

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6343773号
(P6343773)

(45) 発行日 平成30年6月20日(2018.6.20)

(24) 登録日 平成30年6月1日(2018.6.1)

(51) Int.Cl.		F I	
GO1T 3/06	(2006.01)	GO1T 3/06	
CO9K 11/00	(2006.01)	CO9K 11/00	E
CO9K 11/08	(2006.01)	CO9K 11/08	G
GO1T 1/20	(2006.01)	GO1T 1/20	B

請求項の数 6 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2014-54412 (P2014-54412)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成26年3月18日 (2014.3.18)		国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2015-175806 (P2015-175806A)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
(43) 公開日	平成27年10月5日 (2015.10.5)		1
審査請求日	平成29年2月2日 (2017.2.2)	(73) 特許権者	390021186
			株式会社秩父富士
			埼玉県秩父郡小鹿野町小鹿野755-1
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100101373
			弁理士 竹内 茂雄
		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半透明ZnS/10Bコンバータ中性子シンチレータの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

¹⁰B 同位体濃度が90%以上の¹⁰B濃縮ホウ酸(H₃¹⁰BO₃)と、変性脂環式ポリアミン、変性脂肪族ポリアミン又は脂肪族ジアミンを主材とする硬化剤と、を混合して¹⁰B-アミン混合物を調製し、

当該¹⁰B-アミン混合物に、水、エチルアルコール、メチルアルコール、水及びエチルアルコールの混合液又は水及びメチルアルコールの混合液を混合して¹⁰B含有透明接着性物質を調製し、

当該¹⁰B含有透明接着性物質に、ZnS系蛍光体を混合して、ZnS系蛍光体-¹⁰B含有透明接着性物質を調製し、

当該ZnS系蛍光体-¹⁰B含有透明接着性物質を基板上に塗布して乾燥させ固化させることを特徴とする、半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの製造方法。

【請求項2】

前記硬化剤は、前記¹⁰B濃縮ホウ酸(H₃¹⁰BO₃)に対して0.04倍以上1倍以下の重量比で混合することを特徴とする、請求項1に記載の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの製造方法。

【請求項3】

前記¹⁰B含有透明接着性物質を調製する際に、さらに固化遅延剤を混合することを特徴とする、請求項1又は2に記載の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの製造方法。

【請求項4】

前記 ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$)に対して1倍以上3倍以下の重量比で前記 ZnS 系蛍光体を混合することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1に記載の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

【請求項5】

さらに、半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの表面を耐水性透明フィルム又は耐水性透明コーティング材で被覆することを含む、請求項1～4のいずれか1に記載の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

【請求項6】

前記 ZnS 系蛍光体は、アルファ線検出割合が0.35～1である銀賦活硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Ag}$)である、請求項1～5のいずれか1に記載の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫化亜鉛(ZnS)蛍光体と中性子コンバータである ^{10}B とを組み合わせた半透明中性子シンチレータに関する。さらに詳細には、 ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$)と変性脂環式ポリアミン、変性脂肪族ポリアミン又は脂肪族ジアミンを主剤とした ^{10}B 含有接着性物質を中性子コンバータ兼接着剤として使用し、硫化亜鉛(ZnS)蛍光体と混合して作製した半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータ及びその製造方法に関する。

20

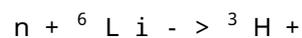
【背景技術】

【0002】

従来、中性子の検出には、中性子コンバータである ^6Li あるいは ^{10}B を含んだ中性子シンチレータと光電子増倍管等の光検出素子とを組み合わせた中性子検出器が使用されてきた。

【0003】

上記中性子シンチレータにおいては、中性子コンバータである ^6Li と中性子との核反応：



30

により放出されるトリトン(^3H)とアルファ線を検出するか、あるいは

中性子コンバータである ^{10}B と中性子との核反応：



により放出される ^7Li とアルファ線を検出して中性子検出がなされている。

【0004】

半透明中性子シンチレータとしては、銀賦活硫化亜鉛($\text{ZnS}:\text{Ag}$)蛍光体あるいは銅賦活硫化亜鉛($\text{ZnS}:\text{Cu}$)蛍光体と中性子コンバータである ^6LiF とを混合した後、接着剤と混合して、基板に塗布することにより作製する $\text{ZnS}/^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータが市販され長年にわたって幅広く使用されてきた(非特許文献1)。主に、銀賦活硫化亜鉛($\text{ZnS}:\text{Ag}$)蛍光体の場合は中性子シンチレータ検出器に、銅賦活硫化亜鉛($\text{ZnS}:\text{Cu}$)蛍光体の場合には中性子ラジオグラフィ用として使用されている。

40

【0005】

^{10}B をコンバータとして使用した中性子シンチレータとしては、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体と ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$)とを混合した後、500以上の温度で焼結することにより作製する $\text{ZnS}/^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータが開発され、中性子イメージ検出器等に使用されてきた(非特許文献2及び特許文献1)。原料の ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$)は焼結の際に $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ に変化する。

【0006】

エポキシ樹脂を接着剤として用いた $\text{ZnS}/\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ 半透明中性子シンチレータ

50

が中性子ラジオグラフィ用として開発されている（非特許文献3）。接着剤であるエポキシ樹脂の量は全重量の25%である。

【0007】

一方、シンチレータの厚さを厚くすることが可能な透明なシンチレータとして、 ${}^6\text{Li}$ を含んだガラスシンチレータ（ ${}^6\text{Li}$ ガラスシンチレータ）が市販され、従来から幅広く使用されてきた。このシンチレータは減衰時間が $\text{ZnS}/{}^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータに比較して約4分の1の100nsと短く、またアフターグローも非常に少ないという大きな特徴を持っており、中性子の高計数率測定に使用されている。しかし、このガラスシンチレータのガンマ線感度は高く、ガンマ線バックグラウンドの高い場所での使用は困難であった。

10

【0008】

日本のJ-PARC、英国のISIS、米国のSNS等の加速器を用いたパルス中性子研究施設での中性子散乱実験装置に使用される中性子シンチレータを用いた中性子イメージ検出器においては、中性子散乱研究の向上を図る上で、かつ加速器出力の増強に伴い、高いガンマ線バックグラウンドの中で高計数率での中性子イメージング測定が求められている。

【0009】

後述するように、焼結法では、焼結時の高温により蛍光体の蛍光スペクトルがシフトし、また気泡の発生によって厚みが不均一となり位置分解能が劣化するなどの問題があり、肉薄の中性子シンチレータを作製することが困難である。また、接着剤法では、中性子コンバータ、 ZnS 蛍光体及び接着剤の3つの物質のそれぞれの屈折率が異なるため、蛍光の透過率も減少し、中性子シンチレータとしての検出性能を確保することができない。さらに、熱中性子に対する検出効率も低い。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2005-200461号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Nucl. Instr. and Meth. 75(1969)35-42

30

【非特許文献2】Nucl. Instr. & Meth., A529 (2004)325-328

【非特許文献3】Physics Procedia 43(2013)216-222

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、高いガンマ線バックグラウンドの中で高計数率での中性子イメージング測定を可能とする中性子シンチレータ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

また、本発明は、減衰時間が短くアフターグローが少なくガンマ線に対する感度が低い ZnS 系蛍光体の検出特性を生かし、非常に肉薄のシンチレータを製造することができる中性子シンチレータの製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、ガンマ線に対する感度が低い ZnS 系蛍光体を用いた半透明中性子シンチレータが課題解決に有用であると考え、鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

【0015】

本発明の基本は、 ${}^{10}\text{B}$ を含む割合が大きくかつ接着性のある物質の開発である。 ${}^{10}\text{B}$ 濃縮ホウ酸を基本材料として種々の実験を行った結果、 ${}^{10}\text{B}$ 濃縮ホウ酸、エポキシ硬化剤の変性脂環式ポリアミン、及び水、エチルアルコール、メチルアルコール、水とエチルアルコールの混合液、あるいは水とメチルアルコールの混合液を混合すると、重合し透

50

明かつ接着性物質となる化学反応を見つけ出すことができた。この ^{10}B 含有接着性物質を中性子コンバータ兼接着剤として使用し、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体と混合しシンチレータ基板に塗布することにより半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータを製作できることを知見した。

【0016】

また、この ^{10}B 含有接着性物質は乾燥させると固化するが、しばらくするとひび割れが生じることがあることを確認した。肉薄の中性子シンチレータの場合は、水彩絵具の乾燥を遅らせるメディウムとして市販され使用されているブレンディングメディウムを加えてから固化することによりひび割れが生じないことを知見した。50 μm 以上の肉厚の中性子シンチレータの場合は、 ^{10}B 同位体濃度が90%以上の ^{10}B 濃縮ホウ酸と変性脂環式ポリアミンを混合し完全に反応し重合して透明になるようにした ^{10}B 濃縮ホウ酸の量に対する変性脂環式ポリアミンの量を少なくして作製する場合に、変性脂環式ポリアミンの量が透明に必要な量に対して60%から20%の量となるようにし、 ^{10}B 濃縮ホウ酸が完全に溶けない状態の白濁した ^{10}B 含有半透明接着性物質を中性子コンバータ兼接着剤として使用することによりひび割れが生じないことを知見した。

10

【0017】

本発明においては、 ^{10}B を含む接着性物質を中性子コンバータ兼接着剤として使用し、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体を混合した後アルミニウム基板等に塗布することにより、従来の接着剤を用いた $\text{ZnS}/\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ 半透明中性子シンチレータでは実現できなかった実用レベルの検出効率を有し、かつ短い短減衰時間及び長減衰時間を持つ $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ 中性子コンバータ半透明中性子シンチレータを製作する技術を提供する。

20

【0018】

本発明によれば、以下の態様が提供される。

[1] ^{10}B 同位体濃度が90%以上の ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$)と、変性脂環式ポリアミン、変性脂肪族ポリアミン又は脂肪族ジアミンを主材とする硬化剤と、を混合して ^{10}B -アミン混合物を調製し、

