

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3714918号

(P3714918)

(45) 発行日 平成17年11月9日(2005.11.9)

(24) 登録日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C09K 11/06

C09K 11/06 G01

G01T 1/161

G01T 1/161 E

G01T 1/20

G01T 1/20 B

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-61579 (P2002-61579)	(73) 特許権者	503360115
(22) 出願日	平成14年3月7日(2002.3.7)		独立行政法人科学技術振興機構
(65) 公開番号	特開2003-113372 (P2003-113372A)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(43) 公開日	平成15年4月18日(2003.4.18)	(74) 代理人	100110249
審査請求日	平成14年3月7日(2002.3.7)		弁理士 下田 昭
(31) 優先権主張番号	特願2001-231205 (P2001-231205)	(72) 発明者	澁谷 憲悟
(32) 優先日	平成13年7月31日(2001.7.31)		東京都府中市天神町3-14-15 モナークコート401
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	越水 正典
			東京都目黒区駒場1-28-11 コーポ松202
特許法第30条第1項適用	応用物理学会等主催の研究 会「放射線検出器とその応用」(第16回)プログラム 「ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物のシン チレーション特性:減衰時定数と相対発光強度」澁谷憲 悟ら(平成14年2月6日)に発表	(72) 発明者	竹岡 裕子
			東京都千代田区紀尾井町7-1
		(72) 発明者	浅井 圭介
			東京都目黒区目黒1-9-12
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線検出装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 AMX_3 (式中、AはR-NH₃若しくはR'=NH₂又はこれらの混合を表し、Rはアミノ基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいメチル基又は水素を表し、R'はアミノ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいメチレン基を表し、Xはハロゲン原子又はその混合を表し、MはIVa族金属、Eu、Cd、Cu、Fe、Mn又はPdを表す。)で表される有機・無機ペロブスカイト型ハイブリッド化合物をシンチレーターとして用いる放射線検出装置。

【請求項2】

前記有機・無機ペロブスカイト型ハイブリッド化合物の形態が単結晶である請求項1に記載の放射線検出装置。 10

【請求項3】

低LET放射線を検出するための請求項1又は2に記載の放射線検出装置。

【請求項4】

前記低LET放射線がパルスである請求項3に記載の放射線検出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、線、X線、電子線、重荷電粒子線及び中性子線等の電離性放射線の検出装置に関し、更に詳細には発光の立ち上がりから消滅に至る時間がサブナノ秒オーダーと極 20

めて短い放射線検出装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

シンチレーターは固体の輻射緩和現象を利用して、電離放射線を光学的に検出・測定するものである。近年、物理、化学、生物及び医療などの分野において、短パルス放射線の利用が進められており、短パルス放射線を簡易に測定する方法が求められている。例えば、医療機器であるPET（ポジトロン・エミッション・トモグラフィー）では、シンチレーターの時間分解性能が測定系の位置分解能に直結するため、シンチレーターの時間分解能が高ければ高いほど、より精密な診断を行うことができる。従って、高時間分解能シンチレーターに対する要請は極めて大きい。

10

【0003】

シンチレーターには、アントラセンなどの有機結晶を用いたもの、タリウムを注入した沃化ナトリウムなどの無機結晶を用いたもの、また最近開発が進められているPWOなどのセラミックスを用いたものなどが挙げられるが、これらの発光の減衰時定数は速いものでもナノ秒のオーダーにすぎない。実用化されているシンチレーターのうち弗化バリウムは唯一サブナノ秒の減衰時定数（600ピコ秒）を持つが（M. Laval, M. Moszynski, R. A Illemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru and J. Vacher, Nucl. Instru. Meth., 206 (1983) 169）、発光波長が紫外域に属するので実用上の制約が大きい。このような無機シンチレーターは大きく二つのグループに分類することができ、その一方は、発光量子収率が大きい、時定数が200ナノ秒以上の遅いシンチレーター（NaI(Tl), CsI(Tl), CsI(Na), BGO, CdWO₄ など）であり、もう一方は、発光量子収率は小さいが、時定数が~1ないし30ナノ秒の速いシンチレーター（BaF₂, CsF, CeF₃, CsI、有機シンチレーターなど）である。例えば、GSO(Ce)は中間的な発光強度と中間的な時定数（60ナノ秒）を有するが、性能において実用上の要求を満たしていない（Carel W.E van Eijk "Nuclear Instruments & Method in Physics Research Section A- Accelerators Spectrometers Setectors and Associated Equipment" Nucl. Instr. and Meth. A 392: (1-3) 285-290 JUN 21 1997, 460: (1) 1-14 MAR 11 2001）。

