(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5378356号
(P5378356)

(45)発行日　平成25年12月25日(2013.12.25)　(24)登録日　平成25年10月4日(2013.10.4)

(51)Int.Cl.		F I		
C09K 11/61	(2006.01)	C09K	11/61	CPF
C09K 11/00	(2006.01)	C09K	11/00	E
G01T 1/20	(2006.01)	G01T	1/20	B
G01T 1/202	(2006.01)	G01T	1/202	
G01T 3/06	(2006.01)	G01T	3/06	

請求項の数 9　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2010-505548 (P2010-505548)
(86)(22)出願日　平成21年3月17日(2009.3.17)
(86)国際出願番号　PCT/JP2009/055122
(87)国際公開番号　WO2009/119378
(87)国際公開日　平成21年10月1日(2009.10.1)
審査請求日　平成23年4月21日(2011.4.21)
(31)優先権主張番号　特願2008-75323 (P2008-75323)
(32)優先日　平成20年3月24日(2008.3.24)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003182
株式会社トクヤマ
山口県周南市御影町１番１号
(73)特許権者　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
(74)代理人　100075177
弁理士　小野　尚純
(74)代理人　100113217
弁理士　奥貫　佐知子
(72)発明者　吉川　彰
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】中性子検出用シンチレーターおよび中性子検出装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
構成元素として、リチウム、ＩＩ価以上の金属元素、およびフッ素を含む金属フッ化物結晶であって、単位体積当たり１．１～２０原子（atom／nm^3）の^{6}Ｌｉを含み、有効原子番号が１０～４０であり、ランタノイドを含む前記金属フッ化物結晶からなることを特徴とする中性子検出用シンチレーター。
【請求項２】
単位体積当たり２．９～２０原子（atom／nm^3）の^{6}Ｌｉを含むことを特徴とする請求項１に記載の中性子検出用シンチレーター。
【請求項３】
有効原子番号が、１０～３０であることを特徴とする請求項１に記載の中性子検出用シンチレーター。
【請求項４】
ランタノイドが、セリウム又はプラセオジムであることを特徴とする請求項１に記載の中性子検出用シンチレーター。
【請求項５】
ランタノイドが、ユウロピウムであることを特徴とする請求項１に記載の中性子検出用シンチレーター。
【請求項６】
請求項１に記載の中性子検出用シンチレーターと、当該中性子検出用シンチレーターか

ら発する光を検知して電気信号に変換する光検出器とを具備することを特徴とする中性子検出装置。
【請求項７】
光検出器が、光電子増倍管であることを特徴とする請求項６に記載の中性子検出装置。
【請求項８】
^{6}Ｌｉ含有率が２０％以上のフッ化リチウム、II価以上の金属元素のフッ化物及びランタノイドのフッ化物からなる原料混合物を溶融して原料融液とし、該原料融液から融液成長法により単結晶体を成長させることを特徴とする請求項１に記載の中性子検出用シンチレーター用金属フッ化物結晶の製造方法。
【請求項９】
中性子検出用シンチレーター用金属フッ化物結晶が、ランタノイドを含有するフッ化リチウムカルシウムアルミニウム結晶（M：$LiCaAlF_6$、Mはランタノイド）あるいはランタノイドを含有するフッ化リチウムイットリウム結晶（M：$LiYF_4$、Mはランタノイド）であることを特徴とする請求項８に記載の中性子検出用シンチレーター用金属フッ化物結晶の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、中性子の検出に用いる中性子検出用シンチレーターに関し、詳しくはランタノイドを含有する金属フッ化物結晶からなる中性子検出用シンチレーターに関する。
【背景技術】
【０００２】
シンチレーターとは、α線、β線、γ線、X線、中性子線等の放射線が当たった時に当該放射線を吸収して蛍光を発する物質のことであり、光電子増倍管などの光検出器と組み合わせることで放射線検出に用いられ、断層撮影などの医療分野、非破壊検査などの工業分野、所持品検査などの保安分野、高エネルギー物理学などの学術分野等の多彩な応用分野を持っている。
このシンチレーターとしては、放射線の種類や使用目的に応じてさまざまな種類のシンチレーターがあり、$Bi_4Ge_3O_{12}$、Gd_2SiO_5:Ce、$PbWO_4$、CsI、KIなどの無機結晶、アントラセンなどの有機結晶、有機蛍光体を含有させたポリスチレンやポリビニルトルエンなどの高分子体、特殊なものとして液体シンチレーターや気体シンチレーターがある。中性子線を検出対象とする場合は、中性子が物質中で何の相互作用もせずに透過する力が強いため、一般にエネルギーをもった荷電粒子に速やかに変換する核反応を利用して検出される。
【０００３】
シンチレーターに求められる代表的な特性としては、大きい光量(発光強度)、高い放射線阻止能（検出効率）、早い蛍光の減衰（高速応答）などがあげられるが、特に、中性子を検出対象とするシンチレーターにおいては、中性子と吸収物質との間で放射線捕獲反応が起こってγ線が生じやすいので、このγ線との弁別能が必要となる。
【０００４】
従来、中性子検出用シンチレーターとして、^{6}Ｌｉガラスシンチレータが用いられてきたが、製作工程が非常に難しいため高価であり、また、大型化にも限界があった。これに対して、フッ化物結晶からなる中性子検出用シンチレーターは、大型のシンチレーターを安価に製造できる利点があり、例えば、フッ化リチウムバリウム結晶からなるシンチレーターが提案されている。しかしながら、該シンチレーターはγ線に対する感度が高く、γ線に由来するバックグラウンドノイズが大きいため、中性子検出用シンチレーターとして用いる際には特段の手段を講じる必要があった（非特許文献１参照）。
【０００５】
かかる問題に対して、本発明者らは、セリウムをドープした$LiCaAlF_6$結晶等について、その中性子検出用シンチレーターとしての応用を試みるべく、紫外線励起発光やα線照射