当該 ^{10}B -アミン混合物に、水、エチルアルコール、メチルアルコール、水及びエチルアルコールの混合液又は水及びメチルアルコールの混合液を混合して ^{10}B 含有透明接着性物質を調製し、

当該 ^{10}B 含有透明接着性物質に、 ZnS 系蛍光体を混合して、 ZnS 系蛍光体- ^{10}B 含有透明接着性物質を調製し、

30

当該 ZnS 系蛍光体- ^{10}B 含有透明接着性物質を基板上に塗布して乾燥させ固化させることを特徴とする、半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

[2] 前記硬化剤は、前記 ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$)に対して0.04倍以上1倍以下の重量比で混合することを特徴とする、[1]に記載の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

[3] 前記 ^{10}B 含有透明接着性物質を調製する際に、さらに固化遅延剤を混合することを特徴とする、[1]又は[2]に記載の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

[4] 前記 ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$)に対して1倍以上3倍以下の重量比で前記 ZnS 系蛍光体を混合することを特徴とする、[1]~[3]のいずれか1に記載の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

40

[5] さらに、半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの表面を耐水性透明フィルム又は耐水性透明コーティング材で被覆することを含む、[1]~[4]のいずれか1に記載の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

[6] 前記 ZnS 系蛍光体は、アルファ線検出割合が0.35~1である銀賦活硫化亜鉛蛍光体($\text{ZnS}:\text{Ag}$)である、[1]~[5]のいずれか1に記載の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法。

[7] 上記[1]~[6]の何れかに記載の方法により製造され、基板と、当該基板上の ^{10}B 含有透明接着性物質及び ZnS 系蛍光体の混合層と、を含む半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$

50

コンバータ中性子シンチレータ。

【発明の効果】

【0019】

本発明の半透明 $ZnS / ^{10}B$ コンバータ中性子シンチレータは、ガンマ線に対する感度が低く、高いガンマ線バックグラウンドの中で高計数率での中性子イメージング測定が可能である。

【0020】

本発明の半透明 $ZnS / ^{10}B$ コンバータ中性子シンチレータの製造方法は、焼結を含まないため、蛍光スペクトルが長波長側にシフトすることもなく、気泡の発生による厚みの不均一性を生じることなく、減衰時間が短くアフターグローが少ない ZnS 系蛍光体の検出特性を生かし、非常に肉薄のシンチレータを製造することができる。

10

【0021】

中性子散乱実験装置の中性子イメージ検出器に使用される中性子シンチレータには、ガンマ線に対する感度が低いことが求められる。ガンマ線感度を従来の ZnS 蛍光体 / 中性子コンバータ・シンチレータよりも下げるには、 ZnS 系蛍光体自体のガンマ線感度を下げることが好ましい。 ZnS 系蛍光体として、ガンマ線感度が低い $ZnS : Ag$ 蛍光体を用いる。本発明の製造方法により、高計数率測定に不可欠な $ZnS : Ag$ 蛍光体の減衰時間の低減とアフターグローの低減が図られるため、高計数効率の中性子イメージ検出も同時に可能となる。

【0022】

20

さらに、中性子コンバータとしての 6Li は高価であるが、本発明で中性子コンバータとして用いる ^{10}B 濃縮ホウ酸は 6Li の $1/10$ 以下の価格であり、大幅なコストダウンを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】 6LiF 中性子コンバータサンプル及び ^{10}B 濃縮ホウ酸中性子コンバータサンプルの短減衰時間と総蛍光量との相関を示すグラフである。

【図2】 6LiF 中性子コンバータサンプル及び ^{10}B 濃縮ホウ酸中性子コンバータサンプルの長減衰時間と総蛍光量との相関を示すグラフである。

【図3】 実施例で用いた本発明の製造方法のフローチャートである。

30

【図4】 実施例1において、波長が 700nm の値を1として規格化した ^{10}B 含有透明接着性物質サンプル1～3の透過度を示すグラフである。

【図5】 実施例1において、粒子線検出用 $ZnS : Ag$ 蛍光体の蛍光スペクトルと $P11$ 型 $ZnS : Ag, Cl$ 蛍光体との蛍光強度を示すグラフである。

【図6】 実施例1において、 2000 信号を測定し、これらの信号を平均化して得た2種類の半透明 $ZnS / ^{10}B$ コンバータ中性子シンチレータの中性子信号波形及び従来の AST 社製 $ZnS / ^6LiF$ 半透明シンチレータの中性子信号波形を示すグラフである。

【図7】 実施例1において、本発明の2種類の半透明 $ZnS / ^{10}B$ コンバータ中性子シンチレータと市販の AST 社製シンチレータのフォトン数の頻度分布を示すグラフである。

40

【図8】 80 分硬化剤の添加量と検出効率との関係を示すグラフである。

【図9】 80 分硬化剤の透明になる添加量を1とした場合の 80 分硬化剤の添加剤比率と短減衰時間及び長減衰時間との関係を示すグラフである。

【図10】 ZnS 蛍光体の ^{10}B 濃縮ホウ酸に対する添加量と検出効率との関係を示すグラフである。

【図11】 ZnS 蛍光体の ^{10}B 濃縮ホウ酸に対する添加量と短減衰時間及び長減衰時間との関係を示すグラフである。

【図12】 アルファ線検出割合が 0.51 の粒子線検出用 ZnS 蛍光体のアルファ線照射、ガンマ線照射、及びアルファ線有感の各蛍光スペクトルを示すグラフである。

【好ましい実施形態】

50

【0024】

本発明の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの製造方法は、
(1) ¹⁰B同位体濃度が90%以上の¹⁰B濃縮ホウ酸(H₃¹⁰BO₃)と、変性脂環式ポリアミン、変性脂肪族ポリアミン又は脂肪族ジアミンを主材とする硬化剤と、を混合して¹⁰B-アミン混合物を調製し、
(2) 当該¹⁰B-アミン混合物に、水、エチルアルコール、メチルアルコール、水及びエチルアルコールの混合液又は水及びメチルアルコールの混合液を混合して¹⁰B含有透明接着性物質を調製し、
(3) 当該¹⁰B含有透明接着性物質に、ZnS系蛍光体を混合して、ZnS系蛍光体-¹⁰B含有透明接着性物質を調製し、
(4) 当該ZnS系蛍光体-¹⁰B含有透明接着性物質を基板上に塗布して乾燥させ固化させることを特徴とする。

10

【0025】

前記¹⁰B濃縮ホウ酸(H₃¹⁰BO₃)に対して1倍以上3倍以下の重量比で前記ZnS系蛍光体を混合することが好ましい。

【0026】

前記ZnS系蛍光体は、ガンマ線に対する感度が低い銀賦活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Ag)であることが好ましい。特に、アルファ線検出割合が0.35~1である銀賦活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Ag)であることが好ましい。このZnS:Ag蛍光体は、高計数率測定に不可欠なZnS:Ag蛍光体の減衰時間の低減とアフターグローの低減が図られているため、高計数効率の中性子イメージ検出も同時に可能となる。

20

【0027】

なお、アルファ線検出割合は、アルファ線を照射した際に、320nm~580nmにわたって蛍光を放出し、そのピーク波長が395nm~410nmであるアルファ線有感蛍光スペクトルと、ガンマ線あるいは電子線を照射した際に放出される380nm~560nmにわたる蛍光スペクトルでピーク波長が435nm~450nmの蛍光スペクトルに対応したガンマ線照射蛍光スペクトルとが、合成された蛍光スペクトルを示す粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体において、アルファ線有感蛍光スペクトルとガンマ線照射蛍光スペクトルを足し合わせた全蛍光スペクトル(アルファ線照射スペクトルに該当)の強度に対するアルファ線有感蛍光スペクトルの強度の割合を意味する。図12に示すZnS蛍光体では、粒子線検出用ZnS蛍光体のアルファ線照射蛍光スペクトル、ガンマ線照射蛍光スペクトル及びアルファ線有感蛍光スペクトルから、アルファ線検出割合は0.51となる。

30

【0028】

前記硬化剤としては、変性脂環式ポリアミン、変性脂肪族ポリアミン又は脂肪族ジアミンを主材とする市販の透明型硬化剤を用いることができる。変性脂環式ポリアミンとしては、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミンとしては、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンペンタミン、脂肪族ジアミンとしては、2-メチル・ペンタメチレン・ジアミン、ジエチレントリアミンを好ましく挙げることができる。

40

【0029】

アミン系硬化剤によるエポキシ樹脂の硬化は、一級アミンの活性水素とエポキシ基が反応して二級アミンを生成し、この二級アミンがエポキシ基と反応して硬化する。本発明の場合にはエポキシ硬化剤の変性脂環式ポリアミンと¹⁰B濃縮ホウ酸が化学反応し、少し白濁した接着性物質となったと考えられる。しかし、この半透明な接着性物質のままでは流動性がないため、ZnS:Ag蛍光体と混合して半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータとすることは非常に困難である。このため、この固形接着性物質に、水、メチルアルコール、エチルアルコール、水とメチルアルコールの混合液、あるいは水とエチルアルコールの混合液を加えて、透明で液体状の¹⁰B含有接着性物質とする。

【0030】

50

硬化剤の添加量は硬化剤によっても異なるが、前記 ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{B}\text{O}_3$)に対して0.04倍以上1倍以下の重量比で混合することが好ましい。透明で液体状の ^{10}B 含有接着性物質とするために必要となる硬化剤の好適量は、前記 ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{B}\text{O}_3$)に対して0.2倍以上1倍以下の重量比である。たとえば、透明型硬化剤として市販の透明型変性脂環式ポリアミンの場合は0.9倍、市販の80分硬化剤(変性脂環式ポリアミン)の場合は0.52倍、20分硬化剤(変性脂肪族ポリアミン)の場合は0.3倍、脂肪族ジアミンの場合は0.2倍の重量比で添加することができる。また、硬化剤の量が多すぎると、半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータにひび割れが生じてしまう場合があるので、その場合には、硬化剤の量を前記した ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{B}\text{O}_3$)と混合した際に完全に透明とするために必要となる量の20%~60%、すなわち前記 ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{B}\text{O}_3$)に対して0.04倍~0.6倍の量を混合して白濁状態で使用することが好ましい。

