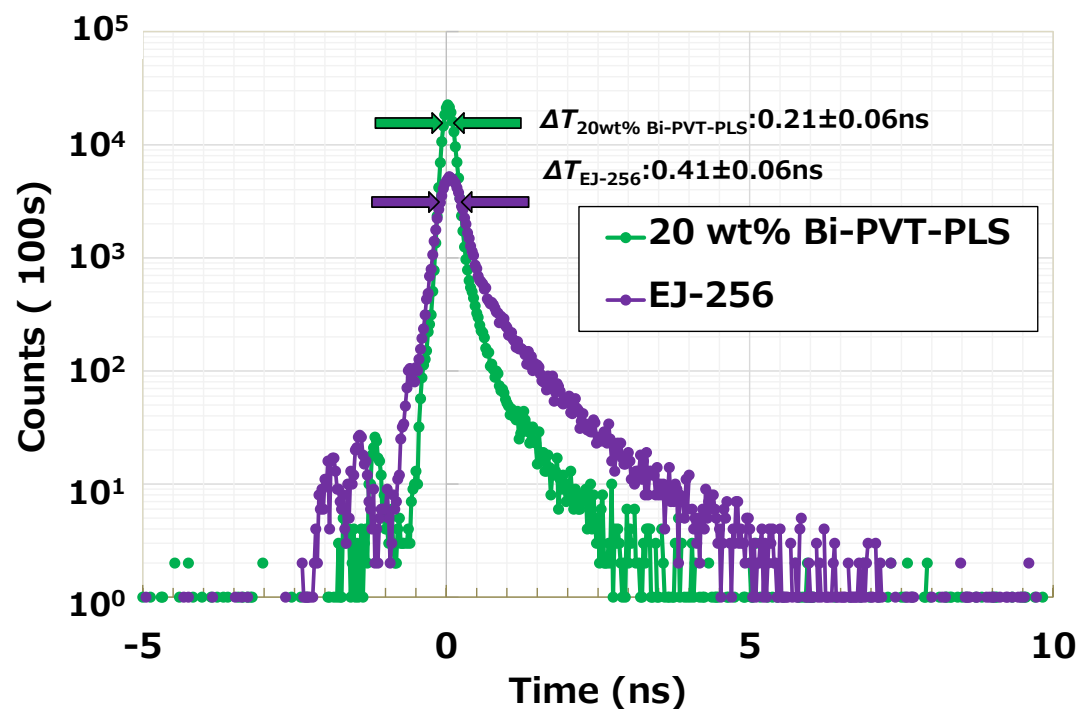
時間スペクトル (時間分解能)



1周 : 624 ns (182 ns + 182 ns + 260 ns)
 マルチバンチ部分のバケット間隔 : 2ns
 シングルバンチ時間誤差 $\sigma \approx 0.06$ ns



Streak camera image of the PF hybrid mode
 T. Honda et al., "Operational status of PF-Ring and PF-AR after the earthquake," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 425, p. 042014, Mar. 2013.



時間スペクトル測定結果 (抜粋)

樹脂	表面处理 Bi_2O_3 充填量 (wt%)	検出効率 (%, 3mm 厚)	発光量 (photons / MeV)	時間分解能 ΔT (FWHM, $\pm 0.06 \text{ ns}$)
PS	0	3.2	7500	0.42
	10	10.2	6100	0.22
	20	17.4	4700	0.22
	30	25.1	3500	0.23
	40	31.1	2000	0.28
	50	39.9	900	0.33
PVT	0	3.6	9200	0.40
	10	10.0	7200	0.21
	20	15.3	5200	0.21
	30	22.0	4100	0.23
	40	31.1	2300	0.26
	50	36.8	1900	0.27
PVT	EJ-256, Pb 5wt%	7.4	5200	0.40

