

常温硬化プラスチックシンチレータ

斎藤栄輔

富山高専 電子情報工学科

新型シンチレータの特徴

2

常温硬化のメリット

高温下の作製プロセスが不要で、安価に作製可能

市販品
BC-408

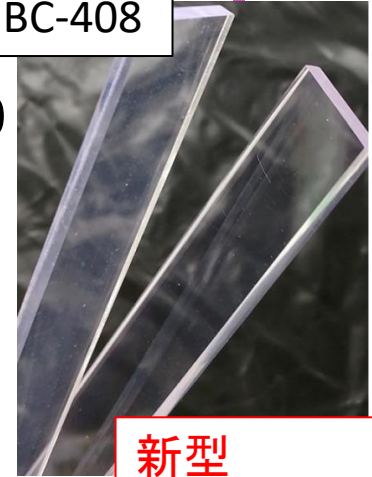
作製に要する人件費が安い(市販品価格の 1/5 以下を目標)

成形の自由度が高い

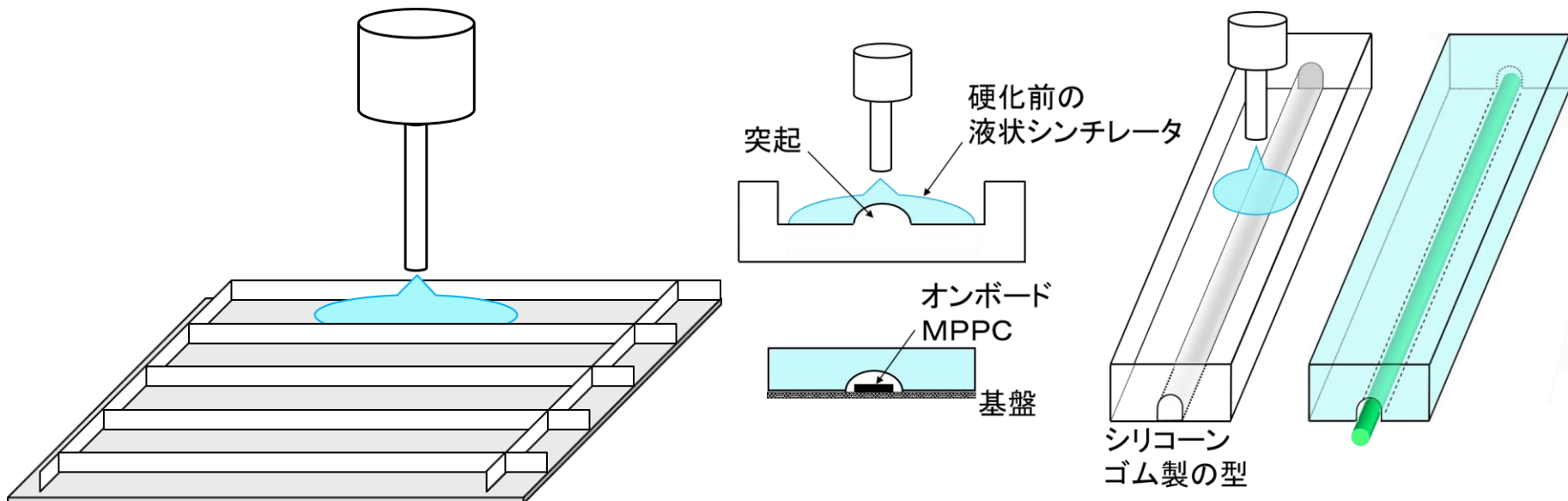
型として加工容易な材質(ゴムやプラスチック)を使用可能

機能性物質を添加可能

例) 中性子捕捉に用いられるGdやLiの化合物を添加可能
常温下で添加するため、添加物の選択の幅が広がる

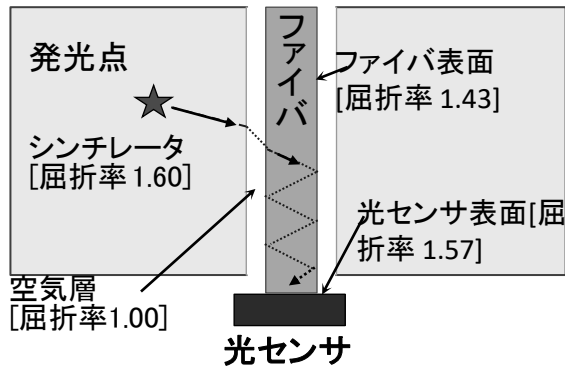


新型
シンチレータ



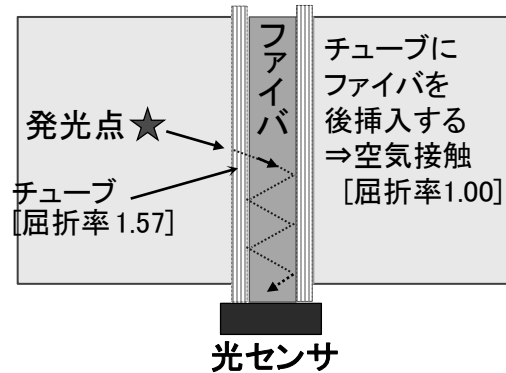
形状の自由度をいかした、様々な読み出し方法

(a) ファイバ挿入型(現行型)



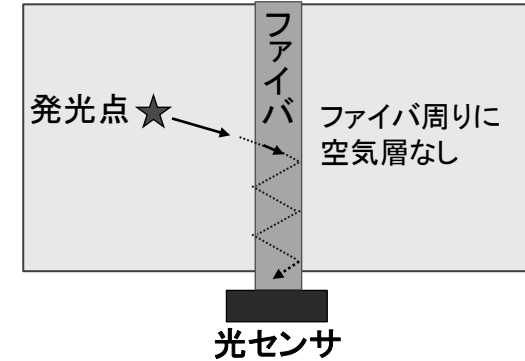
界面数(屈折回数) 3面
[屈折率差の和: 1.17]

