

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月18日(18.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/129651 A1

- (51) 国際特許分類:
G01T 1/20 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)
G01T 1/203 (2006.01) C09K 11/59 (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01) C09K 11/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054016
- (22) 国際出願日: 2016年2月10日(10.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-025382 2015年2月12日(12.02.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者: 石川 正純 (ISHIKAWA Masayori); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI PATENT ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

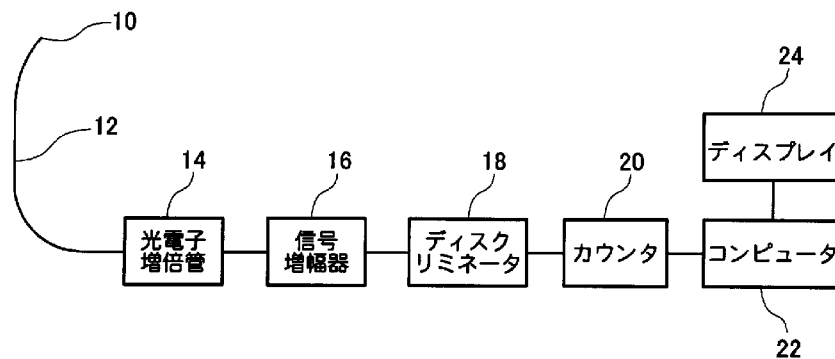
蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SCINTILLATOR AND RADIATION DOSIMETER USING SAME

(54) 発明の名称: シンチレータ及びこれを用いた放射線線量計



- 14 Photomultiplier tube
- 16 Signal amplifier
- 18 Discriminator
- 20 Counter
- 22 Computer
- 24 Display

(57) Abstract: Provided are a scintillator with improved energy sensitivity dependence within the energy range of diagnostic X-rays, more specifically in the range of 40-150 kV, and a radiation dosimeter using same. Due to the scintillator comprising a photopolymer resin that contains a polymerizable monomer, a filler and a photoinitiator, energy sensitivity dependence within the range of 40-150 kV is improved. Furthermore, changes in relative sensitivity within this energy range can be reduced to 3% or less by containing an inorganic fluorescent substance such as Zn₂SiO₄.

(57) 要約: 診断用X線のエネルギー範囲、より特定的には40kV~150kVの範囲内においてエネルギー感度依存性が改善されたシンチレータ及びこれを用いた放射線線量計を提供する。重合性モノマー、フィラー、及び光重合開始剤を含有する光重合レジンからシンチレータを構成することで、40kV~150kVの範囲内においてエネルギー感度依存性が改善される。さらに、Zn₂SiO₄等の無機蛍光物質を含有することで、同エネルギー範囲における相対感度変化が3%以下に低減される。

WO 2016/129651 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：シンチレータ及びこれを用いた放射線線量計

技術分野

[0001] 本発明は、シンチレータ及びこれを用いた放射線線量計に関する。

背景技術

[0002] 体内挿入可能かつリアルタイム応答性に優れた線量計として、シンチレータと光ファイバを組み合わせた極微小線量計（SOF線量計）が開発されている。かかるSOFは、Ir-192を用いた密封小線源治療時の線量測定装置として開発されたものであるが、X線線量測定への応用もまた可能である。

[0003] 但し、診断用X線は治療用の γ 線に比べて相対的にエネルギーが低く、管電圧が40kV～150kVの範囲におけるエネルギー感度依存性は考慮されていない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4766407号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記従来技術では、シンチレータとしてプラスチックシンチレータが用いられているが、診断用X線の線量測定としての応用を考えると、40kV～150kVの範囲において±20%以上の感度変化が認められ、エネルギー感度依存性が顕著である。

[0006] 本発明の目的は、診断用X線のエネルギー範囲、より特定的には40kV～150kVの範囲内においてエネルギー感度依存性が改善されたシンチレータ及びこれを用いた放射線線量計を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のシンチレータは、重合性モノマーと、フィラーと、光重合開始剤