下での模擬的なシンチレーション特性の評価等を行ってきた。当該結晶は、入射した中性子と^{6}Ｌｉとの反応による二次放射線であるα線の発生（一次機構）、続いてこのα線によるＣｅイオンの電子遷移に起因する約290ｎｍの紫外線の発光（二次機構）という、二段階の機構によって発光が起こる。しかしながら、これまでの評価では中性子線そのものを照射していないため、一次機構の評価、即ちα線の発生の効率性の評価が全くなされていないなど中性子検出用シンチレーターとしての真の特性を評価するには至っていなかった。その結果、中性子検出用シンチレーターとして最適な組成を未だ特定できていなかった（非特許文献２参照）。また、上記公知技術で使用された結晶中の^{6}Ｌｉ含有量（後述）は、０．７３ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}程度にすぎず、この程度の含有量では中性子の検出効率が不十分であることを本発明者自ら確認した。

従って、現在のところ、全ての特性を満たすような理想的な中性子検出用のシンチレーターというのは存在しない。なお、本願発明においては、中性子が当たったときに当該中性子を吸収して蛍光を発する物質からなるものを中性子検出用シンチレーターと称する。

非特許文献１： C.W.E. van Eijk et al、“$LiBaF_3$, a thermal neutron scintillator with optimal n-ganma discrimination” Nuclar Instruments and Methods in Physics Research A 374 (1996) 197-201.

非特許文献２： 福田　健太郎、青木　謙治、吉川　彰、福田　承生、第６６回応用物理学会学術講演会講演予稿集、NO.1,P.211(2005)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

中性子線に対する感度が高く、かつγ線に由来するバックグラウンドノイズが少ない、即ち、γ線に対して低感度である中性子用シンチレーション検出装置に好適に採用される中性子検出用シンチレーターを提供する。

【０００７】

本発明者等は、種々の金属フッ化物結晶を作製し、その中性子検出用シンチレーターとしての性能を中性子線照射実験により評価した。その結果、特定範囲の^{6}Ｌｉ含有量および有効原子番号を有する金属フッ化物結晶が、中性子線に対する感度が高く、かつγ線に由来するバックグラウンドノイズが少ない高性能の中性子検出用シンチレーターとなりうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明によれば、

構成元素として、リチウム、ＩＩ価以上の金属元素、およびフッ素を含む金属フッ化物結晶であって、単位体積当たり１．１～２０原子（ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}）の^{6}Ｌｉを含み、有効原子番号が１０～４０であり、ランタノイドを含む前記金属フッ化物結晶からなることを特徴とする中性子検出用シンチレーターが提供される。

上記中性子検出用シンチレーターにおいて、

（１）単位体積当たり２．９～２０原子（ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}）の^{6}Ｌｉを含むこと、および／または、

（２）有効原子番号が、１０～３０であること、および／または、

（３）ランタノイドが、セリウム、プラセオジムまたはユウロピウムであることが好適である。

【０００９】

本発明によれば、また、

上記中性子検出用シンチレーターと、当該中性子検出用シンチレーターから発する光を検知して電気信号に変換する光検出器とを具備する中性子検出装置が提供される。

上記中性子検出装置において、光検出器が光電子増倍管であることが好適である。

【００１０】

本発明によれば、更に、

^{6}Ｌｉ含有率が２０％以上のフッ化リチウム、ＩＩ価以上の金属元素のフッ化物及びランタノイドのフッ化物からなる原料混合物を溶融して原料融液とし、該原料融液から融液成長法により単結晶体を成長させることを特徴とする前記中性子検出用シンチレーター用金属フッ化物結晶の製造方法が提供される。

上記製造方法は、ランタノイドを含有するフッ化リチウムカルシウムアルミニウム｛Lithium Calcium Aluminium Fluoride、M：$LiCaAlF_6$（Mはランタノイド）｝結晶あるいはランタノイドを含有するフッ化リチウムイットリウム｛Lithium Yttrium Fluoride、M：$LiYF_4$（Mはランタノイド）｝結晶の製造に好適に採用される。

【発明の効果】

【００１１】

本発明のシンチレーターは、中性子線に対する感度が高く、かつγ線に由来するバックグラウンドノイズが少ない。更に、当該シンチレーターから発する光（シンチレーション光）の透過性にも優れる。かかるシンチレーターは、中性子検出用シンチレーターとして有用であり、各種非破壊検査等の工業分野、及び所持品検査等の保安分野において好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の中性子検出用シンチレーターによる波高分布スペクトル図である。

【図２】本発明の中性子検出用シンチレーターによる波高分布スペクトル図である。

【図３】本発明のシンチレーターに使用される結晶のマイクロ引下げ法による製造装置の概略図である。

【図４】本発明の中性子検出装置を示す概略図である。

【符号の説明】

【００１３】

１　アフターヒーター
２　ヒーター
３　断熱材
４　ステージ
５　坩堝
６　チャンバー
７　高周波コイル
８　引き下げロッド
９　中性子検出用シンチレーター
１０　光検出器

【発明を実施するための最良の形態】

【００１４】

本発明の中性子検出用シンチレーターは、リチウム、ＩＩ価以上の金属元素、およびフッ素を含む金属フッ化物結晶であって、且つランタノイドを含む金属フッ化物結晶からなる。当該金属フッ化物結晶は、リチウムを含む金属フッ化物結晶であって、特定の^{6}Ｌｉ含有量及び有効原子番号を有し、且つランタノイドを含有することを最大の特徴とする。なお本発明においては、「金属フッ化物結晶」と称する場合には上記全ての成分を含む結晶を言い、「母体金属フッ化物結晶」と称する場合には、ランタノイド以外の成分からなる結晶をいう。