(b) チューブ埋込み型



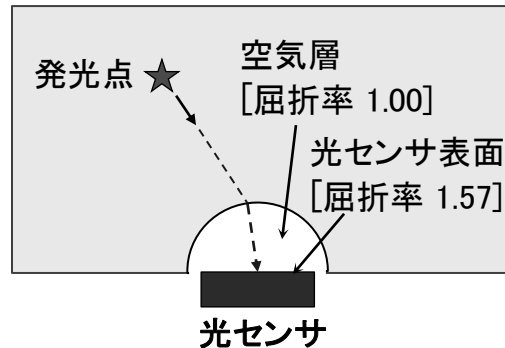
界面数 4面
[屈折率差の和: 1.17]

(c) ファイバ埋込み型



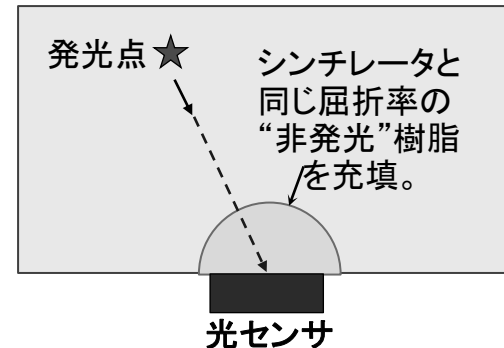
界面数 2面
[屈折率差の和: 0.31]

(d) SiPM外付け型(現行型)



界面数 2面
(屈折率差の和 1.17)

(e) SiPM“一体”型



界面数 1面
(屈折率差の和 0.03)

図 光センサの接合方法ごとの界面数とその屈折率差の和

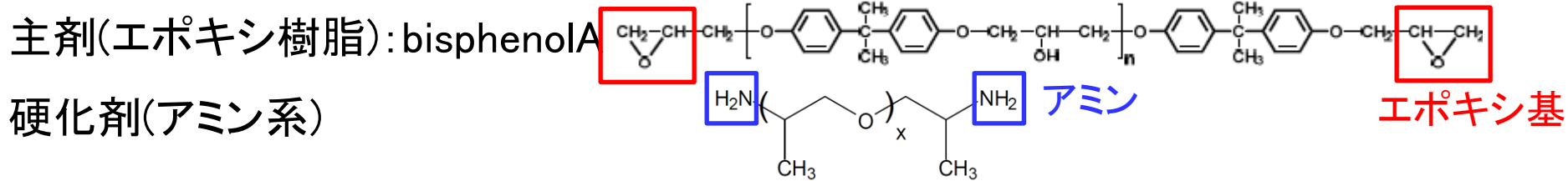
研究目的

4

酸化劣化した常温硬化シンチレータの発光量を回復させる方法を模索する。(液体シンチレータの窒素バブリングのようなことが可能か?)

- 1) 酸素系漂白剤(還元作用)と恒温槽(60°C)を用いた方法
- 2) 減圧と恒温槽(80°C)を用いた方法

新型シンチレータの材料

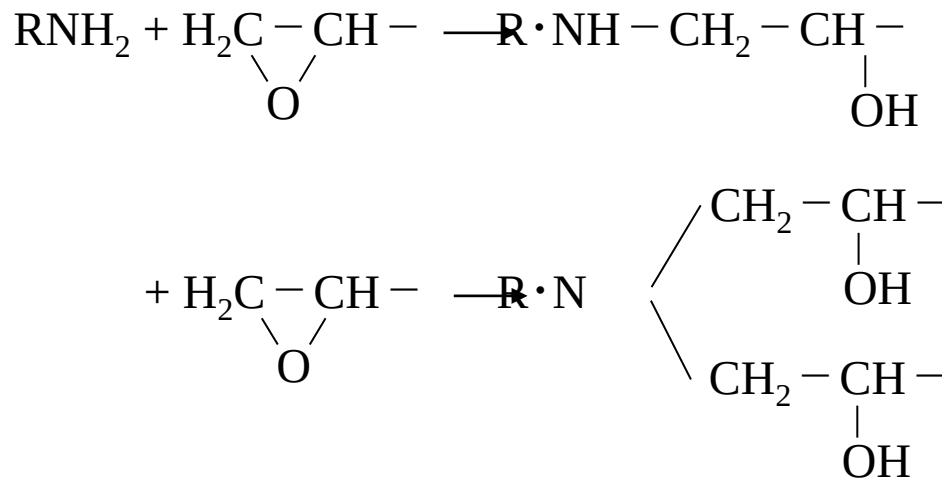


発光量の改善のため、色調の小さい樹脂へ変更した

波長変換剤: 2,5-Diphenyloxazole (PPO)

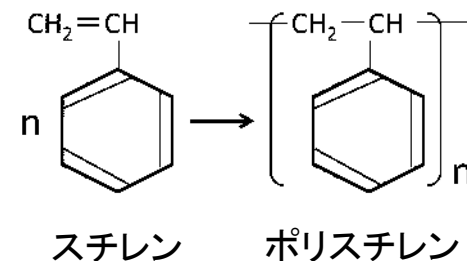
1,4-bis(2-methylstyryl)benzene (bis-MSB)

アミンとエポキシ基の反応(架橋反応)