とを含有する光重合レジンからなることを特徴とする。

[0008] 本願発明者等は、歯科用コンポジットレジン等の光重合レジン、特に光重合開始剤がX線を吸収して蛍光する性質があることに着目し、しかも当該蛍光の発生に関して診断用X線のエネルギー範囲においてほぼ均一な相対感度を有していることを見出したものであり、かかる光重合レジンにシンチレータを用いることで、エネルギー感度依存性を向上させたものである。

[0009] 本発明の1つの実施形態では、前記光重合レジンには、無機蛍光物質をさらに含有することを特徴とし、前記無機蛍光物質は、その40kV～150kVのX線エネルギー範囲の相対感度特性が、前記光重合レジンの相対感度特性と相補的關係にあることを特徴とする。

[0010] 本発明のさらに他の実施形態では、前記無機蛍光物質は、 Zn_2SiO_4 であることを特徴とし、その含有量は0.01重量%～1重量%とすることが好ましい。

[0011] 本発明のさらに他の実施形態では、前記重合性モノマーは、多官能メタクリレートを含有することを特徴とする。

[0012] 本発明のさらに他の実施形態では、前記光重合開始剤は、カンファーキノンとアミン類を含有することを特徴とする。

[0013] また、本発明の放射線線量計は、上記のシンチレータと、前記シンチレータからの光を電気信号に変換する光電変換器と、前記光電変換器からの出力について、その強度が所定の閾値以上のイベント数をカウントするカウンタと、前記カウンタのカウント値を放射線の線量に変換して出力する算出部とを備えることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、診断用X線のエネルギー範囲、より特定的には40kV～150kVの範囲内においてエネルギー感度依存性が改善されたシンチレータ及びこれを用いた放射線線量計を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]放射線線量計の構成図である。

[図2]実施例の管電圧と相対感度との関係を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面に基づき本発明の実施形態について説明する。

[0017] 図1は、本実施形態における放射線線量計の一構成図である。基本構成は、特許第4766407号に記載された放射線線量計と同様である。放射線線量計は、シンチレータ10、光ファイバ12、光電子増倍管14、信号増幅器16、ディスクリミネータ18、カウンタ20、コンピュータ22及びディスプレイ24を備えて構成され、診断用X線のX線線量等を測定する。

[0018] シンチレータ10は、後に詳述するように、光重合レジンを含み、あるいは光重合レジンと無機蛍光物質の混合物を含んだシンチレータであり、X線等の電離放射線を光に変換する。シンチレータ10は、例えば1mmφ程度の半球型に形成される。

[0019] 光ファイバ12は、シンチレータ10に接続され、シンチレータ10において電離放射線から変換された光を伝達する。光ファイバ12は、途中でコネクタを設け、適宜着脱可能に構成してもよい。

