

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3779604号
(P3779604)

(45) 発行日 平成18年5月31日(2006.5.31)

(24) 登録日 平成18年3月10日(2006.3.10)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 T 1/20 (2006.01)

GO 1 T 1/20 B

GO 1 T 1/202 (2006.01)

GO 1 T 1/202

CO 9 K 11/06 (2006.01)

CO 9 K 11/06 GO 1

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-369585 (P2001-369585)
 (22) 出願日 平成13年12月4日(2001.12.4)
 (65) 公開番号 特開2002-277553 (P2002-277553A)
 (43) 公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)
 審査請求日 平成13年12月4日(2001.12.4)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-6132 (P2001-6132)
 (32) 優先日 平成13年1月15日(2001.1.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第1項適用 平成13年9月11日 応用物理学会主催の「第62回応用物理学会学術講演会」で発表、平成13年9月21日 日本化学会主催の「日本化学会第80秋季年会」で発表、平成13年9月21日 日本原子力学会主催の「2001秋の大会」で発表

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100110249
 弁理士 下田 昭
 (72) 発明者 澁谷 憲悟
 東京都府中市天神町3-14-15 MC
 401
 (72) 発明者 越水 正典
 東京都目黒区駒場1-28-11 コーポ
 松202
 (72) 発明者 竹岡 裕子
 神奈川県横浜市港北区太尾町59-4-5
 01

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】

シンチレータ及び受光器からなる放射線検出装置であって、ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物($R^1 - NR^{11}{}_{3}$) MX_4 又は($NR^{13}{}_{3} - R^3 - NR^{13}{}_{3}$) MX_4 (式中、 R^1 は複素環を含んでもよくハロゲン原子で置換されていてもよい一価炭化水素基、 R^3 は複素環を含んでもよくハロゲン原子で置換されていてもよい二価炭化水素基、 R^{11} 及び R^{13} は、それぞれ同じか又は異なってもよく、水素原子又は炭素数2以下のアルキル基、MはIVa族金属、Eu、Cd、Cu、Fe、Mn又はPd、Xはハロゲン原子を表す。)をシンチレータとして用いる放射線検出装置。

【請求項2】

検出した放射線の放射線量を定量することのできる請求項1に記載の放射線検出装置。

【請求項3】

前記シンチレータが固体基板上に配置されて構成された請求項1又は2に記載の放射線検出装置。

【請求項4】

前記ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物の炭化水素基が架橋した請求項1～3のいずれか一項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】

10

20

この発明は、 γ 線、X線、電子線、重荷電粒子線および中性子線等の電離性放射線の放射線検出装置に関し、更に詳細には、発光の立ち上がりから消滅に至る時間が極めて短く（サブナノ秒オーダー又はそれ以下）、かつ放射線量を測定することのできる放射線検出装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

照射の現場における電離性放射線の検出や測定には、シンチレーションカウンタが用いられている。特に近年、サブナノ秒の極超短パルス放射線の測定が放射線現場で必要になってきている。

シンチレータには、(i)シンチレーション効率が高く発光量が多いこと、(ii)発光の立ち上がり時間および減衰時間が短いこと、(iii)耐放射線性が高いこと、及び(iv)好ましくは放射線量を定量できることなどの性能が要求されるが、これらを全て同時に満たすシンチレータ材料は今まで存在しなかった。

従来用いられてきたシンチレータのうち、 NaI(Tl) 、 CsI(Tl) 、 ZnS(Ag) などの無機結晶を用いたものでは、発光の立ち上がりから消滅に至る時間がマイクロ(10^{-6})秒の単位と遅く、ナノ(10^{-9})秒単位等の短パルス放射線の計測には応答が追いつかないという問題を有していた。一方、アントラセンやナフタリンなどの有機結晶は、上記の時間がナノ秒単位と速いが、蛍光効率が低く発光量が少ないため、測定精度が低く、また耐放射線性が低いため実用に適さないという問題を有していた。