架橋反応による硬化のため
常温下での作製が可能

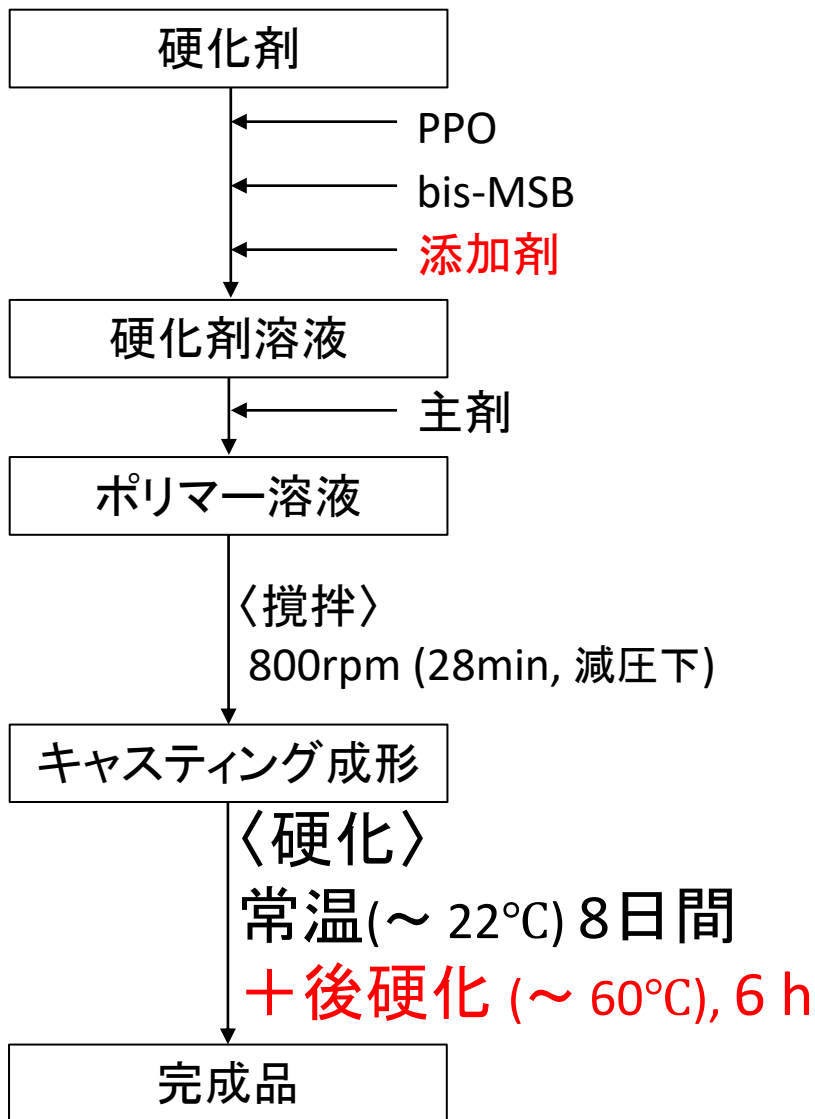
従来のプラスチックシンチレータは
高温下での重合反応により作製
例) スチレンの重合反応(100°C程度)



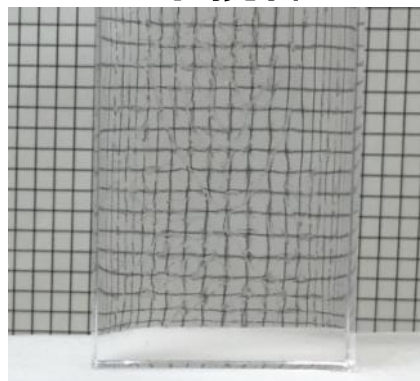
ポリスチレンのペレットを高温下
(100°C~)にて溶融後、時間をかけて
冷却されて作製

新型シンチレータの作製

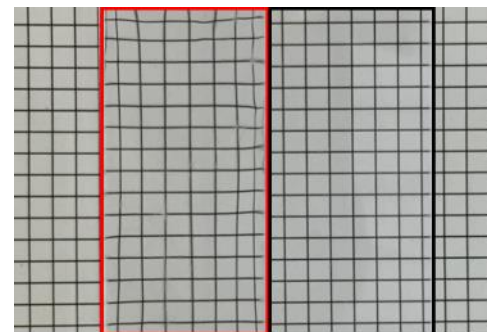
粘性の小さい硬化剤に波長変換剤などを溶解した後、主剤と混合する



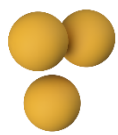
手攪拌



機械化 BC408



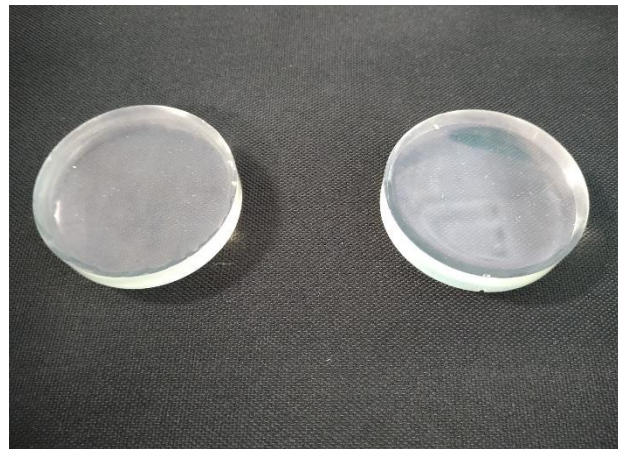
試作サイズ: 75x 40mm,
厚さ3mm



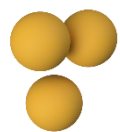
シンチレータの作成

7

- 1) 既存のシンチレータを基にゴム型 (50 mmΦ × 10 mm厚)を作成
- 2) 主成分(低温硬化型エポキシ樹脂), 硬化剤, 波長シフト剤 (DPO, bis-MSB)を特定の割合で混合, 攪拌, 脱泡
- 3) ゴム型に流し込み、硬化を待つ
- 4) 硬化を確認し、傷が付かないようにゴム型から取り出す