[0020] 光電子増倍管14は、光ファイバ12に接続され、光ファイバ12から伝達される光をその強度に応じた電気信号に変換する。

[0021] 信号増幅器16は、光電子増倍管14からの電気信号を増幅して出力する。

[0022] ディスクリミネータ18は、入力された電気信号と所定の閾値とを比較し、信号レベルが閾値以上のものをイベントとして弁別することでノイズを除去する。

[0023] カウンタ20は、ディスクリミネータ18により弁別されたイベントをカウントして出力する。

[0024] コンピュータ22は、カウンタ20によるカウント値をX線の吸収線量に変換し、ディスプレイ24に表示する。

[0025] 次に、本実施形態において用いられるシンチレータ10について詳細に説明する。

- [0026] 本願発明者等は、診断用X線のエネルギー範囲40kV～150kVの範囲において、鋭意、種々の材料についてエネルギー感度依存性を検討した結果、光重合レジン、特に歯科用光重合レジンが好適な特性を備えていることを見出した。
- [0027] 歯科用光重合レジン等の光重合レジンには、重合性モノマーと、フィラーと、光重合開始剤を含有する。
- [0028] 光重合開始剤は、紫外線等を受けて、ほぼ当初の分子の大きさを保持したまま、あるいは2つまたはそれ以上の分子に分裂した状態で、ポリマーの末端に結合し、この末端に結合した分子が蛍光発光することが知られている。光重合開始剤は、紫外線等を受けてラジカル状態となり、主剤のモノマーやオリゴマーを引き寄せ結合する。すると、そのラジカルの開始剤と結合したモノマー・オリゴマーがラジカル状態に変化する。このような反応が連鎖して進み、やがて小さな分子だったモノマー・オリゴマーは互いに結合し大きな分子の高分子ポリマーに変化する。硬化した後のポリマーの先頭にはかつて光重合開始剤だった物質が結合しており、非常に光エネルギーを吸収し易いその性質は硬化後も残っている。しかし、反応が終了し物質が安定した状態になると、吸収した光エネルギーを蛍光のエネルギーに変換して放出する。放射線線量計に関するものではないが、特開2007-248244号公報あるいは米国特許第7,785,524号には、モノマーまたはオリゴマーの少なくとも一方からなる主剤と、光重合開始剤とを含む紫外線硬化樹脂の状態を推定する方法において、光重合開始剤が紫外線を受けて蛍光を放射することが記載されている。また、「蛍光センサーによるUV硬化樹脂評価技術読本」、長岡由起、財団法人大阪科学技術センター、2010年2月18日にも、光重合開始剤がUV光を吸収して蛍光を発することを利用して、UV硬化の度合いを評価することが記載されている。
- [0029] このように、光重合開始剤がUV光を吸収して蛍光を発することが知られているが、本実施形態では、このような光重合開始剤が光エネルギーを吸収して蛍光を放出する性質をシンチレータ10として利用し、この蛍光を光電子

増倍管 14, 信号増幅器 16, ディスクリミネータ 18 で検出し、カウンタ 20 でイベントとしてカウントすることで X 線の線量を測定するものである。光重合開始剤が X 線を吸収して蛍光を発した場合において、その蛍光の発光回数と X 線の線量値とはほぼ比例関係にあるが、予め蛍光の発光回数と X 線の線量値との関係を実験等により求めてコンピュータ 22 で X 線線量に換算すればよい。

[0030] 次に、シンチレータ 10 として用いられる光重合レジンの各成分について説明する。

[0031] <重合性モノマー（単量体）>

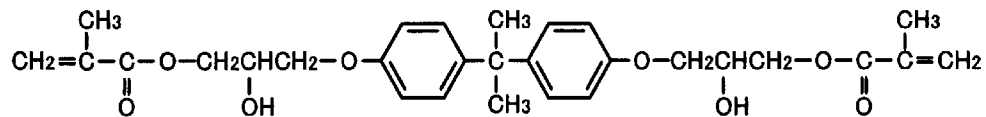
重合性モノマーとしては、分子中に少なくとも一つの重合性不飽和基を持つものであれば使用できる。モノマー分子中に存在する重合性不飽和基としては、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基、アリル基、エチニル基、スチリル基等を挙げることができる。化合物の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-シアノメチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリルモノ（メタ）アクリレート等のモノ（メタ）アクリレート系モノマー；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2'-ビス [4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル] プロパン、2, 2'-ビス [4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル] プロパン、2, 2'-ビス {4- [3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ] フェニル} プロパン、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アク

リレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート系モノマー等を挙げる事ができる。

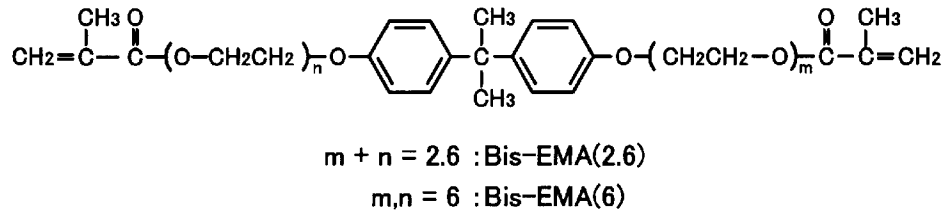
[0032] また、上記(メタ)アクリレート系モノマー以外の重合性モノマーを混合して重合することも可能である。これらの他の重合性モノマーを例示すると、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；スチレン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー等のスチレン、 α -メチルスチレン誘導体；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート等のアリル化合物等を挙げる事ができる。これらの重合性モノマーは単独で又は二種以上を混合して用いることができ、さらにこれらが含まれるオリゴマーを用いても良い。