20

このように理想的なシンチレーターは未だ見出されておらず、現在でも高い発光強度と短い時定数を併せ持った材料の探索が続けられている。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本出願人らは既に有機無機ハイブリッド化合物シンチレーターとして二次元層状化合物（R-NH₃）₂MX₄を用いた放射線検出装置を報告している（特願2001-006132）。この化合物は自己組織的に構成された量子井戸構造内に極めて束縛エネルギーの大きな励起子を有し、その減衰時定数は約100ピコ秒であり、これまでに報告されたシンチレーターの中では発光の立ち上がりから消失に至るまでの時間が最も短い物質の一つである。しかし、無機結晶やセラミックスに比べて結晶形成能が低い、大きな体積を有する結晶を作製するのは困難である。したがって、重荷電粒子などの高LET放射線のパルスを検出する場合には、そのスピコート膜でも十分なシンチレーション効率を得られるが、線、高速電子線などの低LET放射線のパルスを検出する場合には、LET（線エネルギー付与）が低くなるにつれてシンチレーション効率が低下するという短所がある。

40

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決し、大きな発光強度と短い時定数を併せ持ったシンチレーターを用いた放射線検出装置を提供するものである。

即ち、本発明者らは一般式AMX₃（式中、A、M及びXについては後記参照のこと。）で表されるペロブスカイト型有機・無機ハイブリッド化合物三次元化合物が電離放射線によって励起されたときの緩和過程に強い輻射が伴うことを発見し、かつそのシンチレーション発光が可視域に単一のピークを有し、またその発光の立ち上がりから消失に至るまで

50

の時間が二次元層状化合物 $(R - NH_3)_2 MX_4$ との比較においては長いものの、他の一般的なシンチレーターよりも短いことを見出した。

更に、発明者らは、この三次元化合物の良質でかつ大体積の結晶をその溶液から成長させることに成功し、かつ、短パルス電子線を照射する実験において、その輻射緩和過程がサブナノ秒単位の高速な励起子発光であることを見出した。

【0006】

三次元化合物 AMX_3 (式中、A、M及びXについては後記参照のこと。)は、二次元層状化合物 $(R - NH_3)_2 MX_4$ と比較すると有機層と無機層の積層構造を有しないため、励起子の束縛エネルギーは低い(前者で約40meV、後者で約300meVである。)、それでもなお、室温でピーク波長が550nmの励起子発光が観測され得る。

また、この三次元化合物は、二価金属に配位した六個のハロゲンXが隣接するクラスターによって共有されることで、三次元的なネットワークを構成しているため、二次元層状化合物 $(R - NH_3)_2 MX_4$ と比較して結晶形成能が高い。したがって、大体積の結晶が容易に得られ、低LET放射線に対するシンチレーション効率の向上が実現される。

【0007】

このような三次元化合物の特性を考えると、この化合物、特にその結晶は広く一般的な電離放射線の高速応答シンチレーターとして用いることができる。他方、二次元層状化合物 $(R - NH_3)_2 MX_4$ は、極めて短い超単パルス放射線向けの超高速応答シンチレーター、もしくは高LET放射線を同化合物のスピンコート膜によって簡易に検出するためのシンチレーターなどとして、特殊な場合に用いられる。したがって、この両者について、その用途に応じた適切な使い分けが可能である。

特に、本発明の三次元化合物の結晶は従来の二次元層状化合物では検出することが困難であった、線、X線などの低LET放射線を、他の無機結晶、有機結晶、セラミックスなどの一般的なシンチレーターよりも、高い時間分解能で検出することを可能とする。