10

【0031】

前記 ^{10}B 含有透明接着性物質を調製する際に、さらに固化遅延剤を混合することが好ましい。固化遅延剤を添加することで、 ^{10}B 含有透明接着性物質の固化を遅延させて、 ZnS 系蛍光体粒子を均一に分散させることができる。固化遅延剤としては、市販の水性ブレンディングメディウムが好ましい。固化遅延剤の添加量は、 ^{10}B -アミン混合物の0.2倍以上0.4倍以下とすることが好ましい。

【0032】

さらに、半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータの表面を耐水性透明フィルム又は耐水性透明コーティング材で被覆することが好ましい。

20

【0033】

基板としては、中性子シンチレータに通常用いられる基板を制限無く用いることができ、アルミニウム基板、チタン基板、フロートガラス基板、石英ガラス基板を好適に用いることができる。ホウ酸を含むガラス基板は、中性子を捕獲してしまうため、ホウ酸を含まないガラス基板が好ましい。

【0034】

本発明では、上記製造方法により、基板と、当該基板上の ^{10}B 含有透明接着性物質及び ZnS 系蛍光体の混合層と、を含む半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータが得られる。本発明の半透明 $\text{ZnS}/^{10}\text{B}$ コンバータ中性子シンチレータは、従来の接着剤タイプの中性子シンチレータでは実現できなかった実用レベルの検出効率を有し、かつ短い短減衰時間及び長減衰時間を達成する。

30

【実施例】

【0035】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

【0036】

[ZnS 系蛍光体と中性子コンバータとの組み合わせ]

長年にわたって幅広く使用されてきた $\text{ZnS}/^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータ、及び焼結して作製する $\text{ZnS}/^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータについて、熱中性子に対する検出特性を詳しく調べた。

40

【0037】

従来の $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体であるP11(アルファ線検出割合:0.29)と同等の性能を持つ日亜化学工業1109-041蛍光体を用い、 $\text{ZnS}/^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータ及び $\text{ZnS}/^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータを製作した。 ZnS 蛍光体と中性子コンバータ ^6LiF と $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ との混合比率はそれぞれ2:1及び1:1である。

【0038】

中性子線源として7.4GBqの $^{241}\text{Am}-\text{Li}$ を用い、パラフィンブロックで減速して作り出した熱中性子を用いて両者の検出特性を比較した。その結果、同じ $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体を用いているにも関わらず $\text{ZnS}/^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータの短減衰

50

時間は $0.429 \mu\text{s}$ 、長減衰時間は $2.76 \mu\text{s}$ であり、 $\text{ZnS} / {}^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータの短減衰時間は $0.324 \mu\text{s}$ 、長減衰時間は $2.32 \mu\text{s}$ であった。 $\text{ZnS} / {}^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータと $\text{ZnS} / {}^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータとの短減衰時間及び長減衰時間には顕著な差が認められ、 ${}^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 中性子コンバータを用いると両減衰時間とも短くなることが分かった。ここで使用している短減衰時間と長減衰時間は以下のように定義した。 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 蛍光体の短い成分に当たる減衰時間は $1 \mu\text{s}$ 以下であるといわれているので、 $1 \mu\text{s}$ までの積分で得られた総信号電圧の 0.632 倍 ($1 - e^{-1}$ に該当) にあたる値に積分信号電圧が達した経過時間を「短減衰時間」と定義した。そして、アフターグローに当たる長い成分の減衰時間を $8 \mu\text{s}$ までの積分で得られた総信号電圧の 0.632 倍にあたる値に積分信号電圧が達した経過時間を「長減衰時間」と定義した。

10

【0039】

同じ蛍光体を使用しているにも関わらず減衰時間が $\text{ZnS} / {}^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータと $\text{ZnS} / {}^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータとで異なる原因を調べた。

【0040】

$\text{ZnS} / {}^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータでは ${}^6\text{Li}$ と中性子との核反応 $n + {}^6\text{Li} \rightarrow {}^3\text{H} +$ により放出される ${}^3\text{H}$ とアルファ線を $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 蛍光体で検出し中性子検出を行っている。一方、 $\text{ZnS} / {}^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータでは ${}^{10}\text{B}$ と中性子との核反応

20

$n + {}^{10}\text{B} \rightarrow {}^7\text{Li} +$ により放出される ${}^7\text{Li}$ とアルファ線を $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 蛍光体で検出し中性子検出を行っている。

【0041】

両者では、放出される粒子線がそれぞれ異なりその放出割合及び放出されるエネルギーも異なることがわかる。このため、物理的に減衰時間に最も大きな影響を与える因子として、放出される粒子線の種類によって減衰時間が異なると仮定して、以下に示す実験を行った。

【0042】

${}^6\text{LiF}$ を $3 \mu\text{m}$ の平均粒度まで粉碎し、 ${}^{10}\text{B}$ 濃縮ホウ酸を $1.6 \mu\text{m}$ の平均粒度まで粉碎する。 ${}^6\text{Li}$ のアイソトープとしての濃縮度は 90% 、 ${}^{10}\text{B}$ 濃縮ホウ酸のアイソトープとしての濃縮度は 96% のものを使用した。顕微鏡用カバーガラス (サイズ: $18 \text{mm} \times 18 \text{mm}$ 、厚さ 0.15mm) の上にニトムズ社製両面テープを張った後、 ${}^6\text{LiF}$ 粉末及び ${}^{10}\text{B}$ 濃縮ホウ酸粉末をそれぞれ塗布し、両面テープの片面に ${}^6\text{LiF}$ 及び ${}^{10}\text{B}$ 濃縮ホウ酸をそれぞれほぼ一層塗布した2種類の中性子コンバータサンプルを作製した。一方、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 蛍光体としては従来型である日亜化学工業製 $1109 - 041 \text{ZnS}$ 蛍光体を使用して、同じ方法で両面テープの片面に $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 蛍光体粒子をほぼ一層塗布して $\text{ZnS} : \text{Ag}$ サンプルを作製した。

30

【0043】

中性子コンバータサンプルと $\text{ZnS} : \text{Ag}$ サンプルのサンプル面同士を向い合せに配置し、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ サンプルのガラス基板面を光電子増倍管に装着する。中性子線源としては 7.4GBq の ${}^{241}\text{Am} - \text{Li}$ 線源を用い、厚さ 5cm のパラフィンブロックで減速した後、中性子コンバータサンプルに照射した。光電子増倍管としては浜松ホトニクス製 $\text{R}1924 \text{A}$ を用い、印加電圧 1000V で使用した。得られたアルファ線蛍光信号はレクロイ社製 $\text{LT}344$ 型オシロスコープを用いて波形データの収集を行った。収集条件としては、垂直感度 $100 \text{mV} / \text{div}$ 、時間感度 $1 \mu\text{s} / \text{div}$ 、トリガレベル 32mV に設定し、サンプリング周波数 500MHz で測定した。 2000 信号を測定し、これらの信号を解析し、一つの信号について短減衰時間と長減衰時間及びそれぞれの時間の総蛍光量を求めた。

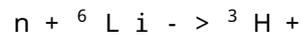
40

【0044】

50

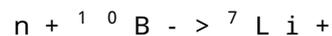
^6LiF 中性子コンバータサンプル及び ^{10}B 濃縮ホウ酸中性子コンバータサンプルの短減衰時間と総蛍光量との相関を図1に、長減衰時間と総蛍光量との相関を図2に示す。

^6LiF 中性子コンバータサンプルの場合、短減衰時間及び長減衰時間の両者とも、2つの異なった減衰時間と総蛍光量の相関に分かれることがわかった。また、 ^{10}B 濃縮ホウ酸中性子コンバータサンプルの場合、短減衰時間及び長減衰時間の両者とも、 ^6LiF 中性子コンバータサンプルの場合の減衰時間が短い方の相関とほぼ同じ相関を示すことがわかった。アルファ線を用いた事前の実験により、この減衰時間が短い方の相関はアルファ線に起因する相関であることがわかっている。このため、 ^6LiF での減衰時間が長い方の相関は



反応で放出される ^3H (トリトン)に起因することがわかった。

また、 ^{10}B 濃縮ホウ酸中性子コンバータサンプルの場合に



反応で放出される ^7Li はアルファ線にほぼ近い相関となるため弁別ができないと考えられる。

【0045】

これらの結果より、 ^6LiF を中性子コンバータとして使用する場合、放出されるトリトンが短減衰時間を長くし、かつアフターグロウ成分の指標である長減衰時間を長くし、シンチレータ中性子検出の高計数率測定とマルチカウント特性(中性子が1個しか入射していないにも関わらず中性子検出器からは1個以上の信号が出力される割合)を悪化させる要因となっていることを確認した。従って、トリトンを放出しない ^{10}B 中性子コンバータを用いることにより短減衰時間と長減衰時間を短縮できることがわかった。また、減衰時間と長減衰時間を短くした粒子線検出用 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体と ^{10}B 中性子コンバータとの組み合わせにより、更に短減衰時間及び長減衰時間をさらに改善できることがわかった。

【0046】

[焼結法の問題点]

従来の $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体の代わりに粒子線検出用 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体を用いて焼結型の $\text{ZnS}/^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータを製作して、その検出特性を測定した。その結果、 $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ の融点に近い500以上で焼結すると粒子線検出用 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体の蛍光スペクトルが長波長側にシフトしてしまい、粒子線検出用 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 蛍光体が持つ本来の検出特性を生かすことができなくなることがわかった。