[0033] 以下に、メタクリレート系モノマー、特に硬化後架橋構造を形成し得る多官能メタクリレートとして、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロポキシ)フェニル]プロパン(Bis-GMA)、Bis-EMA(2,6)、Bis-EMA(6)、ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン(UDMA)、トリエチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)の化学式をそれぞれ例示する。

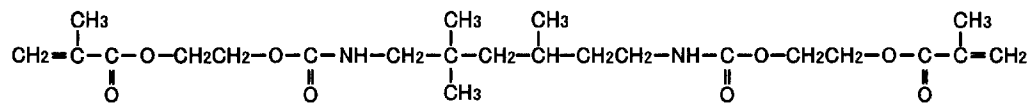
[化1]



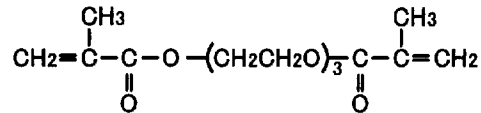
[化2]



[化3]



[化4]



[0034] <フィラー>

光重合レジンの機械的性質は、重合性モノマーに添加されるフィラーの種類、量により決定される。重合性モノマーに配合されるフィラーとしては、有機フィラー、無機フィラー、あるいは有機フィラーと無機フィラーの複合が用いられる。なお、歯科用コンポジットレジンには、マクロフィラー、マイクロフィラー、有機複合フィラーを配合したハイブリッド型フィラーや、マクロフィラーを0.1～数 μm 程度に細かく粉砕し、充填率を高めるように粒度分布を調整したセミハイブリッド型フィラーが用いられており、これらを使用してもよい。

[0035] 無機フィラーとしては、シリカ；カオリン、クレイ、雲母、マイカ等のシリカを基材とする鉱物；シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO_2 、 CaO 、 P_2O_5 などを含有する、セラミックおよびガラス類が例示される。ガラス類としては、ランタンガラス、バリ

ウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラスが好ましい。これらの外、結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウムも好ましい。

[0036] 有機フィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレングム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴムが例示される。

[0037] 無機フィラーは、シランカップリング剤に代表される表面処理剤で疎水化することにより重合性モノマーとのなじみを良くし、機械的強度や耐水性を向上させることができる。疎水化の方法は公知の方法で行えばよく、シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等が用いられる。

[0038] 無機フィラーと有機フィラーとの複合フィラーとしては、有機フィラーに

無機フィラーを分散させたもの、無機フィラーを種々の重合性モノマーの重合体からなる有機フィラーにてコーティングしたものが例示される。

[0039] <光重合開始剤>

上記のように、本実施形態では、光重合開始剤がX線を吸収することで蛍光を発する性質を利用してX線の線量を測定するものであり、その吸収波長が少なくとも診断用X線の波長領域にあることが必要である。光重合開始剤としては、具体的にはカンファークイノン等の α -ジケトンとアミン類の組み合わせ等が挙げられる。これらの重合開始機構では、光照射により励起した α -ジケトンがアミン類から水素を引き抜くことによりラジカル種が発生する。光励起した α -ジケトンは電子受容体としても機能するがその能力は低く、アミンのような水素供与体が存在する場合、電子引き抜きよりも水素引き抜きが優先して起こる。水素引き抜き反応によりラジカル種を生成する化合物としては、カンファークイノン、ベンジル、 α -ナフチル、アセトナフテン、ナフトキノ、1,4-フェナントレンキノ、3,4-フェナントレンキノ、9,10-フェナントレンキノ等の α -ジケトン類；2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類；2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジルージエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジルージエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1、2-ベンジルージエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン等の α -アミノアセトフェノン類等を挙げることができる。その中でもカンファークイノン、ベンジル、 α -ナフチル、アセトナフテン、ナフトキノ、1,4-フェナントレンキノ、3,4-フェナントレンキノ、9,10-フェナントレンキノ等の α -ジケトン類がより好ましく、活性の点からカンファークイノンが好ましい。