【0008】

即ち、本発明は、一般式 AMX_3 (式中、Aは $R - NH_3$ 若しくは $R' = NH_2$ 又はこれらの混合を表し、Rはアミノ基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいメチル基又は水素を表し、R'はアミノ基又はハロゲン原子で置換されていてもよいメチレン基を表し、Xはハロゲン原子又はその混合を表し、MはIVa族金属、Eu、Cd、Cu、Fe、Mn又はPdを表す。)で表される有機・無機ペロブスカイト型ハイブリッド化合物をシンチレーターとして用いる放射線検出装置である。このA部分が混合である有機・無機ペロブスカイト型ハイブリッド化合物として、例えば、 $(CH_3NH_3)_{(1-x)}(NH_2CH=NH_2)_x PbBr_3$ ($0 < x < 1$)などが挙げられる。この放射線検出装置は、低LET放射線、特にパルスの低LET放射線を検出するために適する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる、 AMX_3 (式中、Aは $R - NH_3$ 若しくは $R' = NH_2$ 又はこれらの混合を表す。R、R'、M及びXは上記参照)で表されるシンチレータでは、Aとして $[CH_3NH_3]^+$ や $[NH_4]^+$ などの体積の小さな一価の陽イオンを用いる。従来の二次元有機・無機ペロブスカイトハイブリッド化合物 $(R - NH_3)_2 MX_4$ は、炭化水素基Rとして、例えばnが2~18なる整数のアルキル基 $(C_nH_{2n+1})-$ などを採用しているため、ハロゲン化鉛の正八面体型クラスターが形成する無機層平面が互いに有機物によって隔てられた多重層状構造となる。しかし、本発明においてこれら $(R - NH_3)$ や $(R' = NH_2)$ の体積はハロゲン化鉛のクラスターの体積よりも小さいので、無機層間が有機物に隔てられることは無く、無機物の三次元ネットワークが形成され、有機物はハロゲン化金属の正八面体型クラスターの隙間に入り込む。常温における基本構造を図1に示す。図1は、本発明のハロゲン化金属(鉛等)の隙間に $(R - NH_3)$ や $(R' = NH_2)$ で表される有機物が収まる様子を示している。

【0010】

本発明の放射線検出器は、シンチレーター及び受光器からなり、三次元ペロブスカイト型

10

20

30

40

50

化合物をシンチレーターとして用いることを特徴とする。

本発明で用いる三次元ペロブスカイト型化合物は一般式 AMX_3 で表される化合物であり、 A は $R-NH_3$ 若しくは $R'=NH_2$ 又はこれらの混合を表す。

ここで ($R-NH_3$) 及び ($R'=NH_2$) についての条件は、上記三次元化合物の隙間に収まる大きさを有し、かつ一価の陽イオンであることである。具体的には、 R はメチル基又は水素であり、このメチル基はアミノ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。一方、 R' はメチレン基を表し、このメチレン基はアミノ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。この ($R-NH_3$) 及び ($R'=NH_2$) の例として、 $H-NH_3$ 、 CH_3-NH_3 、 $NH_2CH=NH_2$ (ホルムアミディニウムイオン、formamidinium cation) 等が挙げられる。しかし、 $C_2H_5-NH_3$ になると二次元層状化合物 (特願2001-006132) となり本発明の三次元化合物にはならない。

10

【0011】

また、上記一般式の X はハロゲン原子を表し、好ましくは Cl 、 Br 又は I である。化合物の安定性の観点からは Br が最も好ましく、低LET放射線検知の観点からは原子番号の大きな I が最も好ましい。また、 X はこれらハロゲンの混合であってもよい。 M は IVa 族金属、 Eu 、 Cd 、 Cu 、 Fe 、 Mn 又は Pd であり、好ましくは IVa 族金属又は Eu 、より好ましくは IVa 族金属、更に好ましくは Ge 、 Sn 又は Pb 、最も好ましくは Pb である。

このシンチレータは、後述するような単結晶であることが好ましいが、必ずしも単結晶である必要は無く、例えば固体基板上にスピコート法などによって塗布された多結晶であってもよい。この固体基板については、基板自体からの発光が無く測定の障害にならなければよく、例えばシリコン結晶の使用が可能である。