【0047】

一方、中性子シンチレータのもう一つの大きな用途として、中性子ラジオグラフィのスクリーンとしての使用がある。燃料電池などの内部の状態を $10\mu\text{m}$ 程度の位置分解能を持つラジオグラフィ装置で観察する研究が国内外で試みられているが、従来の $\text{ZnS}/^6\text{LiF}$ 半透明中性子シンチレータを用いた場合には、 $30\mu\text{m}$ 以下の位置分解能の実現が非常に困難な状況にある。この原因は、中性子コンバータとして ^6LiF を用いた場合に、中性子との捕獲反応で放出されるトリトンの飛程が $30\mu\text{m}$ 以上であるため蛍光の放出点が広がり、理想的に測定がなされても $30\mu\text{m}$ 以下の位置分解能とすることはできないことにある。このため、飛程が短い ^{10}B 中性子コンバータを用いたシンチレータとして、焼結して作製する $\text{ZnS}/^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 半透明中性子シンチレータを使用すると、放出されるアルファ線と ^7Li のそれぞれの飛程が $9\mu\text{m}$ 及び $4\mu\text{m}$ と非常に短く、 $10\mu\text{m}$ の位置分解能を得ることができるとの可能性がある。しかし、シンチレータの厚みを極めて薄くすることは焼結の際の $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ の気泡の発生などの理由で微視的に見た場合の厚みの一様性の確保が極めて難しいため、 $10\mu\text{m}$ の位置分解能を得ることができない。

【0048】

[接着剤法の問題点]

^{10}B 中性子コンバータを使用した場合には、中性子捕獲反応により放出されるアルファ線と ^7Li のそれぞれの飛程は $9\mu\text{m}$ 及び $4\mu\text{m}$ と非常に短い。このため、 $\text{ZnS}/^6$

10

20

30

40

50

LiF半透明中性子シンチレータの作製法と同じ方法で、粉状の¹⁰B濃縮ホウ酸中性子コンバータあるいは¹⁰B₂O₃中性子コンバータとZnS：Ag蛍光体とを接着剤で混合した後、基板に塗布して製作すると、放出される⁷Liによる蛍光はほとんど放出されなくなり、発生時における蛍光の量が半減してしまう。

【0049】

有機系接着剤を用いてZnS/H₃¹⁰BO₃半透明中性子シンチレータを製作した。ZnS蛍光体としては従来から使用されているP11型ZnS：Ag蛍光体である日亜化学工業製1109-041ZnS蛍光体を用い、蛍光体と¹⁰B濃縮ホウ酸の重量比としては2：1を用いた。有機系接着剤としては、シリル化ウレタン樹脂系接着剤であるコニシ(株)製SUプレミアム[ソフト]を用い、全重量の8%の量を添加した。

10

【0050】

このZnS/H₃¹⁰BO₃半透明中性子シンチレータの熱中性子に対する検出効率を測定した結果、9.1%と従来から市販されてきた英国AST社製(Applied scintillation technologies)ZnS/⁶LiF半透明中性子シンチレータの約3分の1の検出効率しか得られなかった。

【0051】

[実施例]

図3に示すフローに従い、¹⁰B同位体濃度が90%以上の¹⁰B濃縮ホウ酸、変性脂環式ポリアミン、及び水、エチルアルコール、メチルアルコール、水とエチルアルコールの混合液、あるいは水とメチルアルコールの混合液を混合し重合させて作製した後、硬化遅延剤としてブレンディングメディウムを加えて混合し作製した¹⁰B含有透明接着性物質を中性子コンバータ兼接着剤として使用し、ZnS：Ag蛍光体と混合して作製した半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータについて説明する。

20

【0052】

¹⁰B濃縮ホウ酸としてはステラケミファ社製96%¹⁰B濃縮ホウ酸を使用し、この¹⁰B濃縮ホウ酸を微粉化し、その粒度の平均値が1.6μmのものを、以下に述べる全ての実施例で使用した。

【0053】

[実施例1]

エポキシ硬化剤の変性脂環式ポリアミンとして、日新レジン株式会社製の主剤Z-1用の変性脂環式ポリアミン型硬化剤である80分型硬化剤と透明型硬化剤を用いた。80分型硬化剤及び透明型硬化剤の主原材料はイソホロンジアミンである。これらの主な性能を表1に示す。

30

【0054】

【表1】

項目	80分型硬化剤	透明型硬化剤	20分型硬化剤
外観	淡黄色透明液状	無色透明液状	淡黄色透明液状
組成	変性脂環式ポリアミン	変性脂環式ポリアミン	変性脂肪族ポリアミン
粘度	100	400	70
比重	0.97	1.01	1
主剤に対する混合比	33%	50%	25%
主構成物	イソホロンジアミン	イソホロンジアミン	変性脂肪族ポリアミン

40

【0055】

重量比で、¹⁰B濃縮ホウ酸が1に対して、80分型硬化剤の場合は0.52及び透明型硬化剤の場合は0.9を混合し、いずれも¹⁰B濃縮ホウ酸と硬化剤を加えた量の0.2倍以上の量の水を加え、超音波を付与して重合反応を加速させ、少し黄色に着色した透明な¹⁰B含有接着性物質を得た。液状のままでは、ほんの少し黄色に着色しているが、時間をかけて固化させると、ほぼ透明の¹⁰B含有透明接着性物質が得られた。

【0056】

¹⁰B含有接着性物質の透過率等の性能を評価するため、容量が30ccの4つの陶器

50

るつばに、それぞれ¹⁰B濃縮ホウ酸1000mgと80分型硬化剤520mgを入れた後、水800mg、水400mgとメチルアルコール400mg、及び水400mgとエチルアルコール400mgの混合液の3種類の溶媒を加えて混合し重合させた後、水彩絵具の乾燥を遅らせるために使用されているウィンザー&ニュートン社製ブレンディングメディウムをそれぞれ400mg加えて混合し3種類の透明な¹⁰B含有接着性物質を製作した。重合に当たっては本田電子(株)製W-113型超音波洗浄機(周波数45kHz、出力100W)を用い10分間超音波により重合反応を促進させた。得られたいずれの¹⁰B含有接着性物質も非常に薄い黄色を呈していた。これらの¹⁰B含有接着性物質80mgを18mm×18mm×0.15mm(厚さ)のガラス板に塗布して乾燥させ、透過特性測定用サンプル1~3とした。

10

【0057】

これら3種類の¹⁰B含有透明接着性物質サンプル1~3の透過度は、日立製分光光度計U-3300を用いて測定した。波長が700nmの値を1として規格化した値をプロットした(図4)。水、及び水とメチルアルコールの混合液については、ほぼ同じ透過特性を示し、500nm近辺から透過度が徐々に下がり、ZnS:Ag蛍光体の蛍光スペクトルの立ち上がり波長に相当する360nmでは0.7前後となった。一方、水とエチルアルコールの混合液については、480nm近辺からの透過度の下がり方がさらにゆっくりとなり、360nmでも0.8(低下率20%)であり、最も良い透過特性を示した。結果を表2にまとめた。

【0058】

20

【表2】

	サンプル1	サンプル2	サンプル3
¹⁰ B濃縮ホウ酸	1000mg		
80分型硬化剤	520mg		
溶媒	水800mg	水400mg	水400mg
		MeOH400mg	EtOH400mg
遅延硬化剤	400mg		
360nmにおける透過率	0.65	0.74	0.82

【0059】

そこで、容量30ccの陶器るつばに、¹⁰B濃縮ホウ酸500mg、80分型硬化剤260mg、及び水200mgとメチルアルコール200mgの混合液を加えて混合し重合させた後、ウィンザー&ニュートン社製ブレンディングメディウムをそれぞれ200mg加えて混合し、透明な¹⁰B含有接着性物質を製作した。この¹⁰B含有透明接着性物質に水400mgを加え混合した後、下記で述べる2種類のZnS:Ag蛍光体を1250mg加えて混合し、5cm×5cm×0.3mm(厚さ)のアルミニウム基板に塗布し乾燥させて固化し、半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル4~5を製作した。

30

【0060】

サンプル4で用いたZnS:Ag蛍光体はアルファ線検出割合が0.51である粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体である。蛍光体の色は極めて薄い茶褐色を呈する。また、サンプル5で用いたZnS:Ag蛍光体はP11型蛍光体である日亜化学工業製1109-041蛍光体である。蛍光体の色は白色である。

40

【0061】

アルファ線検出割合が0.51である粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体は以下の工程により製作した。

【0062】

中心の粒度が8μmの硫化亜鉛50gに対して、硫化亜鉛の重量の0.015%に相当する硝酸銀と、硫化亜鉛の重量の6%に相当する塩化リチウムと、硫化亜鉛の重量の0.12%に相当する硫化ストロンチウムと、を添加し、蒸留水20ccを加えて混合した後、乾燥させた。黒鉛製るつば(外側が60mmで長さが50mm、内部が直径30mm

50

で底の厚さが10mm、上蓋の厚さ10mm、材料を入れる容積は直径30mmで長さ30mm、上蓋の中心には、内部で焼成材料から発生する昇華物の一部を逃すための1mmの穴を設けた)に乾燥させた焼成材料を入れた後、上蓋を閉め、電気炉に入れて焼成を行った。電気炉としては(株)デンケン社製の電気炉KDF S70型を使用した。焼成は以下の条件で行った。

焼成温度：820

カバーガス：CO₂を2リッター/分で流す

焼成時間：2時間

焼成された焼結物を粉状にした後、水で洗浄し、粒子線検出用ZnS：Ag蛍光体とした。

10

【0063】

粒子線検出用ZnS：Ag蛍光体のアルファ線照射とガンマ線照射に対する蛍光特性を調べた。蛍光特性を測定するサンプルは、顕微鏡用カバーガラス(サイズ：18mm×18mm、厚さ0.15mm)の上にニトムズ社製両面テープを張った後片面に粒子線検出用ZnS：Ag蛍光体の粉末を塗布した。この操作により両面テープの片面にZnS：Ag蛍光体粒子をほぼ一層塗布することができる。この方法を用いた場合のアルファ線照射に対する蛍光量(蛍光スペクトルの蛍光強度の積分値)に対する測定誤差は±10%である。