[0040] また、水素引き抜き型重合開始剤と組み合わせたときに水素供与体として

作用する重合促進剤としては、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジエチルアニリン、N，N-ジー-n-ブチルアニリン、N，N-ジベンジルアニリン、N，N-ジメチル-p-トルイジン、N，N-ジエチル-p-トルイジン、N，N-ジメチル-m-トルイジン、p-ブromo-N，N-ジメチルアニリン、m-クロロ-N，N-ジメチルアニリン、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸アミルエステル、N，N-ジメチルアンスラニックアシッドメチルエステル、N，N-ジヒドロキシエチルアニリン、N，N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、p-ジメチルアミノフェネチルアルコール、p-ジメチルアミノスチルベン、N，N-ジメチル-3，5-キシリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N，N-ジメチル- α -ナフチルアミン、N，N-ジメチル- β -ナフチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N，N-ジメチルヘキシルアミン、N，N-ジメチルドデシルアミン、N，N-ジメチルステアリルアミン、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2，2'-(n-ブチルイミノ)ジエタノール等の第三級アミン類；5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類；ドデシルメルカプタン、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）等のメルカプト化合物を挙げることができる。これらの中でも第三級アミン類が好ましい。

[0041] また、光重合開始剤として、分子内開裂によりラジカル種を生成させるものを使用できる。このような光重合開始剤としては、例えば2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド誘導体等を挙げることができる。これ

らの重合開始剤は、自身が光励起により解裂することによりラジカルを生成させ、このラジカルが重合性モノマーと反応することにより重合が開始する。

[0042] なお、歯科用レジンには、審美性等のために蛍光性色素、例えばクマリン系色素が含有される場合があるが、本実施形態の光重合レジンにこれらの蛍光性色素が含有されていてもよい。

実施例

[0043] <実施例 1 >

光重合レジンとして、市販の歯科充填用コンポジットレジンを用いた。当該コンポジットレジンには、重合モノマーとして、Bis-MPEPP/Bis-GMA/TEGDMAが含有され、フィラーとしてシリカジルコニアフィラー/シリカチタニアフィラーが含有され、光開始重合剤としてカンファーキノンが含有されている。フィラーの粒径分布は0.2~80 μ m、フィラーの充填率は82重量%、無機フィラーの充填率は69重量%である。これをシンチレータ10としてX線管電圧を40kV~150kVの範囲で変化させ、そのエネルギー感度を測定した。管電圧=80kVのエネルギー感度を基準とし、これに対する相対的感度を測定した。

[0044] <実施例 2 >

実施例 1 と同様の光重合レジンを用い、これにさらに無機蛍光物質としてZn₂SiO₄を0.08重量%含有してシンチレータ10として、実施例 1 と同様にエネルギー感度を測定した。

[0045] <比較例 1 >

従来のプラスチックシンチレータ10を用いて実施例 1 と同様にエネルギー感度を測定した。プラスチックシンチレータ10として、プラスチックシンチレータBC490（サンゴバンCDJ社）を使用した。

[0046] 図2は、これらの結果を示す。図2において、「光重合レジン」のグラフ100は実施例 1 の相対感度、「混合」のグラフ200は実施例 2 の相対感度、「プラスチックシンチレータ」のグラフ300は比較例 1 の相対感度を

示す。なお、参考のため、実施例2で添加した蛍光物質 Zn_2SiO_4 の相対感度をグラフ400として示す。

[0047] これらのグラフから分かるように、従来のプラスチックシンチレータに比べて、実施例1の光重合レジンシンチレータでは相対感度が大きく改善されていた。さらに、実施例1の光重合レジンに Zn_2SiO_4 を少量添加した実施例2のシンチレータでは相対感度がさらに改善されており、40kV~150kVの範囲において相対感度変化が3%以下まで改善されていた。