【００１５】

本発明において、上記^{6}Ｌｉ含有量とはシンチレーター１ｎｍ^{3}あたりに含まれるＬｉ元素の個数をいう。入射した中性子は、この^{6}Ｌｉと核反応を起こして二次放射線であるところのα線を生じる。従って、該^{6}Ｌｉ含有量は中性子線に対する感度に影響し、^{6}Ｌｉ含有量が多いほど中性子線に対する感度が向上する。

【００１６】

かかる^{6}Ｌｉ含有量は、中性子検出用シンチレーターの化学組成を選択し、また、リチ

ウム原料として用いるフッ化リチウム（ＬｉＦ）等の^{6}Ｌｉ含有率を調整することによって適宜調整できる。ここで、^{6}Ｌｉ含有率とは、全リチウム元素に対する^{6}Ｌｉ同位体の元素比率であって、天然のリチウムでは約７．６％である。^{6}Ｌｉ含有率を調整する方法としては、天然の同位体比を有する汎用原料を出発原料として、^{6}Ｌｉ同位体を所期の^{6}Ｌｉ含有率まで濃縮して調整する方法、或いはあらかじめ^{6}Ｌｉが所期の^{6}Ｌｉ含有率以上に濃縮された濃縮原料を用意し、該濃縮原料と前記汎用原料を混合して調整する方法が挙げられる。

【００１７】

本発明において、上記^{6}Ｌｉ含有量は１．１ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}以上とする必要がある。^{6}Ｌｉ含有量を１．１ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}以上とすることにより、中性子線に対する充分な感度を有する。この含有量は、特別に^{6}Ｌｉ含有率を高めたリチウム原料を用いることなく金属フッ化物結晶の種類を選択することによって達成できるので、安価に中性子検出用シンチレーターを提供できる。さらに中性子線に対する感度をより高めるためには、該^{6}Ｌｉ含有量を２．９ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}以上とすることが特に好ましい。この中性子に対する感度は、図１に示す波高分布スペクトルにおけるピーク面積で表すことができ、その面積（cps）を中性子検出効率と称する。この値が大きいほど中性子に対する感度が高い。

【００１８】

一方、^{6}Ｌｉ含有量の上限は２０ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}とする。２０ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}を超える^{6}Ｌｉ含有量を達成するためには、あらかじめ^{6}Ｌｉを高濃度に濃縮した特殊なリチウム原料を多量に用いる必要があるため、製造にかかるコストが極端に高くなる。また、金属フッ化物結晶の種類の選択も著しく限定される。

【００１９】

なお、上記^{6}Ｌｉ含有量は、あらかじめシンチレーターの密度、シンチレーター中のＬｉ元素の質量分率、及びリチウム原料の^{6}Ｌｉ含有率を求め、下式〔１〕に代入することによって求めることができる。

^{6}Ｌｉ含有量＝ρ×Ｗ×Ｃ／（７００－Ｃ）×Ａ×１０$^{-23}$　〔１〕

（式中、ρはシンチレーターの密度［ｇ／ｃｍ^{3}］、Ｗはシンチレーター中のＬｉ元素の質量分率［質量％］、Ｃは原料の^{6}Ｌｉ含有率［％］、Ａはアボガドロ数［６．０２×１０^{23}］を示す。）

【００２０】

本発明における母体金属フッ化物結晶は、ＩＩ価以上の金属元素をその構成元素として含有している必要がある。後述するように、ランタノイドが当該結晶中のII価以上の金属元素の一部と置き換わることにより、金属フッ化物結晶中に含有されることになる。II価以上の金属元素としてはＬｉを含むフッ化物結晶を形成可能な金属元素であればよい。有効原子番号を小さくするために、原子番号が５６以下、特に４０以下の典型金属元素又は遷移金属元素が好ましい。代表的には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのＩＩ価の金属元素、アルミニウム、スカンジウム、イットリウムなどのＩＩＩ価の金属元素、ジルコニウムなどのＩＶ価の金属元素等が挙げられる。ＩＩ価～ＩＶ価の金属元素から選ばれる金属元素を含む母体金属フッ化物結晶が、製造の容易性の点から好ましく採用される。母体金属フッ化物結晶に含まれるＩＩ価以上の金属元素は、１種でも良いし２種以上であってもよい。また、前記母体金属フッ化物結晶は、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等のリチウム以外のＩ価の金属元素を含有してもよい。

【００２１】

本発明の中性子検出用シンチレーターは、下記式[２]で定義される有効原子番号を１０～４０とすることが必要である。有効原子番号を４０以下とすることによって、γ線に由来するバックグラウンドノイズを充分に低減でき、γ線による外乱を受けることなく中性子線の計測を行うことが可能な中性子検出用シンチレーターとすることができる。一方、該有効原子番号を１０未満としても、ノイズ抑制の効果はさほど大きく向上せず、金属フッ化物結晶の種類の選択が著しく限定されるばかりで好ましくない。バックグラウンドノイズ抑制効果の観点から、有効原子番号は１０～３０が特に好ましい。

【００２２】
本発明において、有効原子番号とは、下式〔２〕で定義される指標であって、γ線に由来するバックグラウンドノイズに影響し、該有効原子番号が小さいほどバックグラウンドノイズは低減される現象がみられる。

$$有効原子番号＝（\Sigma W_i Z_i^4）^{1/4} \quad 〔２〕$$

（式中、W_i及びZ_iは、それぞれシンチレーターを構成する元素のうちのｉ番目の元素の質量分率及び原子番号である。）

【００２３】
かかる有効原子番号は、上記式〔２〕より明らかなように、中性子検出用シンチレーターの化学組成に固有である。従って、金属フッ化物結晶の種類ならびに該金属フッ化物結晶に含有せしめるランタノイドの種類及び含有量を選択することによって、任意に調整することができる。