測定サンプルを蛍光光度計の励起光照射系のサンプル位置に設置してアルファ線照射及びガンマ線照射による蛍光スペクトルの測定を行った。

20

【0064】

なお、本発明で述べているアルファ線及びガンマ線を照射して得られる蛍光スペクトルの測定は、以下に示す機材と条件で行った。

【0065】

測定装置として株式会社日立製作所製分光蛍光光度計F-2500を使用し蛍光スリットを20nmに固定して測定した。アルファ線照射の際の線源としては英国アマシャム社製²⁴¹Amアルファ線源(直径5mm,線源強度：約1MBq)を使用し、ガンマ線照射の際の線源としては、同じ²⁴¹Amアルファ線源(直径5mm,線源強度：約1MBq)にアルミホイル(厚さ12μm)4枚からなるアルファ線遮蔽体を取り付けて60keVのガンマ線を照射した。

30

【0066】

得られた硫化ストロンチウム0.12%添加の粒子線検出用ZnS：Ag蛍光体のアルファ線照射蛍光スペクトルとガンマ線照射により求めたガンマ線照射蛍光スペクトルをその最大値を1としてそれぞれ規格化した蛍光スペクトルとした後、アルファ線照射蛍光スペクトルからガンマ線照射蛍光スペクトルを差し引くことによりアルファ線有感蛍光スペクトル求め、得られたこれら3種類の蛍光スペクトルを図12に示す。

【0067】

図12から、アルファ線を照射した際に放出される320nm~580nmの蛍光スペクトルでピーク波長が395nm~410nmであるアルファ線有感蛍光スペクトルと、ガンマ線あるいは電子線を照射した際に放出される380nm~560nmにわたる蛍光スペクトルでピーク波長が435nm~450nmである蛍光スペクトルに対応したガンマ線有感蛍光スペクトルとが、合成された蛍光スペクトルを示す粒子線検出用銀賦活硫化亜鉛(ZnS：Ag)蛍光体において、アルファ線有感蛍光スペクトルとガンマ線有感蛍光スペクトルを足し合わせた全蛍光スペクトルの強度に対して、ガンマ線有感蛍光スペクトルの強度の割合(アルファ線検出割合)は0.51であった。

40

【0068】

製作した半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル4~5の厚さを測定した結果、いずれも約350μmであった。

【0069】

半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル4~5について、中性子

50

線源としてAm-Li線源7.4GBqを用い、パラフィンブロック5cm厚で熱中性子化して検出特性を測定した。

【0070】

ZnS/¹⁰B中性子コンバータ半透明中性子シンチレータに中性子を照射した際得られるパルス信号をオシロスコープで測定し、中性子に対しての検出特性を測定した。シンチレータ試料の片側の面に光電子増倍管を配置して中性子信号を検出した。光電子増倍管としては浜松ホトニクス製R1924Aを用い、印加電圧1000Vで使用した。得られた中性子蛍光信号はレクロイ社製LT344型オシロスコープを用いて波形データの収集を行った。収集条件としては、垂直感度100mV/div、時間感度1μs/div、トリガレベル32mVに設定し、サンプリング周波数500MHzで測定した。2000信号を測定し、これらの信号を平均化して得た2種類の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの中性子信号波形を従来のAST社製ZnS/⁶LiF半透明シンチレータの中性子信号波形と共に図6に示す。粒子線検出用ZnS蛍光体：Agを使用したサンプル4の中性子信号波形が1μs以降に急速に減少するのに対して、従来のP11型ZnS蛍光体：Agを使用したシンチレータサンプル5はゆっくり減少しアフターグローの影響を受けていることが良くわかる。しかし、同じ従来のP11型ZnS蛍光体：Agを使用しているAST社製ZnS/⁶LiF半透明シンチレータに比較するとアフターグローの影響は約半分となっており、¹⁰B中性子コンバータの方が⁶Li中性子コンバータに対してアフターグローの影響が少なくなることが確認できた。

【0071】

また、熱中性子に対する検出効率は、各パルス信号波形の取得時に記録されたタイムスタンプを調べ一定時間内に取得されたパルス信号波形の数を求めることによりまず計数率を導出した後、検出効率が既知の⁶Liガラスシンチレータの計数率と相对比较を行うことにより求めた。粒子線検出用ZnS：Ag蛍光体を使用したシンチレータサンプル4の検出効率は22.8%、P11型ZnS：Ag蛍光体を使用したシンチレータサンプル5の検出効率は22.3%であった。

【0072】

得られた信号を基にアフターグローの影響を調べるために蛍光寿命特性の解析を行った。ZnS：Ag蛍光体の短い成分に当たる減衰時間は1μs以下であるといわれているので、1μsまで積分することで得られた総信号電圧の0.632倍(1-e⁻¹に該当)にあたる値に積分信号電圧が達した経過時間を短減衰時間と定義した。また、1パルスの中性子信号の1μsあるいは8μsまでの平均の積分信号電圧を蛍光のフォトン数に換算した値を1μsの平均フォトン数あるいは8μsの平均フォトン放出量と定義した。そして、アフターグローに当たる長い成分の減衰時間を8μsまでの積分で得られた総信号電圧の0.632倍(1-e⁻¹に該当)にあたる値に積分信号電圧が達した経過時間を長減衰時間と定義した。

【0073】

P11型ZnS：Ag蛍光体を用いた本発明の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル5と、同様にP11型ZnS：Ag蛍光体を用いた従来のZnS/⁶LiF半透明シンチレータである英国AST社製シンチレータの短減衰時間と長減衰時間を比較する。本発明の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの短減衰時間は0.39μs、長減衰時間は2.31μsであった。これに対し、英国AST社製シンチレータの短減衰時間は0.44μs、長減衰時間が2.84μsであった。比較すると、本発明の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの短減衰時間では88%及び長減衰時間では80%の時間と改善された。

【0074】

一方、粒子線検出用ZnS：Ag蛍光体を用いた半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル4の短減衰時間は0.26μs、長減衰時間は1.26μsであった。従来のAST社製シンチレータと比較すると、粒子線検出用ZnS：Ag蛍光体を用いた半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータは、短減衰時間では60%及

び長減衰時間では44%の時間となり大きく改善されることが分かった。

【0075】

また、1 μ sまで積分することで得られた総信号電圧は1 μ sの時間の間に放出された蛍光量に比例するため、あらかじめ光子放出量のわかった⁶Liガラスシンチレータの総信号電圧を使用して中性子信号毎に光子数を求めた。求めた光子数を用いて、P11型ZnS:Ag蛍光体を用いた本発明の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル5と粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体を用いた本発明の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル4及び市販されているAST社製ZnS/⁶LiF半透明中性子シンチレータの3つの光子数分布を比較して図7に示す。この結果より、従来のAST社製シンチレータの光子数分布に比較して、サンプル4のシンチレータとサンプル5のシンチレータは少し光子数が少ない領域にピークはあるものの、ほぼ同じ光子数分布が得られることが分かった。

10

【0076】

さらに、1 μ sの平均光子放出量は、従来のAST社製シンチレータが24000光子/パルスであるのに対して、本発明の粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体を用いた半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータは16000光子/パルス及びP11型ZnS:Ag蛍光体を用いた本発明の半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル5は17000光子/パルスであった。⁶Liガラスシンチレータの平均の光子放出量が6000光子/パルスであることから十分な放出量が得られることが分かった。

20

【0077】

【表3】

	サンプル4	サンプル5	市販品
¹⁰ B濃縮ホウ酸		500mg	
80分型硬化剤		60mg	
溶媒		水200mg	
		MeOH200mg	
遅延硬化剤		200mg	
ZnS:Ag蛍光体	α 線検出割合0.51	P11型(α 線検出割合0.29)	
	1250mg	1250mg	
中性子シンチレータ厚み	350 μ m	350 μ m	
熱中性子検出効率(%)	22.8%	22.3%	30.4%
短減衰時間(μ s)	0.26	0.39	0.44
長減衰時間(μ s)	1.26	2.31	2.84
光子数/パルス	16000	17000	24000

30

【0078】

粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体を用いた半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータサンプル4の検出効率、短減衰時間及び長減衰時間について、¹⁰B濃縮ホウ酸と80分型硬化剤の重量比による変化を調べた。80分硬化剤の量を1として、検出効率については図8に、短減衰時間及び長減衰時間については図9にプロットした。

40

【0079】

[実施例2]

変性脂環式ポリアミンを用いたもう一つの実施例として、高位置分解能の中性子ラジオグラフィに使用する厚さが非常に薄い15 μ mのスクリーン用半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの作製例について述べる。

【0080】

¹⁰B濃縮ホウ酸500mgに80分型硬化剤260mgを加えた後、水200mgとメチルアルコール200mgの混合液を溶媒として加えて混合し透明な¹⁰B含有接着性物質を製作した。重合に当たっては超音波洗浄機を用い10分間超音波により重合反応を促進させた。この¹⁰B含有接着性物質を水1200mgとメチルアルコール1200m

50

gの混合液で希釈した後、ZnS : Ag, Al蛍光体と混合し、その半分の量を10 cm × 10 cm × 0.3 mm (厚さ)のアルミニウム基板に塗布し乾燥させて固化して、半透明ZnS / ¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータを製作した。ZnS : Ag, Al蛍光体は、市販のP11型ZnS : Ag, Cl蛍光体と比較して、放出されるアルファ線に対する蛍光量が約1.4倍多い。本実施例では、蛍光体の粒度もできるだけ小さい平均粒度が2.5 μmの日亜化学工業製1109 - 149蛍光体を用いた。固化後、半透明ZnS / ¹⁰B中性子コンバータ中性子シンチレータの厚さを測定した結果、15 μmの厚さであった。本シンチレータは6か月以上経過してもひび割れを生ずることはなかった。

【0081】

この半透明ZnS / ¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータについて、中性子線源としてAm - Li線源7.4 GBqを用い、パラフィンブロック5 cm厚で熱中性子化して検出特性を測定した。特性測定法については、実施例1と同じ方法を用い、中性子に対する検出効率とフォトンの総放出量を求めた。フォトンの総放出量は、検出効率と8 μsまでの時間に得られたフォトンの数との積として求めた。その結果、検出効率は5%であり、フォトンの総放出量2700フォトンであった。従来から世界的に市販されている英国AST社製ZnS / ⁶LiF半透明中性子シンチレータの検出効率が30.4%、フォトンの総放出量が14500フォトンであることから、比較すると、420 μm厚さのある英国AST社製シンチレータに対して15 μmと約30分の1の厚さの本シンチレータにもかかわらず、検出効率では約6分の1、フォトンの総放出量も約6分の1であることがわかった。