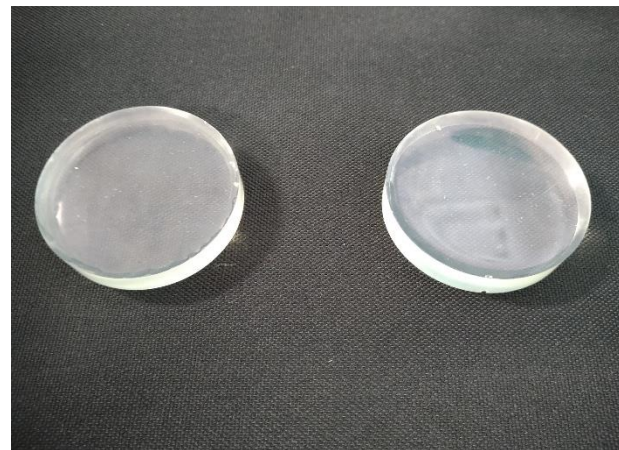


作成したシンチレータ(50 mmΦ × 10 mm厚)



劣化加速方法

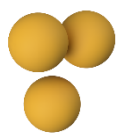
- 1) 恒温槽にて、常圧下で温度を80℃一定に保ち、72時間の劣化を実施



作成したシンチレータ(50 mmΦ × 10 mm厚)

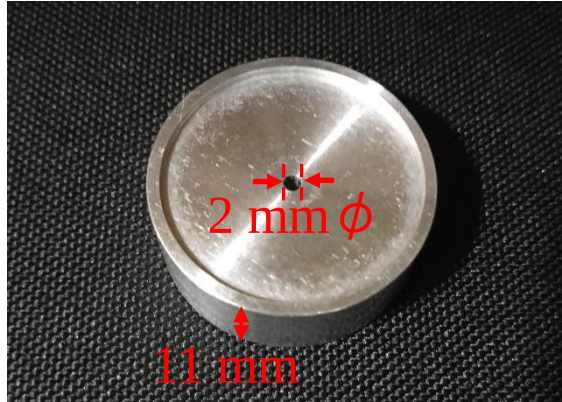
酸素除去方法

- 1) 恒温槽にて、常圧下でシンチレータを酸素系漂白剤に浸して 60℃ で36時間の回復を実施 →測定
- 2) 状態を確認した後、同条件下で さらに72時間 →測定
- 3) 同条件下で さらに96時間 →測定