既存品を上回る時間分解能を達成

X線検出としてのBi-PLSの性能

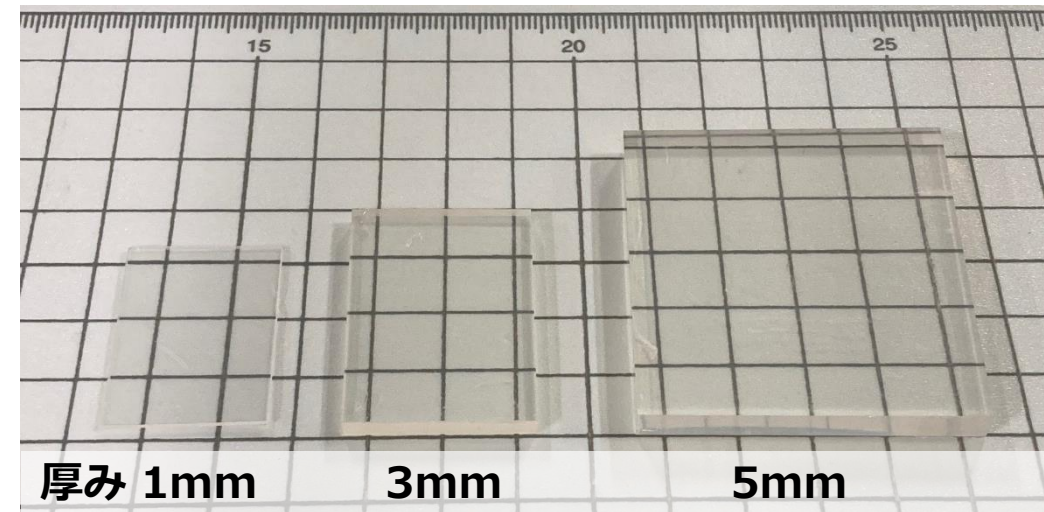
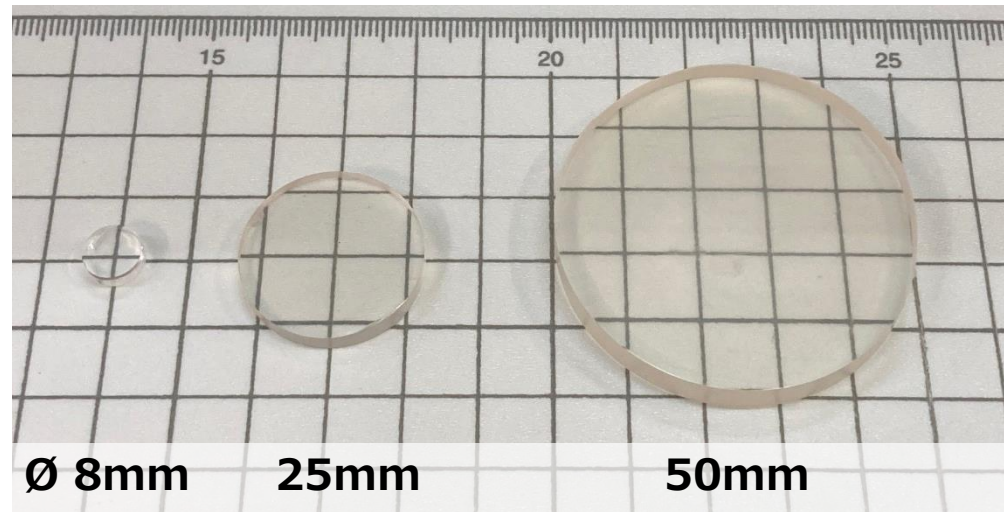
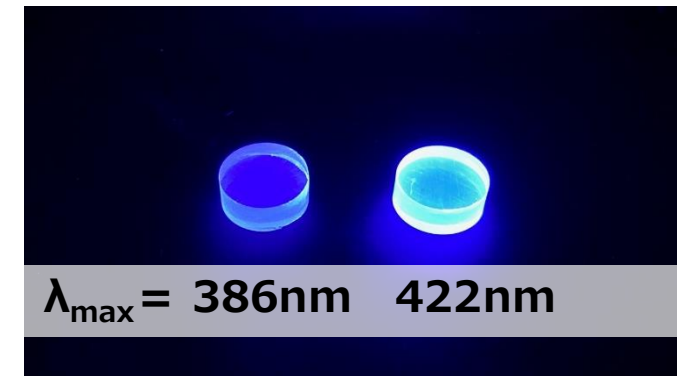
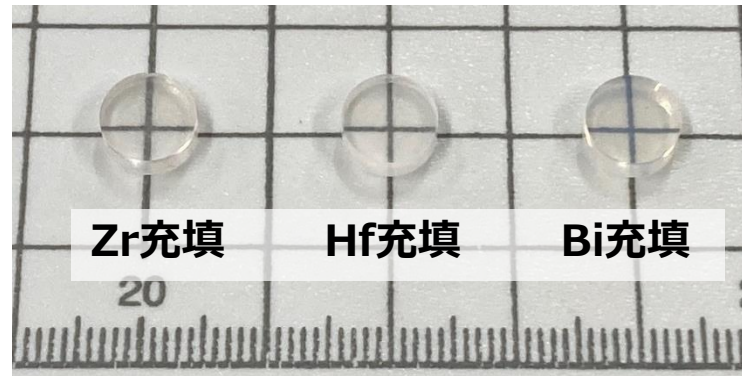
結果