【0082】

[実施例3]

変性脂環式ポリアミンの代わりに変性脂肪族ポリアミンを用いた実施例について述べる。

【0083】

変性脂肪族ポリアミンとして日新レジン株式会社製の主剤Z - 1用の変性脂肪族ポリアミン型硬化剤である20分型硬化剤を用いた。本硬化剤の主な仕様を表1に示す。

【0084】

容量30 ccの陶器るつばに¹⁰B濃縮ホウ酸500 mg、20分型硬化剤150 mg及び水200 mgとメチルアルコール200 mgの混合液を加えて混合し重合させた後、ウィンザー & ニュートン社製ブレンディングメEDIUMを200 mg加えて混合し透明な¹⁰B含有接着性物質を製作した。重合に当たっては超音波洗浄機を用い10分間超音波により重合反応を促進させた。本¹⁰B含有透明接着性物質は極めて薄い赤色を呈した。

【0085】

この¹⁰B含有接着性物質を水400 mgで希釈した後、ZnS : Ag蛍光体を1250 mg加えて混合した後、5 cm × 5 cm × 0.3 mm (厚さ)のアルミニウム基板に塗布し乾燥させて固化し、半透明ZnS / ¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータを製作した。ZnS蛍光体としては、実施例1と同様、アルファ線検出割合が0.51の粒子線検出用ZnS : Ag蛍光体を用いた。

【0086】

この半透明ZnS / ¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータについて、中性子線源としてAm - Li線源7.4 GBqを用い、パラフィンブロック5 cm厚で熱中性子化して検出特性を測定した。特性測定法については、実施例1と同じ方法を用いた。その結果、検出効率は25.2%、1 μsの平均フォトン放出量は18000フォトン/パルスであった。

【0087】

[実施例4]

変性脂環式ポリアミンの代わりに脂肪族ジアミンを用いた実施例について述べる。脂肪族ジアミンとしては、デンマークStruers社製の2 - メチル・ペンタメチレン・ジアミンを用いた。

【 0 0 8 8 】

容量 30 c c の陶器るつぼに ^{10}B 濃縮ホウ酸 500 m g、脂肪族ジアミン 130 m g 及び水 200 m g とエチルアルコール 200 m g の混合液を加えて混合し重合させた後、ウィンザー & ニュートン社製ブレンディングメディウムをそれぞれ 200 m g 加えて混合し透明な ^{10}B 含有接着性物質を製作した。重合に当たっては超音波洗浄機を用い 10 分間超音波により重合反応を促進させた。本 ^{10}B 含有透明接着性物質の色は透明であった。

【 0 0 8 9 】

この ^{10}B 含有接着性物質を水 400 m g で希釈し、ZnS : Ag 蛍光体を 1250 m g 加えて混合した後、5 c m × 5 c m × 0.3 m m (厚さ) のアルミニウム基板に半分の量を塗布し乾燥させて固化し、半透明 ZnS / ^{10}B コンバータ中性子シンチレータを製作した。ZnS 蛍光体としては、上記で述べたアルファ線検出割合が 0.51 である粒子線検出用 ZnS : Ag 蛍光体を用いた。

【 0 0 9 0 】

この ZnS / ^{10}B 中性子コンバータ半透明中性子シンチレータについて、中性子線源として Am - Li 線源 7.4 G B q を用い、パラフィンブロック 5 c m 厚で熱中性子化して検出特性を測定した。特性測定法については、実施例 1 と同じ方法を用い、中性子に対する検出効率と平均のフォトン放出量を求めた。検出効率は 28.2 %、1 μ s の平均フォトン放出量 18000 フォトン / パルスであった。検出特性が良いのは、脂肪族ジアミンが ^{10}B 濃縮ホウ酸と重合して透明になる重量が変性脂環式ポリアミンの重量の 50 % と非常に少ないために、



反応により放出される ^7Li とアルファ線、特に平均飛程が非常に短い ^7Li による発光が増加したためと考えられる。

【 0 0 9 1 】

実施例 3 と実施例 4 の結果を表 4 にまとめた。

【 0 0 9 2 】

【表 4】

	実施例3	実施例4
^{10}B 濃縮ホウ酸	500mg	500mg
硬化剤	Z-1 / 20分型硬化剤150mg	脂肪族ジアミン130mg
溶媒	水200mg	水200mg
	MeOH200mg	MeOH200mg
遅延硬化剤	200mg	200mg
ZnS: Ag蛍光体	α 線検出割合0.51	α 線検出割合0.51
	1250mg	1250mg
中性子シンチレータ厚み	350 μ m	
熱中性子検出効率 (%)	25.2	28.2
短減衰時間 (μ s)	0.263	0.258
長減衰時間 (μ s)	1.44	1.45
フォトン数 / パルス	18000	18000

【 0 0 9 3 】

[実施例 5]

^{10}B 同位体濃度が 90 % 以上の ^{10}B 濃縮ホウ酸、変性脂環式ポリアミン、及び水とエチルアルコールの混合液を混合し、完全に反応し重合して透明になるようにした ^{10}B 濃縮ホウ酸の量に対する変性脂環式ポリアミンの量を少なくして作製した後、ブレンディングメディウムを加えて混合し作製した ^{10}B 含有半透明接着性物質を中性子コンバータ兼接着剤として使用し、ZnS : Ag 蛍光体と混合した後、基板に塗布して乾燥し固化して作製した半透明 ZnS / ^{10}B コンバータ中性子シンチレータについて説明する。

【 0 0 9 4 】

^{10}B 濃縮ホウ酸としてはステラケミファ社製 96 % ^{10}B 濃縮ホウ酸を使用し、この

^{10}B 濃縮ホウ酸を微粉化し、その粒度の平均値が $1.6\ \mu\text{m}$ のものを使用した。エポキシ硬化剤の変性脂環式ポリアミンについては日新レジン株式会社製の主剤Z-1用の変性脂環式ポリアミン型硬化剤である80分型硬化剤を用いた。

【0095】

2つの容量30ccの陶器るつぼに ^{10}B 濃縮ホウ酸500mgと、反応後透明となる80分型硬化剤の量260mgの0.8倍及び0.7倍に当たる208mg及び182mgを加えて混合し重合させた後、水彩絵具の乾燥を遅らせるために使用されているウィンザー&ニュートン社製ブレンディングメディウムをそれぞれ200mg加えて混合し、2種類の透明な ^{10}B 含有接着性物質を製作した。重合に当たっては本田電子(株)製W-113型超音波洗浄機(周波数45kHz、出力100W)を用い10分間超音波により重合反応を促進させた。できたいずれの ^{10}B 含有半透明接着性物質も少し白色に白濁した。

10

【0096】

それぞれの ^{10}B 含有半透明接着性物質を水400mgで希釈しZnS:Ag蛍光体を1250mg加えて混合した後、5cm×5cm×0.3mm(厚さ)のアルミニウム基板に塗布し乾燥させて固化し、半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータサンプル6~7を製作した。ZnS蛍光体としては、アルファ線検出割合が0.51である粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体を用いた。これら2個のシンチレータは2か月後に溝の細い割れ目が少し生じた。

【0097】

硬化剤の量が0.8倍と0.7倍の2種類の半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータサンプル6及び7について、中性子線源としてAm-Li線源7.4GBqを用い、パラフィンブロック5cm厚で熱中性子化して検出特性を測定した。特性測定法については、実施例1と同じ方法を用い、熱中性子に対する検出効率及び短減衰時間と長減衰時間を求めた。その結果、硬化剤の量が0.8倍と0.7倍の2種類の半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータの検出効率はそれぞれ、サンプル6が21.1%、サンプル7が21.9%であった。

20

【0098】

粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体を用いたZnS/ ^{10}B 中性子コンバータ半透明中性子シンチレータの検出効率、短減衰時間及び長減衰時間については、 ^{10}B 濃縮ホウ酸と80分型硬化剤の重量比による変化を調べるために、80分硬化剤の量を0.8及び0.7として、検出効率については図8に、短減衰時間及び長減衰時間については図9にプロットした。

30

【0099】

[実施例6]

^{10}B 同位体濃度が90%以上の ^{10}B 濃縮ホウ酸、変性脂環式ポリアミン、及び水とエチルアルコールの混合液を混合し、完全に反応し重合して透明になるようにした ^{10}B 濃縮ホウ酸の量に対する変性脂環式ポリアミンの量を60%から20%まで下げて加えて混合し反応させた後、ブレンディングメディウムを加えて混合して作製した ^{10}B 含有半透明接着性物質を中性子コンバータ兼接着剤として使用し、ZnS:Ag蛍光体と混合した後、基板に塗布して乾燥し固化して作製した半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータについて説明する。

40

【0100】

^{10}B 濃縮ホウ酸としてはステラケミファ社製96% ^{10}B 濃縮ホウ酸を使用し、この ^{10}B 濃縮ホウ酸を微粉化し、その粒度の平均値が $1.6\ \mu\text{m}$ のものを使用した。エポキシ硬化剤の変性脂環式ポリアミンについては日新レジン株式会社製の主剤Z-1用の変性脂環式ポリアミン型硬化剤である80分型硬化剤を用いた。

【0101】

5つの容量30ccの陶器るつぼに ^{10}B 濃縮ホウ酸500mg、反応後透明となる80分型硬化剤の量260mgの0.6倍、0.5倍、0.4倍、0.3倍そして0.2倍

50

に当たる156mg、130mg、104mg、78mgそして52mg及び水200mgとエチルアルコール200mgの混合液それぞれ加えて混合し重合させた後、水彩絵具の乾燥を遅らせるために使用されているウィンザー&ニュートン社製ブレンディングメディウムをそれぞれ200mg加えて混合し5種類の透明な ^{10}B 含有接着性物質を製作した。重合に当たっては本田電子(株)製W-113型超音波洗浄機(周波数45kHz、出力100W)を用い10分間超音波により重合反応を促進させた。できたいずれの ^{10}B 含有半透明接着性物質も白色に白濁した。