【0003】

一方、有機無機層状ペロブスカイト、特に $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MX}_4$ （式中、 n は2～18の整数、 M は Cd 、 Cu 、 Fe 、 Mn 、 Pd 又は Pb 、 X は Cl 、 Br 又は I を表す。）で表されるピス（アルキルアンモニウム）金属（II）テトラハライドの構造や特性は詳しく研究されている（E.D. T. Ogawa and Y. Kanemitsu “Optical Properties of Low-dimensional Materials” Chapter 6, World Scientific (1995); D. B. Mitzi “Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites” J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 1-12）。特に、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ （式中、 n は4～14を表す。）で表される有機無機層状ペロブスカイトの構造は詳しく調べられており、図1に示すような低次元（図1では2次元）量子閉じ込め構造に由来して、安定で強力な励起子発光を示すことが知られており（T. Ishihara et. al. Solid State Communications 69(9) 933-936 (1989)）、紫外線を照射した場合に無機層である PbI_4 層の電子遷移によって可視領域で発光すること等興味深い知見が得られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、このような量子閉じ込め構造を有するペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物の励起子発光の放射耐性が高いことを見出し、更にこのようなペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物が超短パルス電離放射線の検出や放射線量測定の用途に用いることができることを見出した。その結果、本発明は、励起子発光を利用した新しいシンチレータを提供するとともに、従来非常に複雑なシステムと煩雑な手順とを必要とした超短パルス放射線検出を、簡便な装置で短時間に行うことを可能にするものである。

なお、これらシンチレータの発光の減衰定数は、代表的な有機結晶であるアントラセンが30ナノ秒、代表的な無機結晶であるヨウ化ナトリウムにタリウムをドーブしたものが230ナノ秒であるのに対し、沃素系有機無機ペロブスカイト型化合物の自由励起子発光では91ピコ秒と報告されており、有機結晶よりもさらに2桁以上速い応答速度が見込まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物の低次元電子閉じ込めの構造に由来するところの、発光強度が大きくかつ発光の立ち上がりから消滅に至る時間の短い励起子発光を利用して、従来のシンチレータを用いた放射線検出装置では達成することの出来

10

20

30

40

50

なかった超短パルス電離放射線（ γ 線、X線、電子線、重荷電粒子線および中性子線など）の検出と放射線量の測定に用いることのできる放射線検出装置を提供する。

本発明は、ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物の励起子発光が短寿命で強力な発光現象であることに注目し、この励起子発光を放射線検出および放射線量測定の方法として利用することができることを見出した。励起子発光材料としてよく知られている色素などは、耐放射線性が低いので、従来、励起子発光材料がシンチレータとして使用されることはなかった。しかし、本発明者は、第1及び2図にその構造を示すペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物の強力な放射線照射とそれによる励起子発光の検討を系統的に行い、当該化合物が極めて高い耐放射線性を有することを見出した。また、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の励起子発光の寿命は数十ピコ秒と短く、また励起子の束縛エネルギーが300 meV以上に達し、室温でも強い励起子発光を有する。従って、高い耐放射線を有する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、シンチレータに求められていた上述の(i)～(iv)の全ての条件を同時に満たす理想的な励起子発光シンチレータとして利用することができる。

【0006】

即ち、本発明は、ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物（ $R^1 - NR^{13}_3$ ）₂ MX_4 又は（ $NR^{13}_3 - R^3 - NR^{13}_3$ ） MX_4 （式中、 R^1 は複素環を含んでもよくハロゲン原子で置換されていてもよい一価炭化水素基、 R^3 は複素環を含んでもよくハロゲン原子で置換されていてもよい二価炭化水素基、 R^{11} 及び R^{13} は、それぞれ同じか又は異なってもよく、水素又は炭素数2以下のアルキル基、MはIVa族金属、Eu、Cd、Cu、Fe、Mn又はPd、Xはハロゲン原子を表す。）をシンチレータとして用いる放射線検出装置である。この放射線検出装置は検出した放射線の放射線量を定量することができる。また、この放射線検出装置は、上記シンチレータが固体基板上に配置されて構成されていてもよい。この固体基板は、基板自体からの発光がなく測定の障害にならなければよく、この固体基板は例えばシリコン結晶でよい。更に、上記ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物の炭化水素基が架橋していてもよい。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の放射線検出装置は、シンチレータ及び受光器からなり、ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物をシンチレータとして用いることを特徴とする。

このシンチレータは可視域で発光するため、受光器には光電子倍增管を用いるのが好ましい。放射線検出装置の構造に特に制限はなく、例えば、シンチレータが光電子倍增管の受光面に接触した構造（例えば、光電子倍增管の受光面にシンチレータを塗布した構造）、シンチレータと光電子倍增管が導光管で連結されている構造、シンチレータの発光をシンチレータから離れた光電子倍增管で受光する構造、シンチレータの発光をシンチレータから離れた受光ポートで受けてこの受光ポートと光電子倍增管とが導光管で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。