20

このシンチレーターは可視域で発光するため、受光器には光電子増倍管などが用いられる。例えば、シンチレーターが光電子増倍管の受光面に接触した構造、シンチレーターと光電子増倍管が光ファイバーなどの導光管で連結されている構造、シンチレーターの発光をシンチレーターから離れている受光ポートで受けて、この受光ポートと光電子増倍管と導光管が連結されている構造等が挙げられる。受光器の信号は通常の方法で処理される。

【0012】

【実施例】

実施例 1

30

室温で容積が 200ml のフラスコ内に 60.22g の臭化水素酸 (HBr 、和光純薬工業株式会社製、濃度 0.48) を入れておき、徐々に 27.06g の 40% メチルアミン水溶液 (和光純薬工業株式会社製、濃度 0.41) を少しずつ滴下した。発熱反応であるため、フラスコは水浴しておく。最終的に臭化水素酸 HBr とメチルアミン CH_3NH_2 を $1:1$ のモル比となるまでメチルアミンを滴下した。滴下終了後スターでかき混ぜながら一時間放置して反応を完結させ、無色透明の臭化メチルアミン水溶液を得た。エバポレーターで水分を蒸発させると (湯浴の温度は 45)、白い臭化メチルアミンの粉末が残ったので、これをジエチルエーテルで洗浄 (吸引ろ過) し、未反応物を除去したのち乾燥させた。回収量は 35.98g であり、回収率は 90.0% であった。

次に、室温で容積が 200ml の三叉フラスコ内に上記のようにして得られた臭化メチルアミン 18.8g を 100ml の DMF に溶解させておいたものに、 61.62g の臭化鉛 $PbBr_2$ (高純度化学株式会社製、純度 99.99%) を、最終的に臭化メチルアミンと臭化鉛 $PbBr_2$ のモル比が $1:1$ となるまで少量ずつ加えた。三叉フラスコ内に空气中の水分との反応を避けるために、乾燥窒素を定常的に三叉フラスコ内に流しながら、この混合液をスターでかき混ぜながら一時間放置して反応を完結させ、ペロブスカイト型化合物 (CH_3NH_3) $PbBr_3$ の DMF 溶液 (無色透明) を得た。エバポレーターで溶媒を蒸発させると (湯浴の温度は約 80)、赤いペロブスカイト型化合物の微結晶粉末が残ったので、これをジエチルエーテルで洗浄し、未反応物を除去したのち乾燥させた。回収量は 78.41g であり、回収率は 97.5% であった。

40

【0013】

50

次に、シンチレーターとして用いるペロブスカイト型化合物の単結晶を図2に概略を示す装置を用いて貧溶媒拡散法に従って作製した(平山令明編著、「有機結晶作製ハンドブック 8章 有機金属錯体の結晶化」(平成12年)丸善出版株式会社を参照のこと。)。ペロブスカイト型化合物の微結晶粉末をなるべく少量の良溶媒(脱水したDMF)に溶解させ、保持能力約0.1 μ mのフィルター(MILLIPORE社製、Millex-LG SLLG H25NB)を用いて未溶解物を濾過した。この溶液を、結晶を析出させるための容器(ガラス瓶A)に入れた。ガラス瓶Aには、予め純水中で超音波洗浄したものをを用いた。次に、貧溶媒(トルエン、ジエチルエーテル、ニトロメタンなど)をガラス瓶Bに入れた。ガラス瓶Bには、貧溶媒を脱水するために、少量の塩化カルシウム粉末も併せて入れた。ガラス瓶A及びガラス瓶Bを、デシケーターCに格納し外気から密閉して、室温で4日間放置した。このとき、ガラス瓶Bから揮発した貧溶媒が、ガラス瓶A内のペロブスカイト型化合物溶液内に拡散することにより、ガラス瓶A内の溶液の溶解度が徐々に低下し、ガラス瓶Aの底部にペロブスカイト型化合物の赤色透明の単結晶が析出した。なお、デシケーターCの全体をアルミホイルで包むことにより、ガラス瓶Aを遮光しておいた。得られた単結晶のうち、最も体積の大きなものは1cm \times 1cm \times 5mmであった。