【0102】

それぞれの ^{10}B 含有半透明接着性物質を水400mgで希釈しZnS:Ag蛍光体を1250mg加えて混合した後、5cm×5cm×0.3mm(厚さ)のアルミニウム基板に半分の量を塗布し乾燥させて固化し、半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータサンプル8~13を製作した。ZnS蛍光体としては、アルファ線検出割合が0.51である粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体を用いた。これら5個のシンチレータは6か月経過してもひび割れは生じなかった。

10

【0103】

硬化剤の量が0.6倍から0.2倍までの5種類のZnS/ ^{10}B 中性子コンバータ半透明中性子シンチレータについて、中性子線源としてAm-Li線源7.4GBqを用い、パラフィンブロック5cm厚で熱中性子化して検出特性を測定した。特性測定法については、実施例1と同じ方法を用い、熱中性子に対する検出効率及び短減衰時間と長減衰時間を求めた。その結果、硬化剤の量が0.6倍から0.2倍までの5種類の半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータの検出効率はそれぞれ、21.2%、21.5%、21.7%、19.1%そして18.2%を示すことがわかった。

20

【0104】

以上で示した粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体を用いたZnS/ ^{10}B 中性子コンバータ半透明中性子シンチレータの検出効率、短減衰時間及び長減衰時間については、 ^{10}B 濃縮ホウ酸と80分型硬化剤の重量比による変化を調べるために、80分型硬化剤の量を0.6、0.5、0.4、0.3及び0.2として、検出効率については図8に、短減衰時間及び長減衰時間については図9にプロットした。

【0105】

ここで、図8及び図9を使って実施例1から実施例6の検出効率、短減衰時間及び長減衰時間の結果についてまとめる。図8は、80分型硬化剤の比率を1から0.2まで変化させて熱中性子に対する検出効率の変化を示している。80分型硬化剤の重量比が1の場合は透明度が高いため検出効率が最も良い。その後、重量比を下げてゆくと濃縮ホウ酸が完全に溶けていない状態となり ^{10}B 含有接着性物質は白濁してくるため、 ^{10}B の中性子捕獲反応により発生する蛍光が減少すると同時に透明度も下がるため、検出効率が下がっている。しかし、課題を解決するための手段において述べたように従来の有機系接着剤を用いて製作した半透明ZnS/ $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ 中性子シンチレータの熱中性子に対する検出効率が9.1%であることから、いずれの検出効率も2倍以上を確保できることが分かった。

30

【0106】

また、短減衰時間と長減衰時間の硬化剤の重量比依存性を示す図9では、80分型硬化剤の比率が1の場合、透明度が良いため、短減衰時間及び長減衰時間とも、他に比較し短くなっている。また、80分型硬化剤の比率が下がるに従い透明度が下がるため短減衰時間及び長減衰時間とも長くなっていることが確認できる。しかし、従来の半透明ZnS/ ^6LiF 中性子シンチレータであるAST社製シンチレータのアフターグローの効果を示す長減衰時間が2.82 μs であるのに対して、本発明の半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータの長減衰時間は半分以下と非常に短くなっており、アフターグローの効果を半減されていることが確認できた。

40

【0107】

【表 5】

	サンプル6	サンプル7	サンプル8	サンプル9	サンプル10	サンプル11	サンプル12
^{10}B 濃縮ホウ酸	500mg						
80分型硬化剤	208mg	182mg	156mg	130mg	104mg	78mg	52mg
溶媒	水200mg						
	MeOH200mg						
遅延硬化剤	200mg						
ZnS:Ag蛍光体	α 線検出割合0.51						
	1250mg						
中性子シンチレータ厚み	350 μm	350 μm	350 μm	350 μm	350 μm	340 μm	340 μm
熱中性子検出効率(%)	21.1	21.9	21.2	21.5	21.7	19.1	18.2
短減衰時間(μs)	0.264	0.263	0.265	0.269	0.263	0.269	0.269
長減衰時間(μs)	1.42	1.45	1.48	1.49	1.44	1.48	1.51
フォトン数/パルス	16000	17000	15000	17000	18000	17000	19000

10

【0108】

[実施例7]

実施例6で説明した80分型硬化剤の比率が0.5である半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータについて、混合するZnS蛍光体の重量を ^{10}B 濃縮ホウ酸($\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$)の重量に対して1:1ないし3:1の比とした半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータについて説明する。

【0109】

6つの容量300ccの陶器るつぼに ^{10}B 濃縮ホウ酸500mg、反応後透明となる80分型硬化剤の量の0.5倍に当たる80分型硬化剤260mg及び水200mgとエチルアルコール200mgの混合液を加えて混合し重合させた後、水彩絵具の乾燥を遅らせるために使用されているウィンザー&ニュートン社製ブレンディングメディウムをそれぞれ200mg加えて混合し6つの透明な ^{10}B 含有接着性物質を製作した。それぞれの ^{10}B 含有半透明接着性物質に、上記で述べた粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体として500mg、750mg、1000mg、1250mg、1500mg及び1750mgを加えて水400mgでさらに希釈した後良く混合し、5cm×5cm×0.3mm(厚さ)のアルミニウム基板に半分の量を塗布し乾燥させて固化して6種類の半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータサンプル13~18を製作した。粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体の ^{10}B 濃縮ホウ酸500mgに対する比率は、それぞれ1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1そして3.5:1に当たる。

20

30

【0110】

これら6種類の半透明ZnS/ ^{10}B コンバータ中性子シンチレータについて、中性子線源としてAm-Li線源7.4GBqを用い、パラフィンブロック5cm厚で熱中性子化して検出特性を測定した。特性測定法については、実施例1と同じ方法を用い、それぞれ熱中性子に対する検出効率及び短減衰時間と長減衰時間を求めた。

【0111】

粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体の ^{10}B 濃縮ホウ酸500mgに対する比率が1:1から3.5:1まで変化した場合のZnS/ ^{10}B 中性子コンバータ半透明中性子シンチレータの検出効率の変化を図10に示す。この結果により、比率が2:1で熱中性子に対する検出効率が最も良い値18.1%を示すことがわかった。なお、3.5:1の場合には接着材料が減少したため接着能力が減少しひび割れを起こしてしまった。

40

【0112】

また、同様に短減衰時間と長減衰時間については、粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体の比率に対する依存性を図11に示す。この結果、重量比が1の場合には透明度が良いことから、短減衰時間と長減衰時間は最も短くなり、その後重量比が1.5:1から3.5:1までは短減衰時間と長減衰時間はほぼ同じ割合で長くなってゆくことがわかる。粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体の量が増加すると透明度が悪くなるのが原因と考えられる。

【0113】

以上の結果をまとめると、粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体の ^{10}B 濃縮ホウ酸に対する比率が1:1ないし3:1で良い検出特性を示すことがわかる。

50

【0114】

[実施例8]

半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの表面を水分から保護するために、耐水機能を持つ透明フィルムで半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの表面にラミネート加工する耐水処理例と半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの表面に耐水機能を持つ透明なコーティング剤を塗布する耐水処理例について説明する。

【0115】

本発明の¹⁰B含有半透明接着性物質は水に対して溶解する特性を持っている。このため、半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータとして使用する場合にはその表面を水分から防護するために耐水機能を持たせる必要がある。

10

【0116】

¹⁰B濃縮ホウ酸としてはステラケミファ社製96%¹⁰B濃縮ホウ酸を使用し、この¹⁰B濃縮ホウ酸を微粉化し、その粒度の平均値が1.6μmのものを使用した。エポキシ硬化剤の変性脂環式ポリアミンについては日新レジン株式会社製の主剤Z-1用の変性脂環式ポリアミン型硬化剤である80分型硬化剤を用いた。

【0117】

容量30ccの陶器るつぼに¹⁰B濃縮ホウ酸500mgと、反応後透明となる80分型硬化剤の量260mgの0.5倍に当たる130mg及び水200mgとエチルアルコール200mgの混合液を加えて混合し重合させた後、水彩絵具の乾燥を遅らせるために使用されているウィンザー&ニュートン社製ブレンディングメディウムをそれぞれ200mg加えて混合し透明な¹⁰B含有接着性物質を製作した。重合に当たっては本田電子(株)製W-113型超音波洗浄機(周波数45kHz、出力100W)を用い10分間超音波により重合反応を促進させた。

20

【0118】

この¹⁰B含有半透明接着性物質を水400mgで希釈し、上記で述べたアルファ線検出割合が0.51である粒子線検出用ZnS:Ag蛍光体を1250mg加えて良く混合した後、5cm×5cm×0.3mm(厚さ)のアルミニウム基板に塗布し乾燥させて固化し2つの半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータを製作した。

【0119】

製作した2つ半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータの1つには、シンチレータの表面にラミネート加工する耐水処理を行った。ラミネートフィルムとしては、30μmの厚さのものを使用した。ラミネータとしてはフジプラ(株)製LPD3212型を用いた。ZnS/¹⁰B中性子コンバータを塗布した5cm×5cm×0.3mm(厚さ)のアルミニウム基板をラミネートフィルムで挟んだ後、ラミネート温度を140に設定しラミネート速度を140mm/分の条件で加工処理を行った。

30

【0120】

熱中性子に対する検出効率についてラミネート加工処理前と処理後を比較すると、処理前が21.2%に対して処理後は20.9%となり、統計誤差が±0.4%であることからラミネート加工処理によって検出効率が劣化することがないことを確認した。

40

【0121】

次にもう一つの半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性子シンチレータについては、表面に耐水機能を持つ透明なコーティング剤を塗布する耐水処理を行った。使用した透明なコーティング剤は常温ガラスコーティング剤である(株)日興製テリオスコートNP-360QDを用いた。本コーティング剤に使用されている溶媒はイソプロピルアルコールである。イソプロピルアルコールは¹⁰B濃縮ホウ酸と変性脂環式ポリアミンの反応の溶媒として機能しなかったことから、製作した中性子コンバータ半透明中性子シンチレータの表面を融かすことがないため選択した。