検出効率、発光量、時間分解能について既存品を上回る性能を達成。

酸化ジルコニウム (ZrO₂)、酸化ハフニウム (HfO₂) 充填PLSについても良好な結果が得られている。

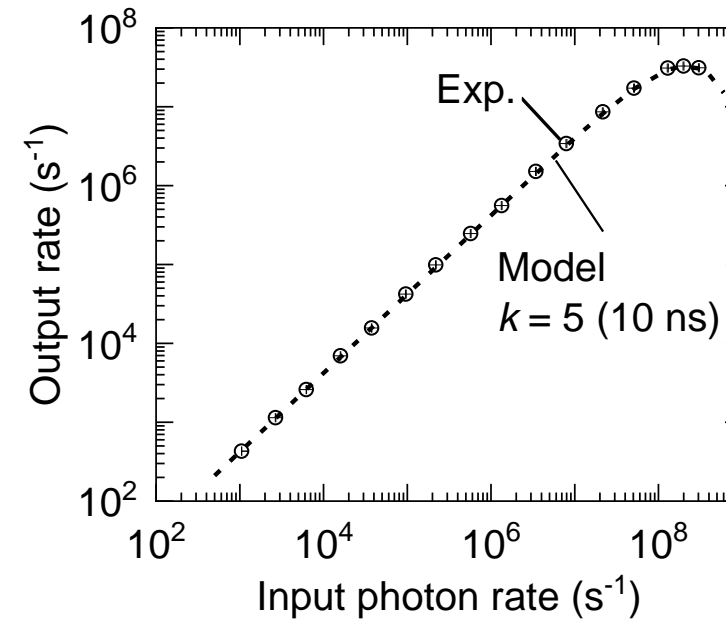
樹脂	表面处理 Bi ₂ O ₃ 充填量 (wt%)	Bismuth in PLS (wt%)	比重 (g/cm ³)	検出効率 (%, 3mm 厚)	発光量 (photons / MeV)	時間分解能 ΔT (FWHM, ±0.06ns)
PS	0	0.0	1.06	3.2	7500	0.42
	10	6.2	1.14	10.2	6100	0.22
	20	10.7	1.21	17.4	4700	0.22
	30	18.2	1.32	25.1	3500	0.23
	40	24.5	1.43	31.1	2000	0.28
	50	24.5	1.43	39.9	900	0.33
PVT	0	0	1.03	3.6	9200	0.40
	10	5.8	1.11	10.0	7200	0.21
	20	10.8	1.17	15.3	5200	0.21
	30	16.9	1.27	22.0	4100	0.23
	40	23.1	1.39	31.1	2300	0.26
	50	29.1	1.48	36.8	1900	0.27
PVT	EJ-256	Pb, 5wt%	1.08	7.4	5200	0.40