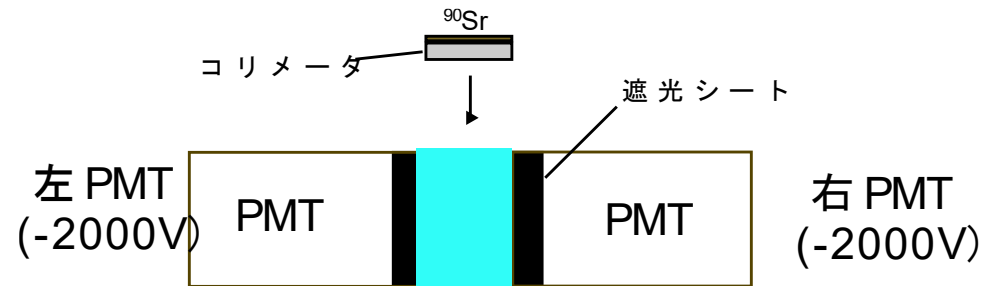


測定方法②

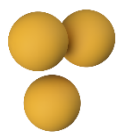
9



コリメータ

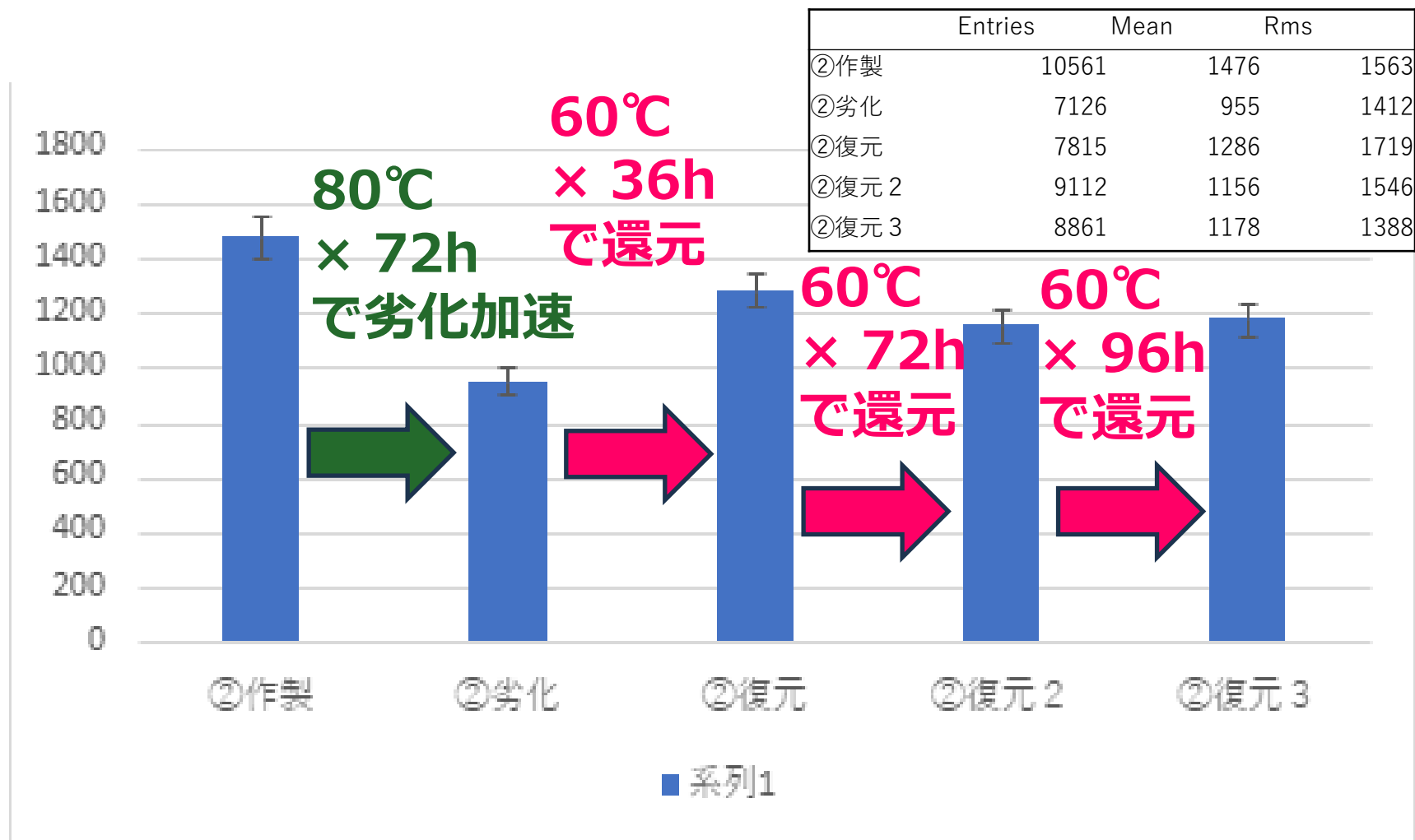


- 1) β 線源(^{90}Sr 、3 kBq)を設置し**コリメータ**を通してシンチレータに入射 (トリガーレート $\sim 10\text{Hz}$)
- 2) シンチレータとPMTの間に**光学グリス**を塗布し遮光シートで覆う
- 3) 両PMTに**-2000V**を加えて**15分間測定**を行い発光量を検出

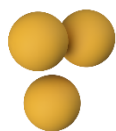


発光量の測定結果

10



(Entries : 検出信号の総数 Mean : 検出光量の平均 RMS : 検出光量のばらつき)