【0122】

基板の反対面をマスキングテープで保護した後、半透明ZnS/¹⁰Bコンバータ中性

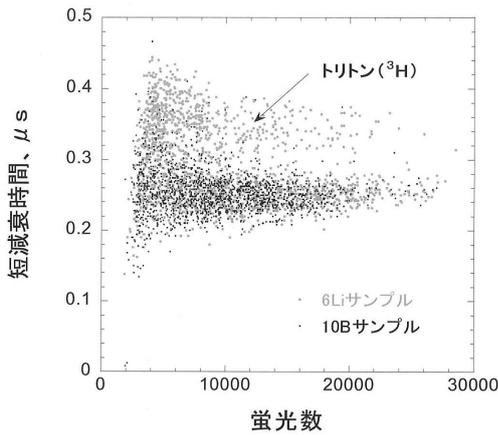
50

子シンチレータを日興製テリオスコートNP-360QDの原液に浸し、その後垂直に持ち上げ、良く原液を振り切った後乾燥させた。乾燥した後マスキングテープを剥がし、塗布処理前と処理後の厚さを測ることにより、塗布されたコーティング剤の厚さを測定した。その結果、本塗布方法によるコーティング剤の厚さは40～50μmであることがわかった。処理後耐水機能を水に浸して確認した。その結果、水を完全にはじき耐水機能が確保されていることを確認した。

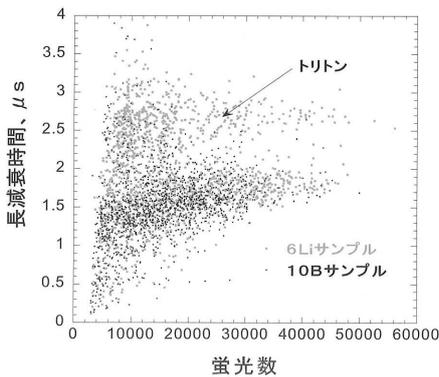
【0123】

また、コーティング剤による防水処理前と処理後を比較すると、処理前が19.9%に対して処理後は20.0%となり、統計誤差が±0.4%であることからコーティング剤による防水処理によっても検出効率が劣化することがないことを確認した。

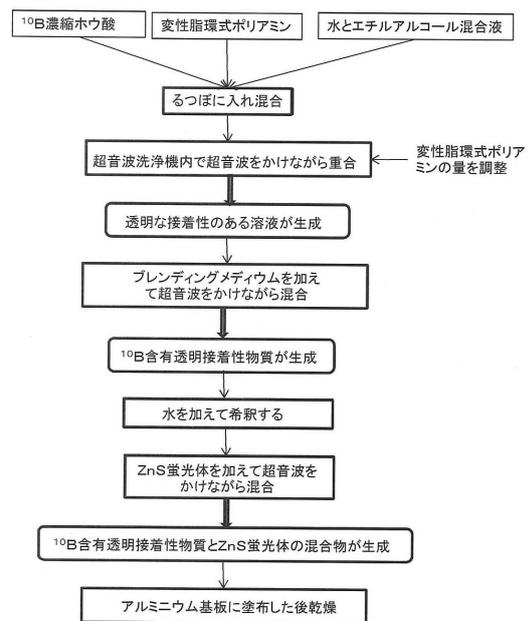
【図1】



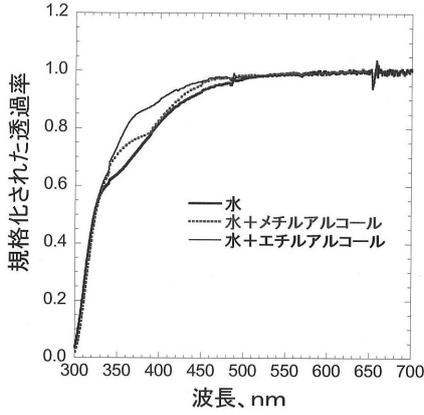
【図2】



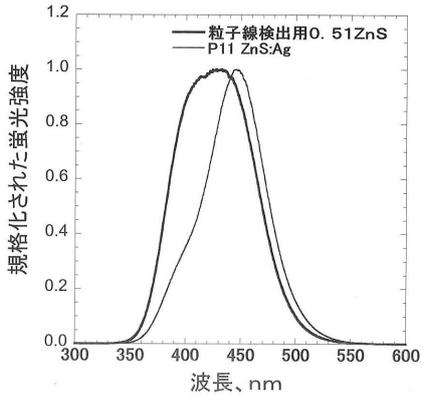
【図3】



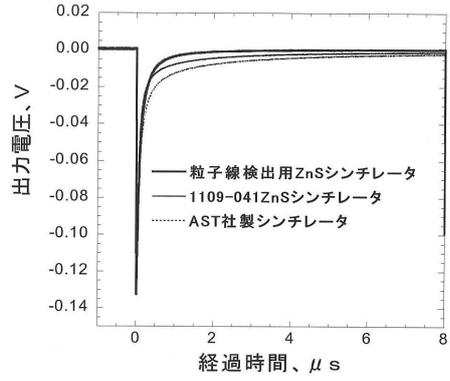
【図4】



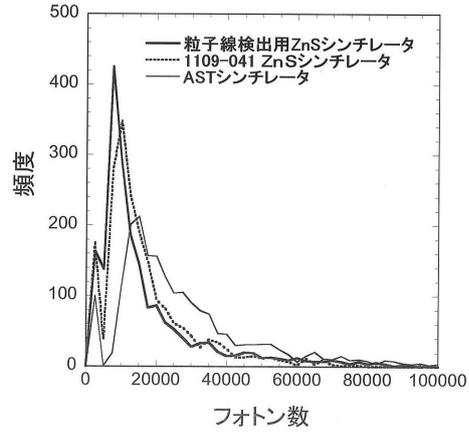
【図5】



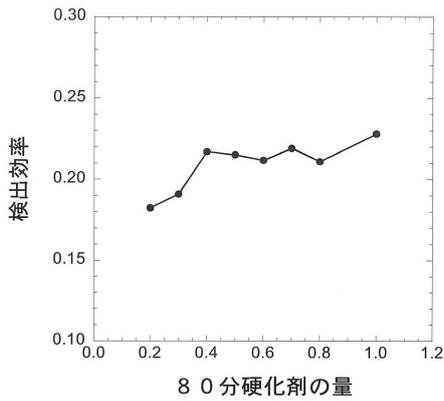
【図6】



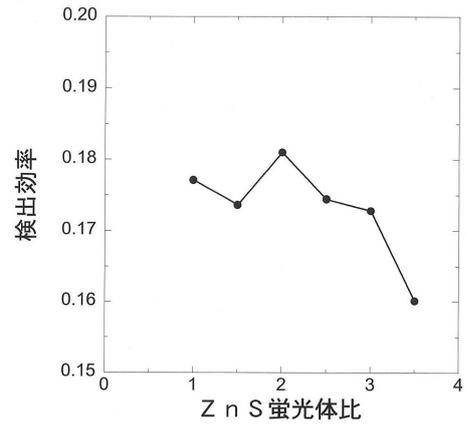
【図7】



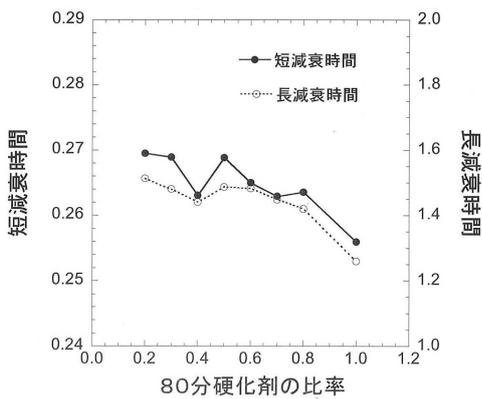
【図8】



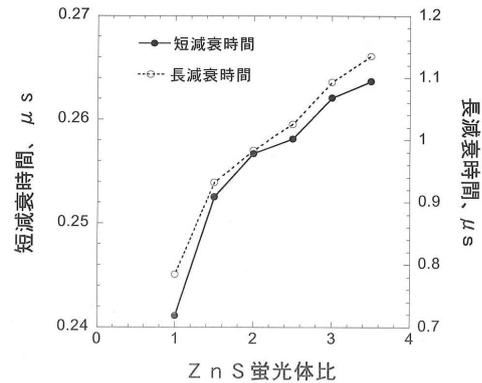
【図10】



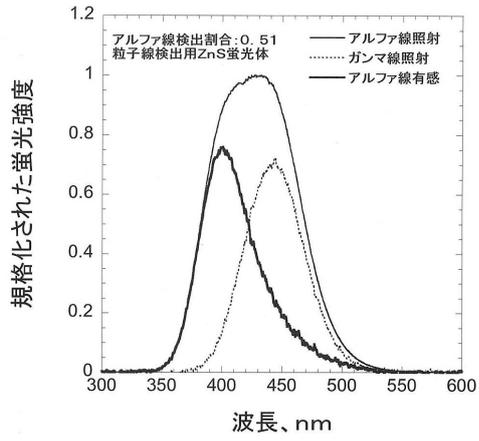
【図9】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 中村 龍也

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 東海研究開発センター 原子力科学研究所内

(72)発明者 片桐 政樹

茨城県水戸市河和田1丁目1694-18

(72)発明者 筒井 紀彰

埼玉県秩父郡小鹿野町小鹿野755番地1号 株式会社秩父富士内

審査官 長谷川 聡一郎

(56)参考文献 中国特許出願公開第102382385(CN, A)

特開2005-200461(JP, A)

特開2007-070496(JP, A)

特開昭61-073099(JP, A)

特開平02-114193(JP, A)

特開昭56-133349(JP, A)

特開昭52-035235(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01T 1/00-7/12

C09K 11/00-11/89

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)