【００２４】
本発明の中性子検出用シンチレーターは、発光中心としてのランタノイドを含有してなることを特徴とする。該ランタノイドは特に限定されず、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジム（Ｐｒ）、ネオジウム（Ｎｄ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ディスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）或いはイッテルビウム（Ｙｂ）を所望の発光波長、発光強度及び発光寿命に応じて適宜選択して使用できる。

【００２５】
当該シンチレーターに、前出の二次放射線であるα線が当たると当該シンチレーターに多数の電子正孔対が生成され、該電子正孔対の一部がランタノイドを介して再結合する際に発光が起こる。例えば、Ｃｅ或いはＰｒの場合は、５ｄ準位から４ｆ準位への電子遷移による５ｄ－４ｆ遷移に起因する発光が起こる。当該Ｃｅ或いはＰｒの５ｄ－４ｆ遷移に起因する発光は特に寿命が短く、従って高速応答性に優れたシンチレーターを得ることができる。Ｅｕの場合にも同様に５ｄ－４ｆ遷移に起因する発光が起こるが、当該Ｅｕの５ｄ－４ｆ遷移に起因する発光は、Ｃｅ或いはＰｒに比較して寿命が長い半面、発光強度が極めて高いという性質を有する。

【００２６】
金属フッ化物結晶に含有せしめるランタノイドの含有量は特に制限されないが、好適な範囲は、金属フッ化物結晶を構成するリチウム１００モルに対して、０．００５～５モルである。ランタノイドの含有量は一般に該含有量が高いほど発光強度が向上するが、該含有量が高すぎる場合には、濃度消光によって発光強度が減退し、また、有効原子番号が大きくなるためγ線に由来するバックグラウンドノイズが増大する傾向にある。
結晶中に含有される当該ランタノイドは、一部は結晶格子間に、一部は結晶格子を構成する元素、例えば、カルシウム、ストロンチウム、或いはイットリウムなどの原子の一部と置き換わって存在しているものと推察される。

【００２７】
後述する金属フッ化物結晶の製造過程においてランタノイドを含有せしめる際に、当該フッ化物結晶中でのランタノイドの偏析現象が見られる場合がある。かかる偏析現象が見られる場合にあっても、実効偏析係数（ｋ）をあらかじめ求めておき、下式〔３〕に基づいて原料中のランタノイドの含有量を調整すれば、所期の含有量のランタノイドを含有してなる金属フッ化物結晶を容易に得ることができる。

$$C_s = kC_0(1-g)^{k-1} \quad 〔３〕$$

{式中、C_sは金属フッ化物結晶中でのランタノイド（Ｍ）の含有量［ｍｏｌ％（Ｍ／Ｌｉ）］、ｋは実効偏析係数、C_0は原料中でのランタノイド（Ｍ）の含有量［ｍｏｌ％（Ｍ／Ｌｉ）］、ｇは固化率を表す。}

【００２８】
実効偏析係数は、文献（例えば、Growth of Ce-doped $LiCaAlF_6$ and $LiSrAlF_6$ single crystals by the Czochralski technique under CF_4 atmosphere）に記載

されている値を採用すればよい。文献値が存在しない場合には、上記文献等に記載の方法に準じて測定して求めることができる。例えば、母体金属フッ化物結晶がＬｉＣａＡｌＦ$_6$である場合、Ｃｅの実効偏析係数は０．０２である。また、本発明者らの実験結果によれば、母体金属フッ化物結晶がＬｉＣａＡｌＦ$_6$である場合のＰｒ及びＥｕの実効偏析係数はいずれも０．０２であり、母体金属フッ化物結晶がＬｉＹＦ$_4$である場合のＣｅの実効偏析係数は１である。

【００２９】

本発明者らの検討によれば、高速応答（時間分解能）を要求される用途においては、５ｄ－４ｆ遷移を発光原理とするランタノイドを選択することが好ましく、特にＣｅまたはＰｒを含有せしめた中性子検出用シンチレーターは、その発光減衰時定数が概ね２０～５０ｎｓであり優れた高速応答性を有するため、例えば原子力分野における中性子線の検出において好ましく採用される。一方、ランタノイドとしてＥｕを選択することにより、最大の発光強度を有する中性子用シンチレーターを得ることができ、高速応答を要求されない用途、例えば中性子線による透過像撮影等の分野において好適に使用できる。

【００３０】

本発明の母体金属フッ化物結晶は、上記^{6}Ｌｉ含有量及び有効原子番号を満足でき、且つランタノイドをイオンとして含有せしめることができる結晶であれば、特に限定されない。特に高い^{6}Ｌｉ含有量と低い有効原子番号を共に達成でき、しかも、高品質な結晶を比較的容易に製造できる点を勘案すると、フッ化リチウムカルシウムアルミニウム結晶（ＬｉＣａＡｌＦ$_6$）、フッ化リチウムストロンチウムアルミニウム（Lithium Strontium Aluminium Fluoride、ＬｉＳｒＡｌＦ$_6$）、フッ化リチウムイットリウム（ＬｉＹＦ$_4$）等の母体金属フッ化物結晶が最も好適である。

【００３１】

本発明の金属フッ化物結晶は単結晶または多結晶体であるが、以下の理由により単結晶であることが好ましい。単結晶とすることによって、格子欠陥に起因する非輻射遷移や結晶粒界でのシンチレーション光の散逸などによるロスを生じることなく、発光強度の高い中性子用シンチレーターとすることができる。単結晶である場合、各結晶は各々特有の結晶系を有しており、ＬｉＣａＡｌＦ$_6$及びＬｉＳｒＡｌＦ$_6$は六方晶系、ＬｉＹＦ$_4$は正方晶系である。