発光量測定結果の考察

11

黄変したエポキシ樹脂

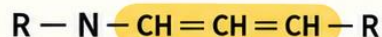


黄色～琥珀色の
透明な樹脂片

(1) 共役カルボニル／キノン型（一般化）



(2) アミン由来の共役イミン型（一般化）



π電子が広く非局在化
青～紫の光を吸収 → 黄色に見える

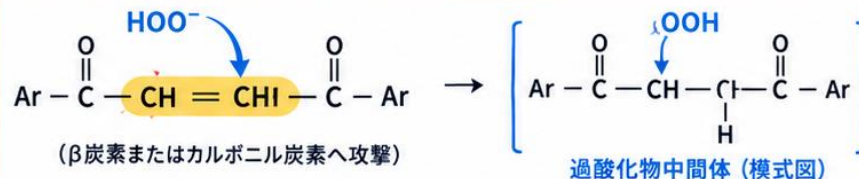
酸素系漂白剤



アルカリ性・加温

代表経路。実際の生成物は硬化剤・劣化状態に依存。

① 過酸化物の付加／酸素移動



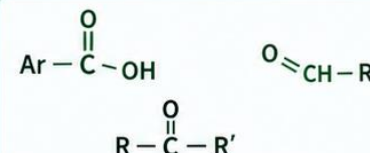
② 酸化開裂・加水分解



脱色後の樹脂



無色透明に
近い樹脂片



共役系が短くなる／切れる

可視光をほとんど吸収しない
→ 無色透明に近づく

低分子化した着色物・
酸化生成物の一部は
水中へ溶出

黄変

過酸化物付加

共役切断

脱色



透明化は元の未劣化構造への還元ではない。発色団をさらに酸化して、共役を切断・短縮する「酸化漂白」である。

長時間・高温処理では母材のC-N/C-O切断、追加酸化、脆化の可能性

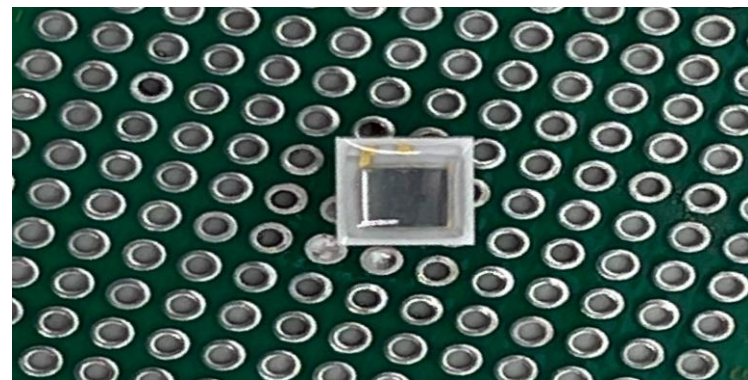
※Perplexity ai で生成

減圧と恒温槽 (80°C) を用いた方法

ストリップシンチレータの試作

13

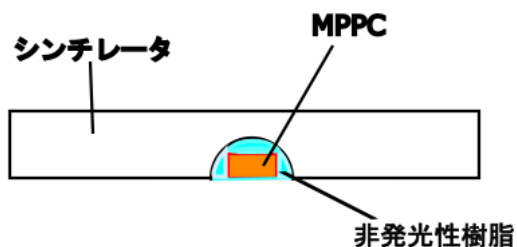
1: MPPCの受光面に
光りにくい樹脂を滴下する



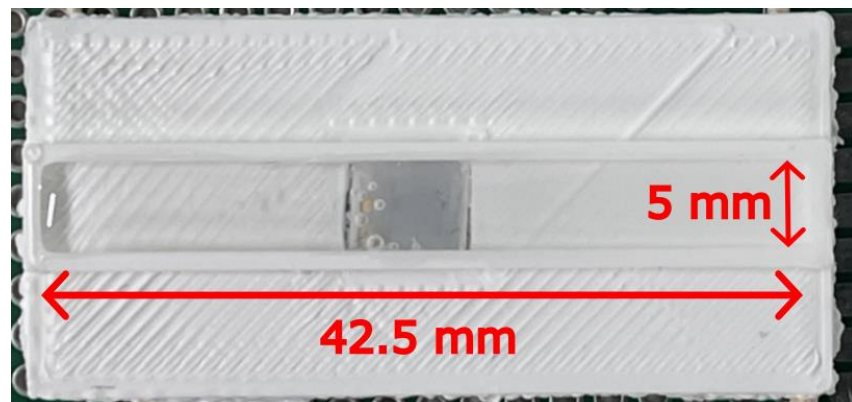
2: 樹脂が硬化した後に、
3Dプリンタで作った型
にMPPCをはめ込む

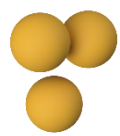


3: 型枠にシンチレータを
流し込み硬化させる



断面図

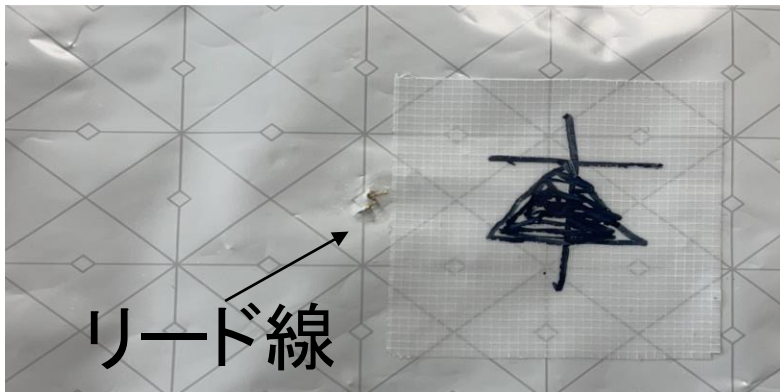




減圧・加温保存の方法

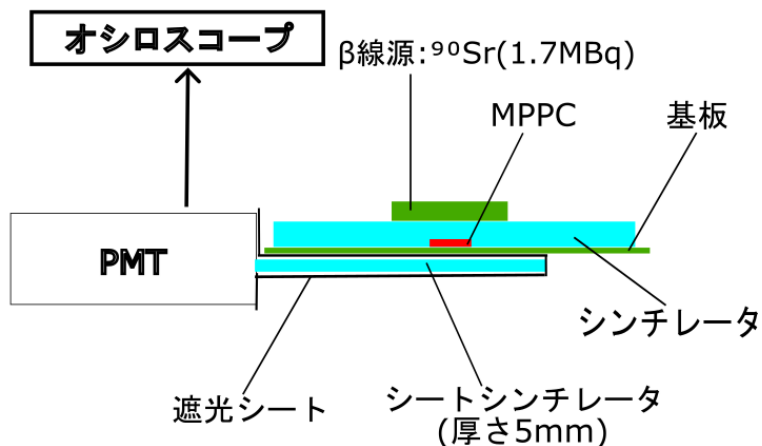
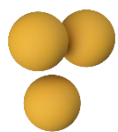
14

1. アルミニウム層を有する真空保存袋に
シンチレータとSiPMを入れる
2. 袋口を圧着し、内部を密閉する
3. 逆止弁を用いて内部の空気を除去する



SiPMのリード線は
袋を貫通させて出し、
隙間のないように
接着剤で穴を塞いだ。

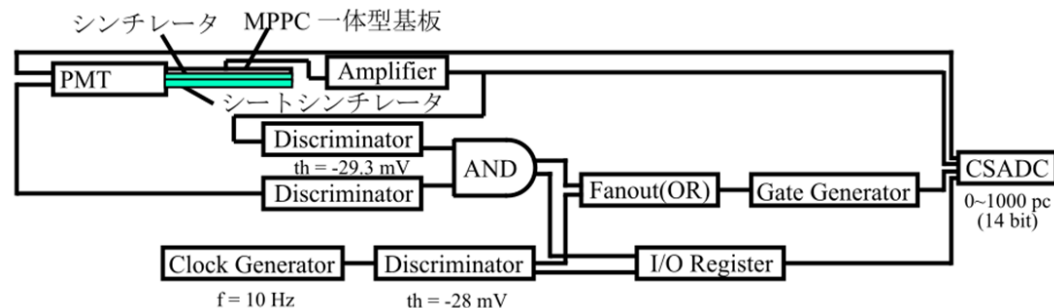
4. 保存袋の内部を減圧(100 kPa→80 kPa 程度)して
袋ごと恒温槽内で80 °Cの環境に3日間置いた



シートシンチレータを
ストリップシンチレータの下に
置き、貫通した垂直成分
のみを測定する

MPPCとPMTの信号のANDを
取ることによってノイズの影響を低減
した

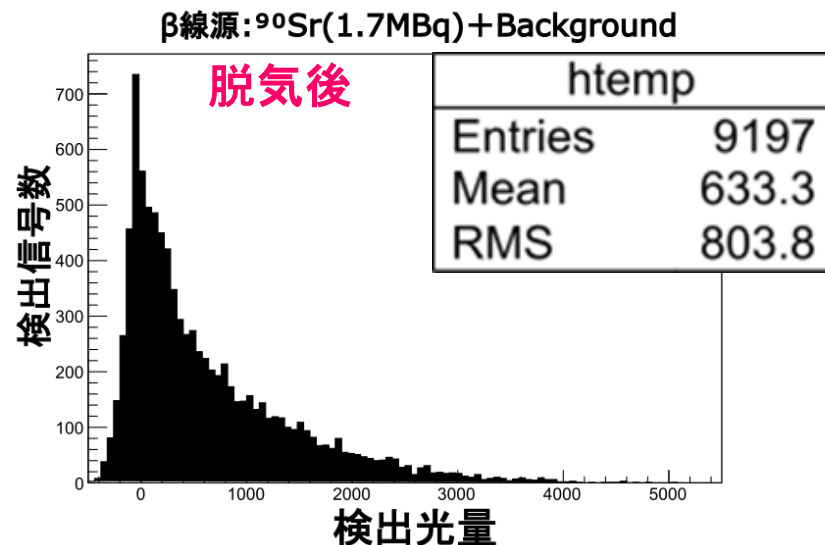
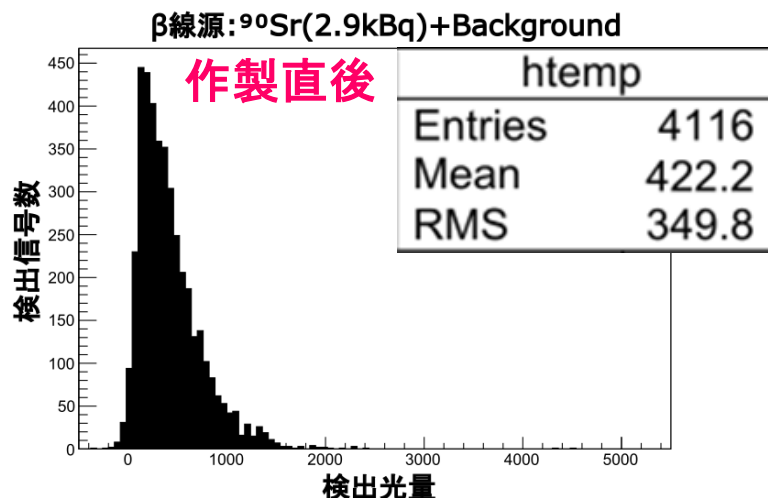
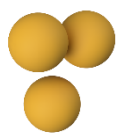
測定環境セットアップ