[0048] 実施例2において、実施例1よりもさらに相対感度が改善されているのは、図2のグラフ400に示すように、添加した蛍光物質 Zn_2SiO_4 の相対感度が、低エネルギー領域で高く、高エネルギー領域で低い特性を有しており、他方、実施例1の光重合レジンの相対感度が、低エネルギー領域で低く、高エネルギー領域で高い特性を有しており、いわば Zn_2SiO_4 は、その40kV~150kVのX線エネルギー範囲の相対感度特性が光重合レジンの相対感度特性と相補的關係にあるため、 Zn_2SiO_4 の相対感度により、光重合レジンの相対感度を補償した、すなわち、光重合レジンの低エネルギー領域の感度を増大させ、高エネルギー領域の感度を低下させることで、結果として良好な相対感度変化が得られたものと理解できる。

[0049] なお、本願発明者等は、 Zn_2SiO_4 の添加量を0.01%、0.05%、1%とした場合にも光重合レジンの相対感度を改善させることができ、添加量を0.08%とした場合（実施例2）にはさらに改善させることができることを確認している。勿論、 Zn_2SiO_4 の添加量が少ないと相対感度を改善させる効果が十分得られず、逆に Zn_2SiO_4 の添加量が多すぎると、 Zn_2SiO_4 の相対感度が支配的となるため、むしろ光重合レジンの相対感度を劣化させることになる。従って、 Zn_2SiO_4 の添加量としては、光重合レジンに対して0.01重量%~1重量%が好ましい。

[0050] 以上のように、歯科用レジン等の光重合レジンシンチレータ10に用いることで、診断用X線のエネルギー範囲である40kV~150kVの範囲において相対感度依存性を顕著に改善することができ、さらに、その相対感度

特性が光重合レジンの相対感度特性と相補的な関係にある蛍光物質を含有することで、相対感度特性を一層改善することができる。

[0051] なお、歯科用レジンをシンチレータ 10 に用いた場合、診断を行う患者に直接接触したり、あるいは体内で被曝線量測定を行う際の生体親和性が良いという特徴もある。

[0052] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、種々の変形が可能である。

[0053] 例えば、本実施形態では、光重合レジんに添加する無機蛍光物質の一例として Zn_2SiO_4 を例示したが、その相対感度特性が光重合レジンの相対感度特性と相補的な関係にある他の無機蛍光物質（例えば、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 等）を用いることも可能であり、添加する無機蛍光物質は必ずしも 1 種類に限定されず、2 種類以上であってもよい。

符号の説明

[0054] 10 シンチレータ、12 光ファイバ、14 光電子増倍管、16 信号増幅器、18 ディスクリミネータ、20 カウンタ、22 コンピュータ、24 ディスプレイ。

請求の範囲

- [請求項1] 重合性モノマーと、
フィラーと、
光重合開始剤と、
を含有する光重合レジンからなることを特徴とするシンチレータ。
- [請求項2] 請求項1に記載のシンチレータにおいて、
前記光重合レジンは、無機蛍光物質をさらに含有することを特徴とするシンチレータ。
- [請求項3] 請求項2に記載のシンチレータにおいて、
前記無機蛍光物質は、その40kV～150kVのX線エネルギー範囲の相対感度特性が、前記光重合レジンの相対感度特性と相補的關係にあることを特徴とするシンチレータ。
- [請求項4] 請求項2に記載のシンチレータにおいて、
前記無機蛍光物質は、 Zn_2SiO_4 であることを特徴とするシンチレータ。
- [請求項5] 請求項4に記載のシンチレータにおいて、
前記無機蛍光物質の含有量は、0.01重量%～1重量%であることを特徴とするシンチレータ。
- [請求項6] 請求項1に記載のシンチレータにおいて、
前記重合性モノマーは、多官能メタクリレートを含有することを特徴とするシンチレータ。
- [請求項7] 請求項1に記載のシンチレータにおいて、
前記光重合開始剤は、カンファーキノンとアミン類を含有することを特徴とするシンチレータ。
- [請求項8] 請求項1に記載のシンチレータにおいて、
前記重合性モノマーは、多官能メタクリレートを含有し、
前記光重合開始剤は、カンファーキノンとアミン類を含有し、
前記光重合レジンは、無機蛍光物質を含有するとともに、前記無機