10

【0014】

このようにして得られた単結晶を、真空中(約 10^{-6} torr)で、線形加速器(LINAC)で30MeVに加速された200フェムト秒の電子線パルスを用いて励起したところ、ピーク波長が550nmである発光が観測された。この発光を260フェムト秒の時間分解能を有するストリークカメラ(浜松ホトニクス株式会社製、FESCA-200)を受光器として発光強度の時間推移を測定した。その装置の概略を図3に示し、その結果を図4に示す。この数値解析の結果、この発光の減衰の時定数は約240ピコ秒であった。

20

【0015】

実施例2

実施例1で作製した単結晶の温度を変えながら、バン・デ・グラーフ加速器(東京大学原子力研究総合センター)を利用して2.0MeVの水素イオンを照射して、試料からのシンチレーション発光スペクトルを測定した。この測定結果は、紫外線(He-Cdレーザー)照射による発光強度と温度との関係と同様の関係を示した。

この紫外線照射による結果を図5に示す。NaI(Tl)を発光強度の基準値100とした場合に、当該化合物の発光強度は、300Kにおいて0.075であり、25Kにおいて1.40であった。発光強度は絶対温度の関数として指数関数的に減少した。

30

【0016】

実施例3

この実施例では、実施例1で作製した単結晶にガンマ線を照射し、この単結晶がガンマ線を検出できることを調べた。

この試験に用いたシステムの概略図を図6に示す。 ^{22}Na はガンマ線の密封線源で、強度は370Bq(ベクレル)であった。単結晶を、クライオスタッドのコールドフィンガーに密着させ、40Kまで冷却した。発光を、石英ガラスの窓に取り付けたPMT(光電子増倍管、フィリップス社のXP4222B)で直接受けた。PMTからの信号はAMPで増幅され、MCA(波高弁別機)でエネルギースペクトルとして記録した。その結果を図7に示す。

40

図7において、実線部分単結晶を装着して40Kにまで冷却した場合の信号強度を示す。一方、黒く塗りつぶした部分はシンチレーター結晶がない場合の信号強度でノイズのレベルを示している。これらの差から、単結晶がガンマ線を受けてシンチレーション発光していることがわかる。

【0017】

【発明の効果】

本発明の放射線検出装置におけるシンチレーターは、高い結晶形成能を有しているため大体積の単結晶を形成し得る。したがって高速な励起子発光を、線、重荷電粒子線などの

50

高LE T放射線のみならず、 γ 線、X線、高速電子線などの低LE T放射線の検出にも適用することができる。さらに、従来困難であった低LE T放射線の短パルスの検出を容易に実施することができる。

また、本発明の三次元ペロブスカイト型化合物、例えば $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ を用いた放射線検出装置は、以下の特徴を有する。

シンチレータ、即ち、本発明のペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物は低温にするほど発光強度が増すため、測定系を冷却することが好ましい。

シンチレーターの作製は容易である。有機無機ハイブリッド化合物は有機溶媒中から析出する際に、自己組織的にハロゲン化鉛クラスターの三次元ネットワークを構成するので、無機結晶やセラミックシンチレーターのよう高温、高圧などの特殊な合成環境を必要とせず、極めて安価で大量に作製することが可能である。

有機無機ハイブリッド化合物の励起子発光ピークは単一であることから（例えば、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ であれば550nm）、測定系は導光管と受光器のみで簡便に測定系を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機・無機ペロブスカイト型ハイブリッド化合物の基本構造の模式図である。

【図2】貧溶媒拡散法に従ってペロブスカイト型化合物の単結晶を作製する装置の概略を示す図である。Aはペロブスカイト型化合物を入れたガラス瓶、Bは貧溶媒を入れたガラス瓶、Cはデシケータを表す。

【図3】線形加速器(LINAC)の電子線パルスを用いて $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$ の単結晶を励起し、その発光を観測する装置の概略を示す図である。

【図4】 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbX}_3$ のシンチレーションのタイムプロファイルを示す図である。