放射線検出装置の一例を図3に示す。

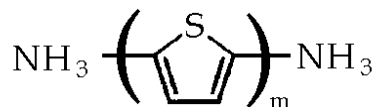
【0008】

本発明で用いるペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物は一般式（ $R^1 - NR^{13}_3$ ）₂ MX_4 又は（ $NR^{13}_3 - R^3 - NR^{13}_3$ ） MX_4 で表される。

R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよい一価炭化水素基であり、直鎖、分枝又は環状でもよく、炭素数は一般に2～18であり、好ましくはアルキル基、アリール基、又はアラルキル基であり、より好ましくはアルキル基である。アリール基としてはフェニル基が好ましい。アラルキル基としては（ C_6H_5 ） C_nH_{2n} （nは2～4）が好ましい。また R^1 はピロール基やチオフェン基等の複素環を含んでもよい。 R^{11} は、それぞれ同じか又は異なってもよく、水素又は炭素数2以下のアルキル基、好ましくは水素又はメチル基、より好ましくは水素である。

【0009】

R^3 はハロゲン原子で置換されていてもよい二価炭化水素基であり、複素環を含んでもよい。二価炭化水素基としては、直鎖又は分枝の、好ましくは直鎖のアルキレン基であり、一般に炭素数は2～18である。これにフェニレン基(— C_6H_4 —)、好ましくはp-フェニレン基、又はピロール基やチオフェン基等の複素環が含まれていてもよい。また R^3 は複素環のみから成るものであってもよい。チオフェン基からなる場合のペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物として、例えば、下記構造式



10

(式中、 m は2～8の整数を表す。)のものが挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ同じか又は異なってもよく、水素又は炭素数2以下のアルキル基、好ましくは水素又はメチル基、より好ましくは水素である。

【0010】

R^1 又は R^3 に二重結合や三重結合といった不飽和結合が含まれていると、高エネルギーの放射線のエネルギーを吸収しラジカル反応等を起こすので好ましくない。しかし、 R^1 又は R^3 に二重結合や三重結合を有する前駆体を用いて一旦ペロブスカイト型有機無機ハイブリッド化合物を形成させて、高エネルギー放射線の照射等によりこれらを架橋させることによって、これら不飽和結合を消滅させてもよい。この場合には、炭化水素基から成る有機層が架橋することにより、熱等による結晶構造の揺らぎが減少し、シンチレータとして用いた場合にその性能を安定化させることができる。

20

Xはハロゲン原子を表し、好ましくはCl、Br又はIである。

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。

【0011】

【実施例】

以下、実施例により本発明を例証するが、これらは本発明を制限することを意図したものではない。

実施例 1

30

ハロゲン化金属としてヨウ化鉛 PbI_2 及び有機アミンハロゲン化水素酸塩として $C_6H_{13}NH_3I$ を1：2のモル比でN,N-ジメチルホルムアミド中で反応させることにより(反応温度：室温(20)、反応時間：1時間以上)、層状ペロブスカイト型化合物 $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ を合成した。

この層状ペロブスカイト型化合物1gをアセトン3ミリリットル中に溶解させ、島津製作所製 P/N 202-32016(回転数：5000rpm、時間：30秒以上)を用いて、2cm角のシリコン(Si)基板の上にスピンコートし、シンチレータ(層状ペロブスカイト型化合物の厚さ0.1 μ m)を作製した。ここでシリコン基板を用いるのは、基板からの発光を避けるためである。

【0012】

40

一方、本実施例で用いた放射線検出装置を図3に示す。この装置は直径約50cmのステンレス鋼製の円柱から成り、放射線が入射する窓、受光ポート、サンプルホルダー、及び減圧装置を備えている。このサンプルホルダーは可動式であり、円柱のほぼ中央にサンプル(即ち、シンチレータ)を配置できるようになっている。受光ポートは導光管で外部の検知器に連結されており、受光した光量を測定し記録する。この検知器として、分光器：アクトニサーチ社(Acton Research Corporation)製 SpectraPro 150、グレーティング：アクトニサーチ社製(150gr/mm, Blaze 500nm)、及びCCDカメラ：プリンストンインスツルメンツ(Princeton Instruments)社製 330 × 1100(8ch)を用いた。

上記のように作製したシンチレータ(1cm × 1cm × 0.1 μ m)を、その層状ペロブスカイト型化合物面に入射した放射線が垂直に当たるように、サンプルホルダーにセット