蛍光物質は、その40kV～150kVのX線エネルギー範囲の相対感度特性が、前記光重合レジンの相対感度特性と相補的關係にあることを特徴とするシンチレータ。

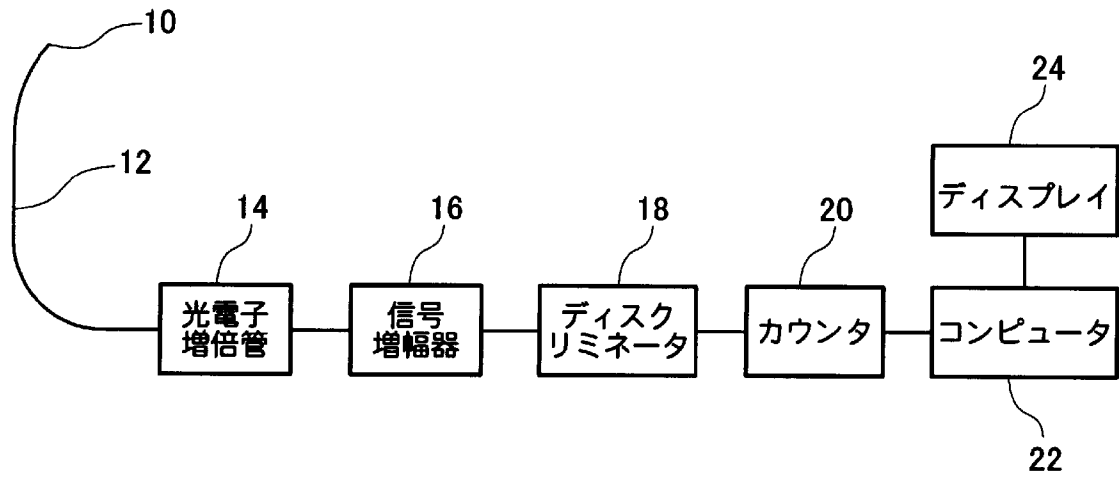
[請求項9]

請求項8に記載のシンチレータにおいて、前記無機蛍光物質は、 Zn_2SiO_4 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}$ の少なくともいずれかを含有することを特徴とするシンチレータ。

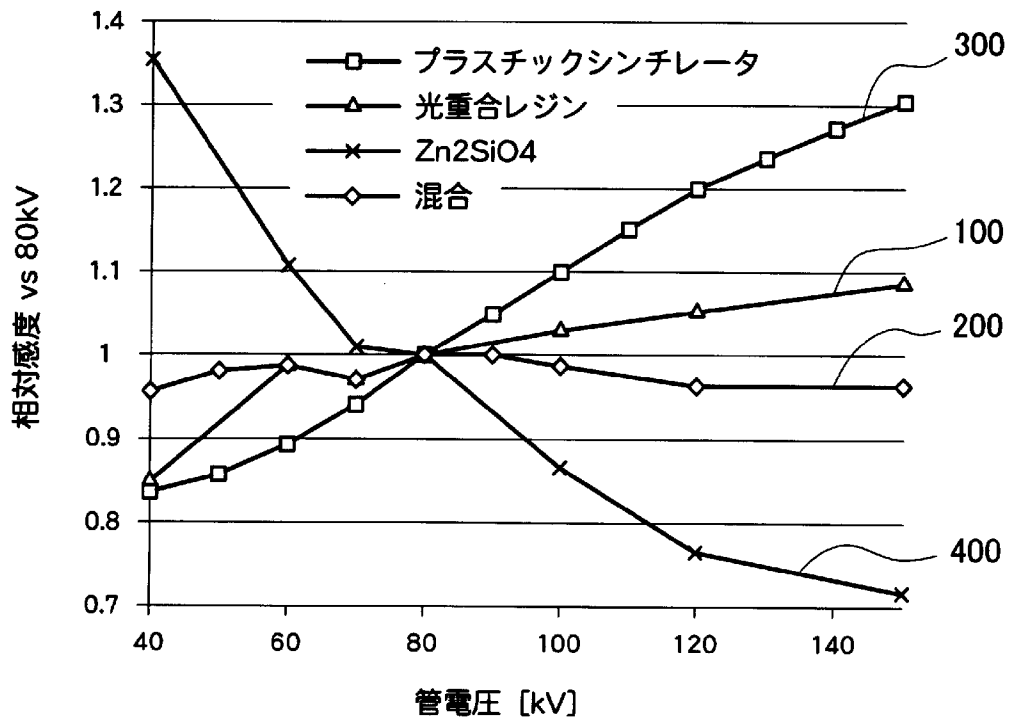
[請求項10]