【００３２】

本発明で用いるランタノイドを含む金属フッ化物結晶は、無色ないしはわずかに着色した透明な結晶であり、シンチレーション光の透過性に優れる。また、良好な化学的安定性を有しており、通常の使用においては短期間での性能の劣化は認められない。更に、機械的強度及び加工性も良好であり、所望の形状に加工して用いることが容易である。

【００３３】

当該金属フッ化物結晶の製造方法は特に限定されず、公知の結晶製造方法によって製造することができるが、マイクロ引き下げ法、またはチョクラルスキー法によって製造することが好ましい。マイクロ引き下げ法、またはチョクラルスキー法で製造することにより、透明性等の品質に優れた金属フッ化物結晶を製造することができる。特にマイクロ引下げ法によれば、結晶を特定の形状にて直接製造することができ、しかも短時間で製造することができる。一方、チョクラルスキー法によれば、直径が数インチの大型結晶を安価に製造することが可能となる。

【００３４】

以下、マイクロ引き下げ法によって金属フッ化物結晶を製造する際の、一般的な方法について説明する。

【００３５】

まず、所定量の原料を、底部に孔を設けた坩堝５に充填する。坩堝底部に設ける孔の形状は、特に限定されないが、直径が０．５～５ｍｍ、長さが０～２ｍｍの円柱状とすることが好ましい。

【００３６】

原料の純度は特に限定されないが、９９．９９％以上とすることが好ましい。このような純度の高い混合原料を用いることにより、得られる金属フッ化物結晶の純度を高めることができるため発光強度等の特性が向上する。原料は、粉末状あるいは粒状の原料を用いても良く、あらかじめ焼結或いは溶融固化させてから用いても良い。

原料としては、フッ化リチウム（ＬｉＦ）、フッ化カルシウム（CaF_2）、フッ化アルミニウム（AlF_3）、フッ化イットリウム（YF_3）、フッ化セリウム（CeF_3）、フッ化プラセオジム（PrF_3）、フッ化ユウロピウム（EuF_3）等の金属フッ化物が用いられる。

【００３７】

前記マイクロ引き下げ法、またはチョクラルスキー法のような融液成長法によって金属フッ化物結晶を製造する場合、これら原料の混合比は、相平衡に基づいて決定することが好ましい。すなわち、目的の金属フッ化物結晶が一致溶融する場合は当該混合比を化学組成量論比とし、不一致溶融する場合は目的の金属フッ化物結晶が初晶となるように当該混合比を調整することが好ましい。また、ランタノイドを含有させる際に偏析現象が見られる場合には、前述したように実行偏析係数を用いて原料の混合比を決定することが好ましい。なお、目的の金属フッ化物結晶の相平衡は予め熱分析法を用いた実験で求めてもよく、或いは既存の文献及びデータベースを参照してもよい。

【００３８】

次いで、上記原料を充填した坩堝５、アフターヒーター１、ヒーター２、断熱材３、及びステージ４を図３に示すようにセットする。真空排気装置を用いて、チャンバー６の内部を1.0×10^{-3}Ｐａ以下まで真空排気した後、高純度アルゴン等の不活性ガスをチャンバー内に導入してガス置換を行う。ガス置換後のチャンバー内の圧力は特に限定されないが、大気圧が一般的である。このガス置換操作によって、原料或いはチャンバー内に付着した水分を除去することができ、かかる水分に由来する結晶の劣化を妨げることができる。

【００３９】

上記ガス置換操作によっても除去できない水分による悪影響を避けるため、フッ化亜鉛等の固体スカベンジャー或いは四フッ化メタン等の気体スカベンジャーを用いることが好ましい。固体スカベンジャーを用いる場合には原料中に予め混合しておく方法が好適であり、気体スカベンジャーを用いる場合には上記不活性ガスに混合してチャンバー内に導入する方法が好適である。

【００４０】

ガス置換操作を行った後、高周波コイル７、及びヒーター２によって原料を加熱して溶融せしめる。加熱方法は特に限定されず、例えば上記高周波コイルとヒーターの構成に替えて、抵抗加熱式のカーボンヒーター等を適宜用いることができる。次いで、溶融した原料融液を、坩堝底部の孔から引き出して結晶の製造を開始し、高周波コイルの出力を適宜調整しながら一定の引き下げ速度で連続的に引き下げることにより、所定の金属フッ化物結晶を得ることができる。該引き下げ速度は、特に限定されないが、０．５～５０ｍｍ／ｈｒの範囲とすることが好ましい。

【００４１】

本発明の金属フッ化物結晶は、フッ素原子の欠損あるいは熱歪に起因する結晶欠陥を除去する目的で、上記マイクロ引き下げ法等による結晶の製造後にアニール操作を行っても良い。

【００４２】

得られた金属フッ化物結晶は、良好な加工性を有しており、所望の形状に加工して用いることが容易である。加工に際しては、公知のブレードソー、ワイヤーソー等の切断機、研削機、或いは研磨盤を何ら制限無く用いる事ができる。

【００４３】

本発明の金属フッ化物結晶からなる中性子検出用シンチレーターは、光電子増倍管等の光検出器と組み合わせて効率の良い中性子検出装置とすることができる。即ち、中性子線

の照射により中性子検出用シンチレーター（９）から発せられた光（シンチレーション光）を、光検出器（１０）によって電気信号に変換することによって、中性子線の有無及び強度を電気信号として捉えることができる。本発明のシンチレーターから発せられるシンチレーション光は、通常、２５０～４００ｎｍの波長の光であり、この領域の光を検出できる光検出器としては、光電子増倍管、シリコンホトダイオード等が好適に使用できる。

【００４４】

具体的には、例えば、光電子増倍管の光電面に、金属フッ化物結晶のブロックを光学グリース等で接着し、該光電子増倍管に高電圧を印加して、光電子増倍管より出力される電気信号を観測する方法が挙げられる。この光電子増倍管より出力される電気信号を利用して中性子線の強度等を解析する目的で、光電子増倍管の後段に増幅器や多重波高分析器等を設けても良い。