50

した。その後、減圧装置として、ロータリーポンプ及びターボ分子ポンプを組み合わせ、用いて、 1.0×10^{-6} Torr (1.33×10^{-4} Pa) まで減圧した。

【0013】

このシンチレータに対して、2 MeV に加速した水素イオン（陽子）を室温で 3×10^{11} ions sec⁻¹ cm⁻² (50 A) のフラックスで照射させ（日新ハイボルテージ社製バン・デ・グラフ型加速器）、照射時間を5秒、20秒及び180秒と変化させた。図4に示すようにこのシンチレータからは、524 nm（可視領域）の波長を持つ強い励起子発光が観測された。

図4は、それぞれ 2.1×10^4 Gy、 7.5×10^5 Gy、及び 7.5×10^6 Gy の吸収線量に対して、それぞれの励起子発光スペクトルをピーク波長の発光強度を100として規格化し重ね合わせたグラフとしたものである。ここで吸収線量はTRIMコードで求めたLET（線エネルギー付与）×シンチレータの厚さ（0.1 μm）×イオン数（ 3×10^{11} ions sec⁻¹ cm⁻²）から求めた。

この図から、吸収線量が増加しても、発光ピーク形状の変化や波長のシフトがおきないことがわかる。これは、本発明の放射線検出装置に用いたシンチレータが、分光器を必要としない簡便な装置による放射線検出を可能とすることを示している。

【0014】

実施例2

吸収線量を 4.2×10^6 Gy ~ 1.5×10^7 Gy で変化させて、実施例1と同様に測定し、層状ペロブスカイト型化合物の吸収線量と励起子発光の放射強度（励起子発光量）との関係を調べた。 $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ の励起子発光の放射強度と吸収線量の関係を第5図に示す。なお、この放射強度は、図4に示した励起子発光のピーク（ 524 ± 0.5 nm）から算出した。

第5図から、この励起子発光量は、吸収線量が増加すると単調に減少していることがわかる。従って、放射線量を発光量から直接的に求めることができる。即ち、本発明の放射線検出装置は、放射線量を定量することが可能である。また、励起子発光量が幅広い放射線量に対してこのような一定の関数関係にあるということは、本発明の放射線検出装置に用いたシンチレータが定量的な放射線量検出に適していることを示している。

【0015】

実施例3

実施例1で作製したシンチレーターを、真空中（約 10^{-6} torr）で、線形加速器（LINAC）で30 MeV に加速された、パルス幅1ピコ秒のパルス電子線を用いて励起し、誘起された発光の積分強度の時間推移を測定した。受光器には、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）を用いた。その結果を第6図に示す。グラフを解析した結果、この発光の減衰の時定数は約45ピコ秒であった。

【0016】

【発明の効果】

本発明の放射線検出装置は、高い耐放射線を有するため、γ線、X線、電子線、重荷電粒子線および中性子線等の電離性放射線の検出および線量測定に適している。更に、この放射線検出装置は、従来のシンチレーションカウンターでは測定し得なかった、サブナノ秒単位の短パルス電離放射線検出を可能とする。

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を用いた放射線検出装置は、一般的に以下のような実用上の利点を有する。

第一に、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の励起子は常温でも安定で強い励起子発光を示す。第二に、シンチレータの作製が容易である。本発明の有機無機ハイブリッド化合物は自己組織的に有機無機層状ハイブリッド構造を形成するため、粉末結晶を有機溶媒に溶解し基板上にスピンコートするだけでシンチレータを製造できるため、極めて容易に安価で大量に作製することが可能である。第三に、放射線検出のために高価な分光器を準備する必要がない。本発明の有機無機ハイブリッド化合物の励起子発光の

10

20

30

40

50

ピークは単一で、しかも測定中に発光ピークの波長がシフトすることも半値幅が変化することもないので、分光器すら使用せずに発光量を測定することができる。測定系の主な構成要素は、採光用の光ファイバーとディテクターのみであり、極めて安価で簡単にシステムを構成できる。更に、放射線照射と同時にこのような情報を入手することができることから、幅広い用途が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $(R - NH_3)_2 MX_4$ で表される有機無機ハイブリッド化合物の層状構造（低次元量子閉じ込め構造）の模式図である。