論理回路

線源は ^{90}Sr β 線源(1.7 MBq,)を使用した

測定時間は5分で線源有りと線源無しで測定した



	発光量[ch]
ガスバリアフィルムシンチレータ (作製直後)	422 ± 6
ガスバリアフィルムシンチレータ (80°C × 3日間)	633 ± 8

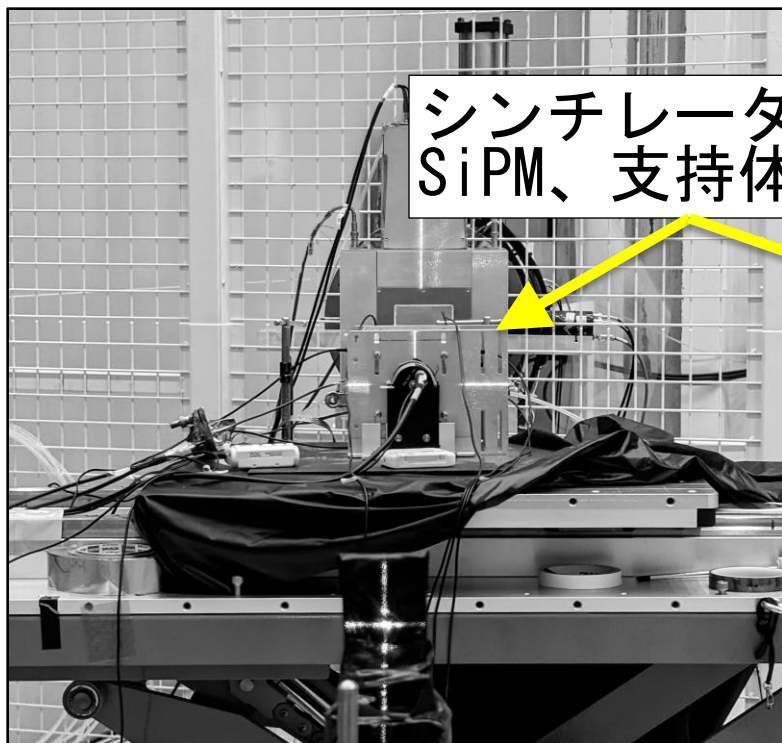
湿度環境下で作製した試料に取り込まれた酸素が、減圧と加熱によって脱気され、酸素消光が緩和したため発光量が回復した。