更に、光検出器として、数ｍｍ角の有感領域を有する検出部をアレイ状に配列してなる位置敏感型光検出器を用い、当該位置敏感型光検出器の個々の検出部に対して、その有感領域と同等の大きさの金属フッ化物結晶を接合することによって、位置敏感型の中性子線検出装置を構成することができる。

【実施例】

【００４５】

以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

【００４６】

[実施例１]

図３に示すマイクロ引下げ法による結晶製造装置を用いて、ランタノイドとしてＣｅを含有するＬｉＣａＡｌＦ$_6$結晶を製造した。原料としては、純度が９９．９９％以上のフッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム及びフッ化セリウムを用いた。なお、フッ化リチウムは、^{6}Ｌｉ含有率が５０％のものを用いた。アフターヒーター１、ヒーター２、断熱材３、ステージ４、及び坩堝５は、高純度カーボン製のものを使用し、坩堝底部に設けた孔の形状は直径２．２ｍｍ、長さ０．５ｍｍの円柱状とした。

【００４７】

まず、フッ化リチウム　６８ｍｇ、フッ化カルシウム　２０３ｍｇ、フッ化アルミニウム　２１９ｍｇ及びフッ化セリウム　１０ｍｇをそれぞれ秤量し、よく混合して得られた混合原料を坩堝５に充填した。原料を充填した坩堝５を、アフターヒーター１の上部にセットし、その周囲にヒーター２、及び断熱材３を順次セットした。次いで、油回転ポンプ及び油拡散ポンプからなる真空排気装置を用いて、チャンバー６内を５．０×１０$^{-4}$Ｐａまで真空排気した後、四フッ化メタン－アルゴン混合ガスをチャンバー６内に大気圧まで導入し、ガス置換を行った。

高周波コイル７に高周波電流を印加し、誘導加熱によって原料を加熱して溶融せしめ、引き下げロッド８の先端に設けたＷ－Ｒｅワイヤーを、坩堝５底部の孔上記孔に挿入し、原料の融液を上記孔より引き下げ、結晶化を開始した。高周波の出力を調整しながら、３ｍｍ／ｈｒの速度で連続的に１５時間引き下げ、ランタノイドとしてセリウムを含有するＬｉＣａＡｌＦ$_6$結晶を得た。該結晶は直径が２．２ｍｍ、長さが４５ｍｍであり、白濁やクラックの無い良質な結晶であった。

【００４８】

この金属フッ化物結晶を、ダイヤモンドワイヤーを備えたワイヤーソーによって１５ｍｍの長さに切断した後、研削及び鏡面研磨を行い、長さ１５ｍｍ、幅２ｍｍ、厚さ１ｍｍの形状に加工し、本発明の中性子検出用シンチレーターを得た。該シンチレーターの密度、シンチレーター中のＬｉ元素の質量分率、及びリチウム原料の^{6}Ｌｉ含有率は、それぞれ３．０ｇ／ｃｍ^3、３．７質量％、及び５０％であり、したがって式〔１〕より、^{6}Ｌｉ含有量は５．１ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}であった。また、該中性子用シンチレーターの組成は$Ce_{0.0004}LiCaAlF_6$であり、該組成を用いて式〔２〕より算出された有効原子番号は１５であった。

【００４９】
中性子検出用シンチレーターとしての性能を以下の方法によって評価した。
まず光電子増倍管（浜松ホトニクス社製　Ｈ７４１６）の光電面に、中性子検出用シンチレーターを光学グリースで接着した後、外部からの光が入らないように遮光シートで遮光した。
４０ＭＢｑの放射能を有する^{252}Ｃｆ中性子線源を、シンチレーターから１１０ｍｍの位置に設置し、シンチレーターに中性子線を照射した。次いで、シンチレーターより発せられたシンチレーション光を計測するため、１０００Ｖの高電圧を印加した光電子増倍管を介して、シンチレーション光を電気信号に変換した。ここで、光電子増倍管より出力される電気信号は、シンチレーション光を反映したパルス状の信号であり、パルスの波高がシンチレーション光の発光強度を表し、また、その波形はシンチレーション光の減衰時定数に基づいた減衰曲線を呈する。このようにして光電子増倍管から出力された電気信号を整形増幅器で整形、増幅した後、多重波高分析器に入力して解析し、波高分布スペクトルを作成した。
【００５０】
作成した波高分布スペクトルを図１に示す。該波高分布スペクトルの横軸は、電気信号の波高値すなわちシンチレーション光の発光強度を表しており、ここでは、当該スペクトルのピーク値を１とした相対値で示した。また、縦軸は各波高値を示した電気信号の頻度を表し、ここでは、１秒当たりの頻度数（ｃｐｓ）で示した。当該波高分布スペクトルにおいて、波高値が０．７～１．３の領域において、シンチレーション光による明瞭なピークが見られ、該ピークは波高値０．７以下に見られるノイズから充分に分離されており、本発明の中性子シンチレーターが充分な発光強度を有することが分かる。
また、同波高分布スペクトルにおけるピーク面積にて表される中性子検出効率は１．３ｃｐｓであり、本発明の中性子用シンチレーターは中性子に対する優れた感度を有することが示された。さらに、同波高分布スペクトルのベースラインは０ｃｐｓ付近で一定であり、γ線に由来するバックグラウンドノイズの影響が極微であることが分かる。
【００５１】
一方、上記光電子増倍管より出力された電気信号を、オシロスコープ（テクトロニクス社製　ＴＤＳ３０５２Ｂ）に入力し、信号波形を解析することにより、本発明の中性子検出用シンチレーターの発光の減衰時定数を求めた。得られた減衰時定数は２４ｎｓであり、本発明の中性子検出用シンチレーターは優れた時間応答特性を有することが示された。
【００５２】
[実施例２～５]
原料の種類及び量を、表１に示すとおりとした以外は、実施例１と同様にして本発明の金属フッ化物結晶を得た。なお実施例１、３および４においては^{6}Ｌｉ含有率が５０％のフッ化リチウムを用い、実施例２においては^{6}Ｌｉ含有率が５０％のフッ化リチウムと^{6}Ｌｉ含有率が７．６％のフッ化リチウムとを等量混合して用い、実施例５においては^{6}Ｌｉ含有率が７．６％のフッ化リチウムを用いた。
【００５３】
得られた金属フッ化物結晶の密度、金属フッ化物結晶中のＬｉ元素の質量分率、及びリチウム原料の^{6}Ｌｉ含有率、ならびにこれらより算出された^{6}Ｌｉ含有量を表２に示す。また、金属フッ化物結晶の組成、及びこれより算出された有効原子番号を表２に併せて示す。
中性子検出用シンチレーターの性能を実施例１と同様の方法によって評価した。シンチレーターの発光強度の指標として、各実施例のシンチレーターを用いて作成された波高分布スペクトルにおいて、シンチレーション光に基づく信号が得られた波高値の領域を求めた。なお、該波高値は、実施例１における波高分布スペクトルのピークにおける波高値を１とした相対値とした。また、中性子検出効率の指標として、上記波高分布スペクトルにおけるピークの面積を求めた。また、発光の減衰時定数を実施例１と同様にして測定した。それぞれの結果を、各シンチレーターの^{6}Ｌｉ含有量、有効原子番号、及び含有するラ