サイズの変更、発光波長ピーク変更もある程度対応可能



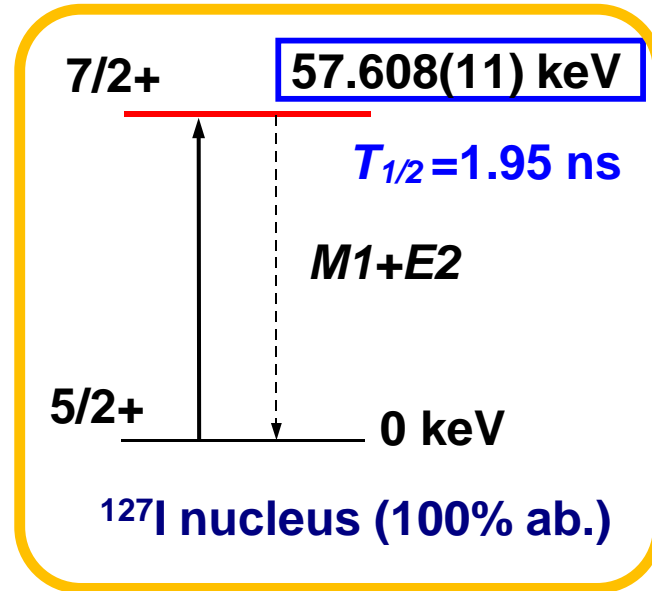
40wt% Bi-PLSの場合で
Input photon rate $1.99 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ に対して
計数率 $3.28 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ を達成
麻痺型応答モデルによる計算とも良く一致

57.6keV 計数率測定

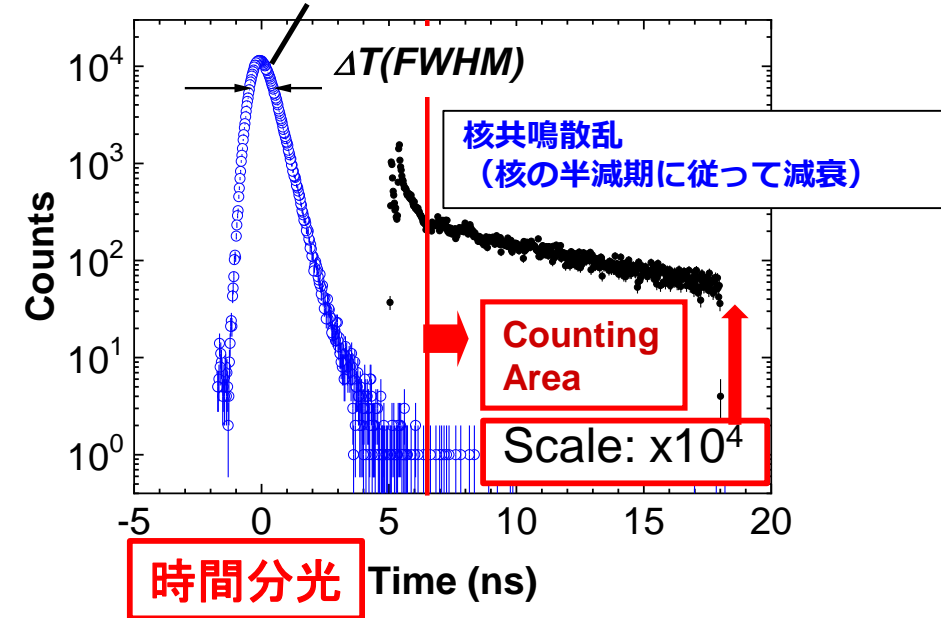


S. Kishimoto and A. Toda, "Properties of High-Energy X-Ray Detector With Heavy-Metal-Oxide Nanoparticle-Loaded Plastic Scintillator," *IEEE Trans. on Nucl. Sci.*, vol. 69, no. 10, pp. 2179–2187, Sep. 2022.

例： I-127



放射光入射のタイミング
非核共鳴散乱(トムソン散乱・特性X線など)



- ナノ秒時間領域で微弱な核放射線を選別: ナノ秒パルス幅, サブナノ秒時間分解能が必要
 - ➡ 光電子増倍管、Si-APD: 数ns以下のパルス幅
 - ➡ プラスチックシンチレータ(PLS): $\sim 2\text{ns}$ の発光寿命
- $E > 30\text{keV}$ で高い検出効率が必要: Si-APDや軽元素から構成されるPLSでは不利
 - ➡ 重金属ナノ粒子添加PLS (高速・高検出効率)

ご清聴ありがとうございました。

Thank you for your attention.