【図5】ペロブスカイト型化合物の単結晶の発光強度(紫外線照射)の温度依存性を示す図である。

【図6】ペロブスカイト型化合物の単結晶がガンマ線を検出できることを示すための装置の概略図である。

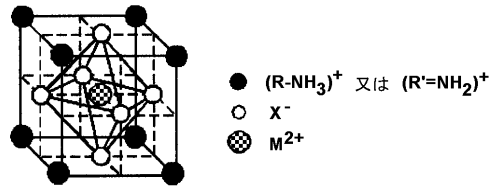
【図7】ペロブスカイト型化合物の単結晶にガンマ線を照射したときのシンチレーション発光スペクトルである。

10

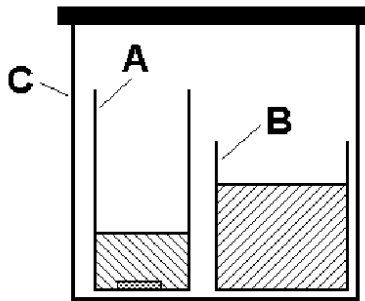
20

30

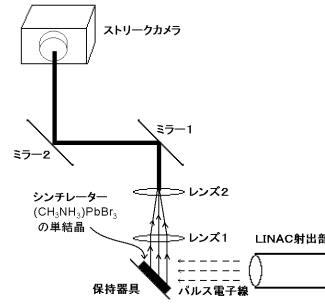
【 図 1 】



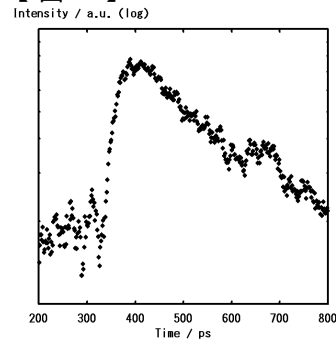
【 図 2 】



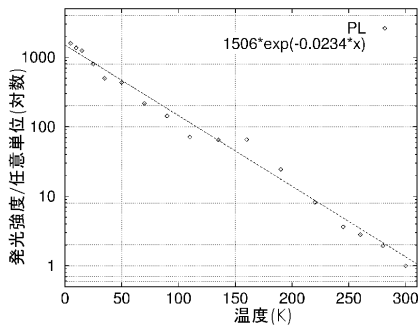
【 図 3 】



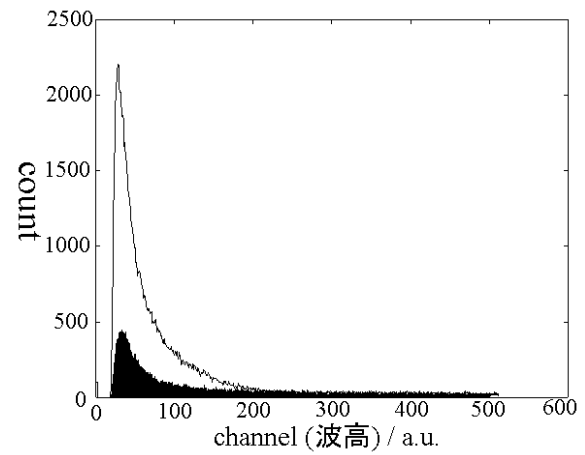
【 図 4 】



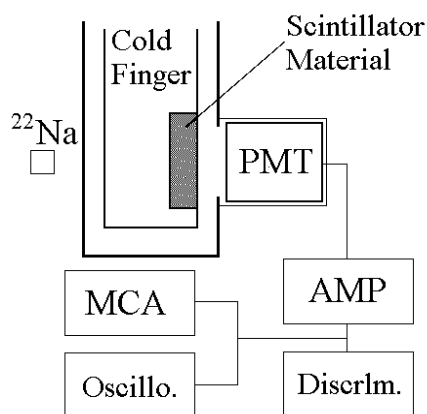
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



フロントページの続き

審査官 田村 聖子

- (56)参考文献 特表2001-524163(JP,A)
特開平10-294179(JP,A)
特開平9-296167(JP,A)
特開平10-316685(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09K 11/00-11/06,
G01T 1/161,
G01T 1/20,
CA(STN),
JICSTファイル(JOIS),
REGISTRY(STN)