ンタノイドと併せて、表３に示す。

【００５４】

[実施例６]

原料の種類及び量を、表１に示すとおりとした以外は、実施例１と同様にして本発明の金属フッ化物結晶を得た。なお本実施例においては^{6}Ｌｉ含有率が５０％のフッ化リチウムを用いた。

得られた金属フッ化物結晶の密度、金属フッ化物結晶中のＬｉ元素の質量分率、及びリチウム原料の^{6}Ｌｉ含有率、ならびにこれらより算出された^{6}Ｌｉ含有量を表２に示す。また、金属フッ化物結晶の組成、及びこれより算出された有効原子番号を表２に併せて示す。

光電子増倍管として、浜松ホトニクス社製　Ｒ７６００を用いた以外は、実施例１と同様の方法によって中性子検出用シンチレーターの性能を評価した。作成した波高分布スペクトルを図２に示す。なお、当該スペクトルにおいて、実線は本発明のシンチレーターを用いて作成したスペクトルであり、破線は本発明のシンチレーターを用いることなく、放射線を光電子増倍管のみに照射して作製したスペクトルである（なお、本実施例の波高値は、用いた光電子増倍管が異なるため、他の実施例及び比較例の波高値との直接比較はできない）。当該波高分布スペクトルにおいて、斜線部に示すように、波高値が０．７～１．４の領域において、シンチレーション光による明らかな信号の増大が見られており、本発明の中性子シンチレーターが充分な発光強度を有することが分かる。

中性子検出効率の指標として、前記斜線部の面積を実施例１と同様にして求めた。また、発光の減衰時定数を実施例１と同様にして測定した。それぞれの結果を、シンチレーターの^{6}Ｌｉ含有量、有効原子番号、及び含有するランタノイドと併せて、表３に示す。

【００５５】

[比較例１，２]

原料の種類及び量を、表１に示すとおりとした以外は、実施例１と同様にして、^{6}Ｌｉ含有率が従来知られているレベルの０．７３ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}の金属フッ化物結晶を作成し、かつその性能を評価した。これら比較例においては、原料として^{6}Ｌｉ含有率が７．６％のフッ化リチウムを用いた。組成及び有効原子番号を表２に、その評価結果を表３に示す。

【００５６】

各実施例と比較例との結果から、本発明の中性子検出用シンチレーターは中性子に対する充分な中性子検出効率を有することが示され、^{6}Ｌｉ含有量が２～２０ａｔｏｍ／ｎｍ^{3}である実施例１、２、３及び４においては、優れた中性子検出効率を有することが示された。また、Ｃｅのように５ｄ－４ｆ遷移を発光原理とするランタノイドを含有してなる実施例１、２、４，５においては、発光の減衰時定数が２２～４５ｎｓであり、特に優れた時間応答特性を有することが示された。さらに、ランタノイドとしてＰｒを含有してなる実施例６においては、発光の減衰時定数が１８ｎｓであり、Ｃｅに比してさらに優れた時間応答特性を有することが示された。一方で、ランタノイドがＥｕである実施例３においては、特に優れた発光強度を有することが示された。図１に、実施例３で得られたランタノイドとしてＥｕを含有するＬｉＣａＡｌＦ$_{6}$結晶の波高分布スペクトルを併せて示す。

【００５７】

【表１】

	原料の種類／量				原料の ^{6}Li含有率
実施例1	LiF 68mg	CaF_2 203mg	AlF_3 219mg	CeF_3 10mg	50%
実施例2	LiF 68mg	CaF_2 203mg	AlF_3 219mg	CeF_3 10mg	29%
比較例1	LiF 68mg	CaF_2 203mg	AlF_3 219mg	CeF_3 10mg	7.6%
実施例3	LiF 69mg	CaF_2 204mg	AlF_3 222mg	EuF_3 6mg	50%
比較例2	LiF 69mg	CaF_2 204mg	AlF_3 222mg	EuF_3 6mg	7.6%
実施例4	LiF 100mg	YF_3 562mg	CeF_3 4mg		50%
実施例5	LiF 100mg	YF_3 562mg	CeF_3 4mg		8%
実施例6	LiF 68mg	CaF_2 203mg	AlF_3 219mg	PrF_3 10mg	50%