【図2】 $(NH_3 - R' - NH_3) MX_4$ で表される有機無機ハイブリッド化合物の層状構造（低次元量子閉じ込め構造）の模式図である。

【図3】本発明の放射線検出装置の一例を示した概念図である。

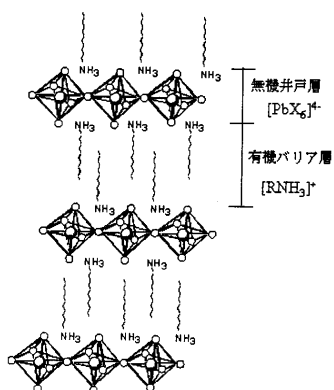
【図4】 2.1×10^4 Gy、 7.5×10^5 Gy、及び 7.5×10^6 Gyの吸収線量に対する、 $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ の励起子発光スペクトルを、ピーク波長の発光強度を100として規格化し重ね合わせた図である。

【図5】 $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ の励起子発光の放射強度と吸収線量の関係を示すグラフ（縦軸、横軸共には対数目盛である）を示す図である。

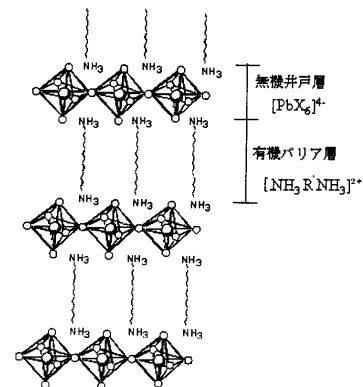
【図6】 $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ のシンチレーションのタイムプロファイル（縦軸は対数目盛である）を示す図である。

10

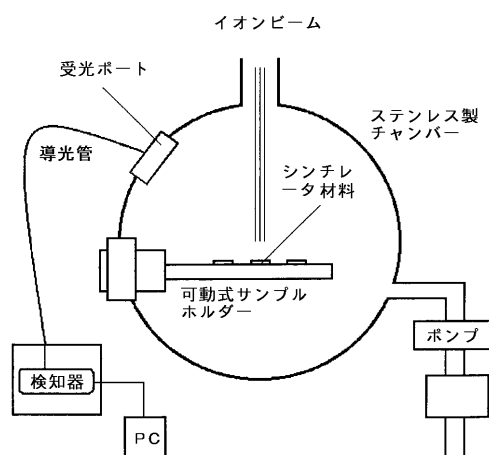
【図1】



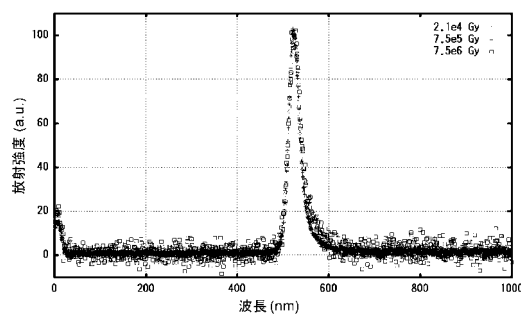
【図2】



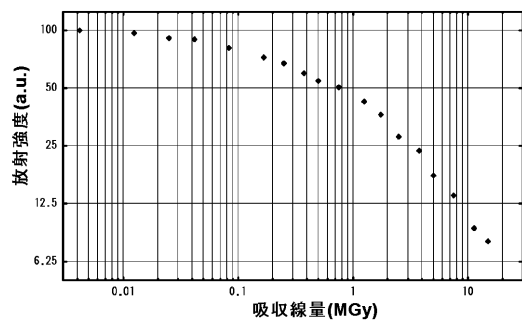
【図3】



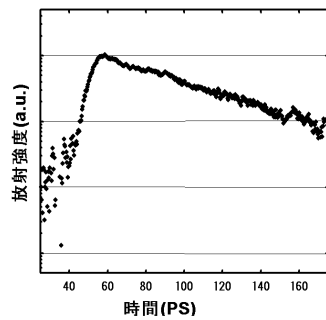
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 浅井 圭介
東京都目黒区目黒 1 - 9 - 12

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開2003-149345(JP, A)
特開平10-316685(JP, A)
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ターへの適用とその性能評価, 日本化学会主催 日本化学会第80秋季年会要旨, 日本, 2001年 9月21日
新規高速シンチレーター材料の開発, 日本原子力学会主催 2001秋の大会要旨, 日本, 2001年 9月21日
二次元量子閉じ込め構造を利用した新規高速シンチレーターの開発, 応用物理学会主催 第62回応用物理学会学術講演会要旨, 日本, 2001年 9月11日

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K11/00-11/89, CA(STN)