請求項1～9のいずれかに記載のシンチレータと、前記シンチレータからの光を電気信号に変換する光電変換器と、前記光電変換器からの出力について、その強度が所定の閾値以上のイベント数をカウントするカウンタと、前記カウンタのカウント値を放射線の線量に変換して出力する算出部と、を備えることを特徴とする放射線線量計。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/054016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01T1/20(2006.01)i, G01T1/203(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)n, C09K11/02(2006.01)n, C09K11/59(2006.01)n, C09K11/64(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01T1/20, G01T1/203, C09K11/00, C09K11/02, C09K11/59, C09K11/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-248244 A (Omron Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraphs [0031] to [0042] & US 2007/0216069 A1 column 5, line 51 to column 7, line 56 & EP 1835278 A1 & KR 10-2007-0093827 A & CN 101038282 A & TW 200801485 A	1, 6 1-2, 4-7, 10 3, 8-9
X Y A	JP 2003-502647 A (3M Innovative Properties Co.), 21 January 2003 (21.01.2003), paragraphs [0013] to [0057]; fig. 1 to 5 & WO 2000/077545 A1 page 4, line 20 to page 15, line 17; fig. 1 to 5 & EP 1183554 A1 & NO 20016056 A	1-2, 6 1-2, 4-7, 10 3, 8-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 April 2016 (22.04.16)	Date of mailing of the international search report 10 May 2016 (10.05.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-43522 A (JSR Corp.), 16 February 1999 (16.02.1999), paragraphs [0004] to [0013] (Family: none)	1-2, 4, 6 1-2, 4-7, 10 3, 8-9
Y A	Yukio FUJIMORI et al., "Photoreaction and Photoinitiation Behavior in the Light-Cured Dental Composite Resins", Japanese Journal of Polymer Science and Technology, 1993.06, vol.50, no.6, pages 485 to 488	1-2, 4-7, 10 3, 8-9
Y A	JP 4766407 B2 (National University Corporation Hokkaido University), 07 September 2011 (07.09.2011), paragraphs [0013] to [0027]; fig. 1 (Family: none)	10 3, 8-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01T1/20(2006.01)i, G01T1/203(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)n, C09K11/02(2006.01)n, C09K11/59(2006.01)n, C09K11/64(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01T1/20, G01T1/203, C09K11/00, C09K11/02, C09K11/59, C09K11/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2007-248244 A (オムロン株式会社) 2007.09.27, 段落 0031-0042 & US 2007/0216069 A1, 第5欄第51行-第7欄第56行 & EP 1835278 A1 & KR 10-2007-0093827 A & CN 101038282 A & TW 200801485 A	1, 6 1-2, 4-7, 10 3, 8-9
X Y A	JP 2003-502647 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2003.01.21, 段落 0013-0057, 図 1-5 & WO 2000/077545 A1, 第4頁第20行-第15頁第17行, 図 1-5 & EP 1183554 A1 & NO 20016056 A	1-2, 6 1-2, 4-7, 10 3, 8-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山口 敦司

21

9216

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 11-43522 A (ジェイエスアール株式会社) 1999.02.16, 段落 0004-0013 (ファミリーなし)	1-2, 4, 6 1-2, 4-7, 10 3, 8-9
Y A	藤森行雄 ほか, 光重合型歯科用高分子でのラジカルの発生機構と 硬化特性, 高分子論文集, 1993.06, Vol.50, No.6, p.485-488	1-2, 4-7, 10 3, 8-9
Y A	JP 4766407 B2 (国立大学法人北海道大学) 2011.09.07, 段落 0013-0027, 図1 (ファミリーなし)	10 3, 8-9