【００５８】

【表２】

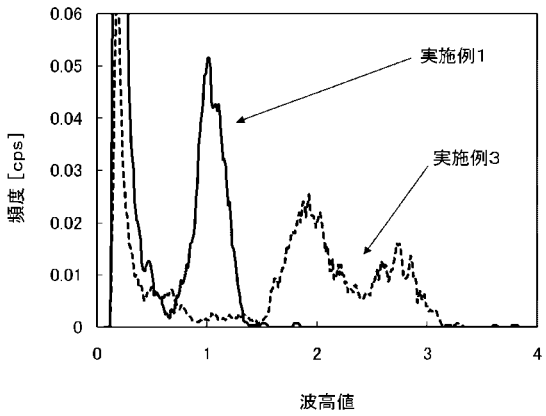
	密度 [g／cm^3]	Li元素の質量分率 [質量%]	原料の ^{6}Li含有率 [%]	^{6}Li含有量 [atom／nm^3]	組成	有効原子番号
実施例1	3.0	3.7	50%	5.1	$Ce_{0.0004}LiCaAlF_6$	15
実施例2	3.0	3.7	29%	2.9	$Ce_{0.0004}LiCaAlF_6$	15
比較例1	3.0	3.7	7.6%	0.73	$Ce_{0.0004}LiCaAlF_6$	15
実施例3	3.0	3.7	50%	5.1	$Eu_{0.01}LiCaAlF_6$	20
比較例2	3.0	3.7	7.6%	0.73	$Eu_{0.01}LiCaAlF_6$	20
実施例4	4.0	4.0	50%	7.4	$Ce_{0.005}LiYF_4$	33
実施例5	4.0	4.0	8%	1.1	$Ce_{0.005}LiYF_4$	33
実施例6	3.0	3.7	50%	5.1	$Pr_{0.0004}LiCaAlF_6$	15

【００５９】

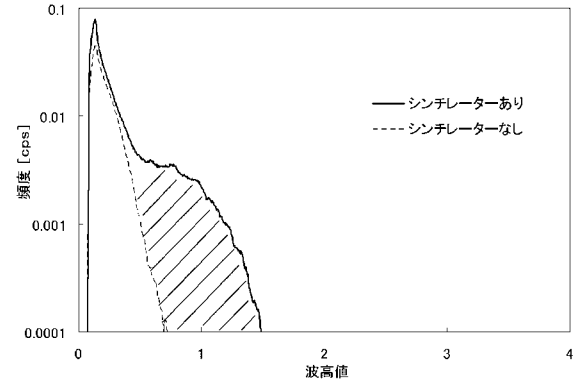
【表３】

	^{6}Li含有量 [atom／nm^{3}]	有効原子番号	ランタノイド	発光強度（相対値）	ピーク面積 [cps]	発光の減衰時定数 [ns]
実施例1	5.1	15	Ce	0.6～1.3	1.3	24
実施例2	2.9	15	Ce	0.6～1.3	0.8	26
比較例1	0.73	15	Ce	0.6～1.0	0.4	22
実施例3	5.1	20	Eu	1.6～2.9	1.4	1100
比較例2	0.73	20	Eu	1.5～2.0	0.4	1100
実施例4	7.4	33	Ce	0.4～0.6	1.5	44
実施例5	1.1	33	Ce	0.4～0.5	0.8	45
実施例6	5.1	15	Pr	0.7～1.4	1.3	18

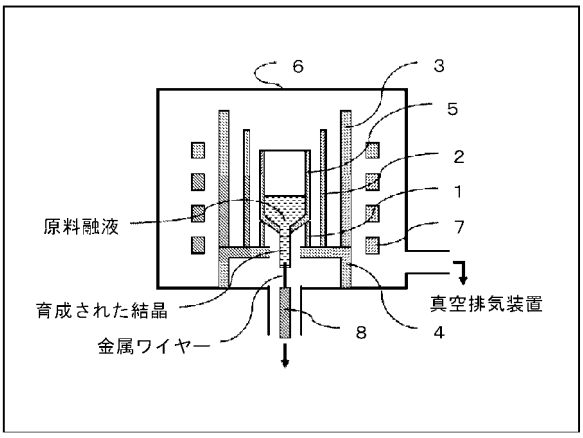
【図１】



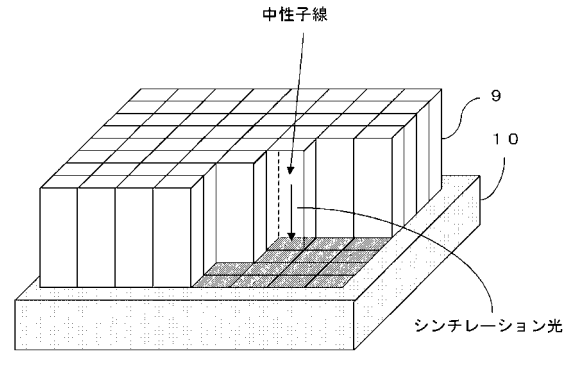
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　柳田　健之
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　福田　健太郎
山口県周南市御影町１番１号　株式会社トクヤマ内
(72)発明者　石津　澄人
山口県周南市御影町１番１号　株式会社トクヤマ内
(72)発明者　河口　範明
山口県周南市御影町１番１号　株式会社トクヤマ内
(72)発明者　須山　敏尚
山口県周南市御影町１番１号　株式会社トクヤマ内

審査官　吉田　邦久

(56)参考文献　特開２００６－２３３１８５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００６／０４９２８４（WO，Ａ１）
特開２００２－２２１５７８（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０７０４９６（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２４８０６１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ　１１／６１
Ｃ０９Ｋ　１１／００
Ｇ０１Ｔ　１／２０
Ｇ０１Ｔ　１／２０２
Ｇ０１Ｔ　３／０６