次世代加速器実験のための電磁力ロリメータを開発してきた。

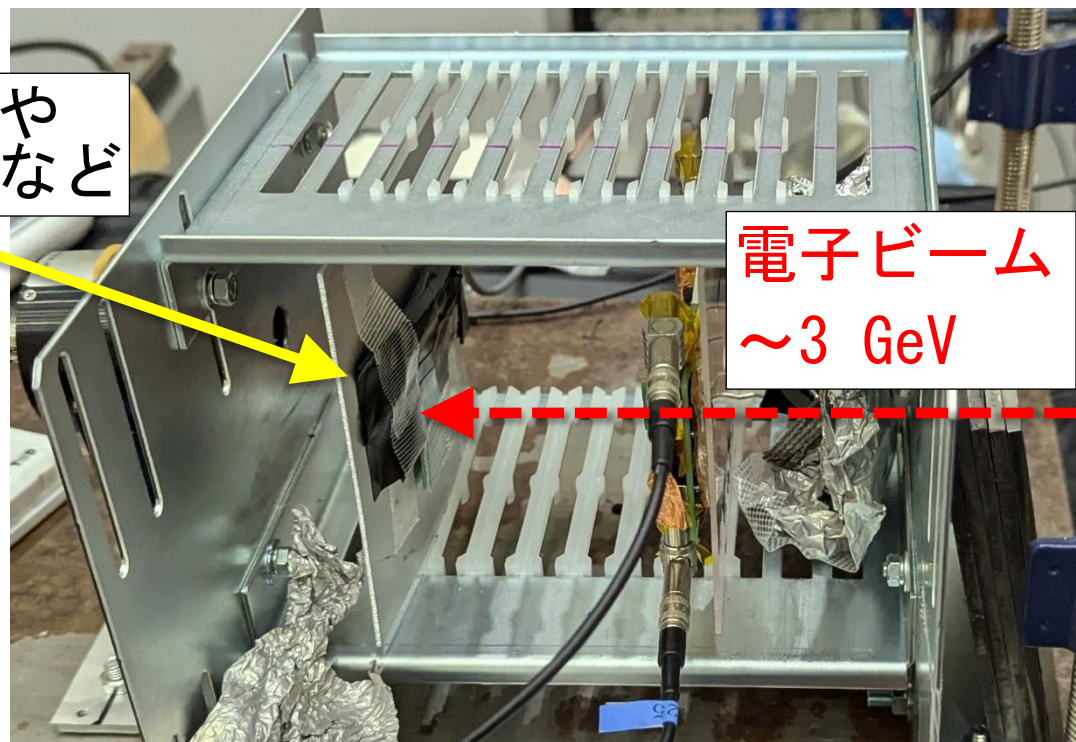
本研究にて、ガスバリアフィルム付きストリップシンチレータを開発した

- 1) **MPPCと一体化したシンチレータを作製し、ガスバリアフィルムを施した**
- 2) **ガスバリアフィルム無しサンプルは発光量が50%程度も低下した。ガスバリアフィルム有りサンプルは作製直後の発光量を維持したという優れた結果が得られた**

測定環境

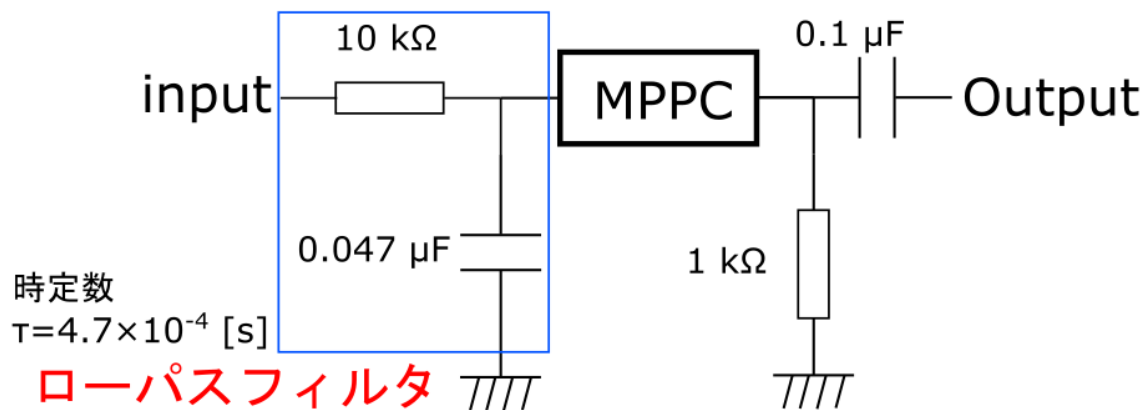


シンチレータや
SiPM、支持体など



電子ビーム
~3 GeV

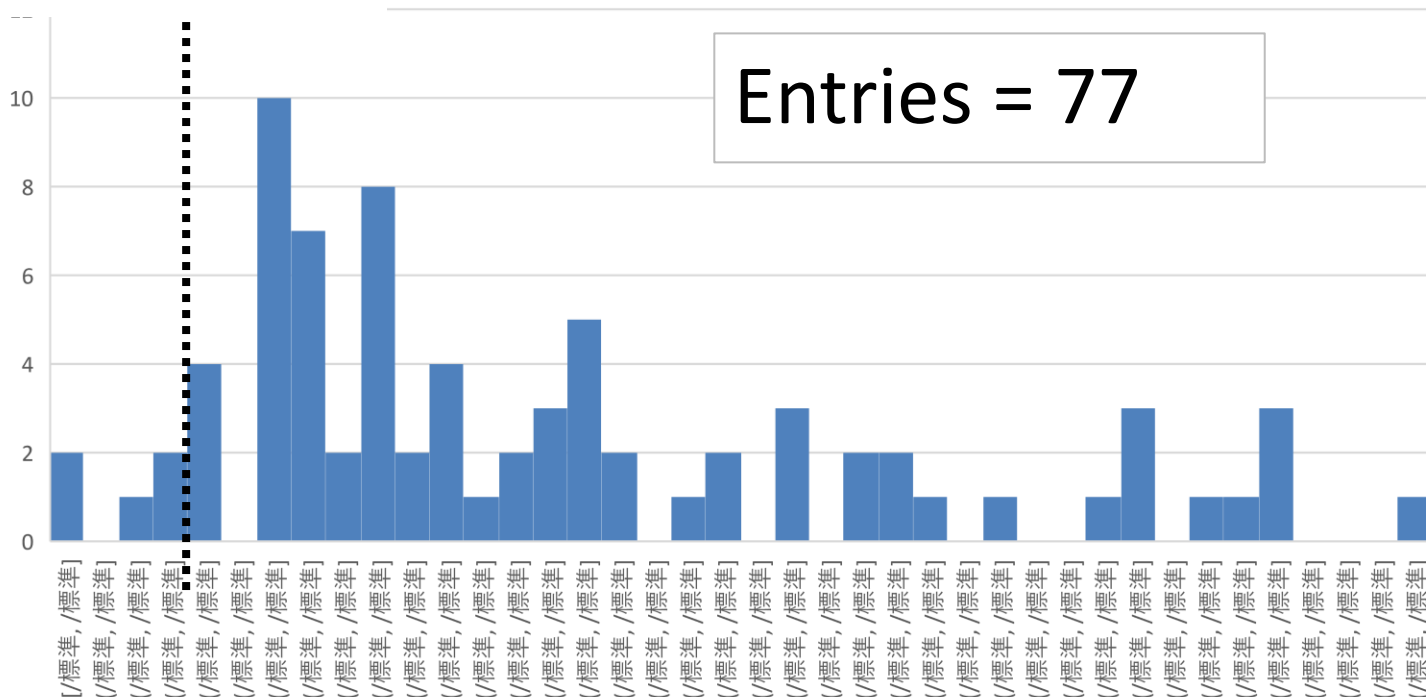
KEK(PF-AR)ビームテストの現場写真



市販の標準シンチレータ

EJ-204

1 ns

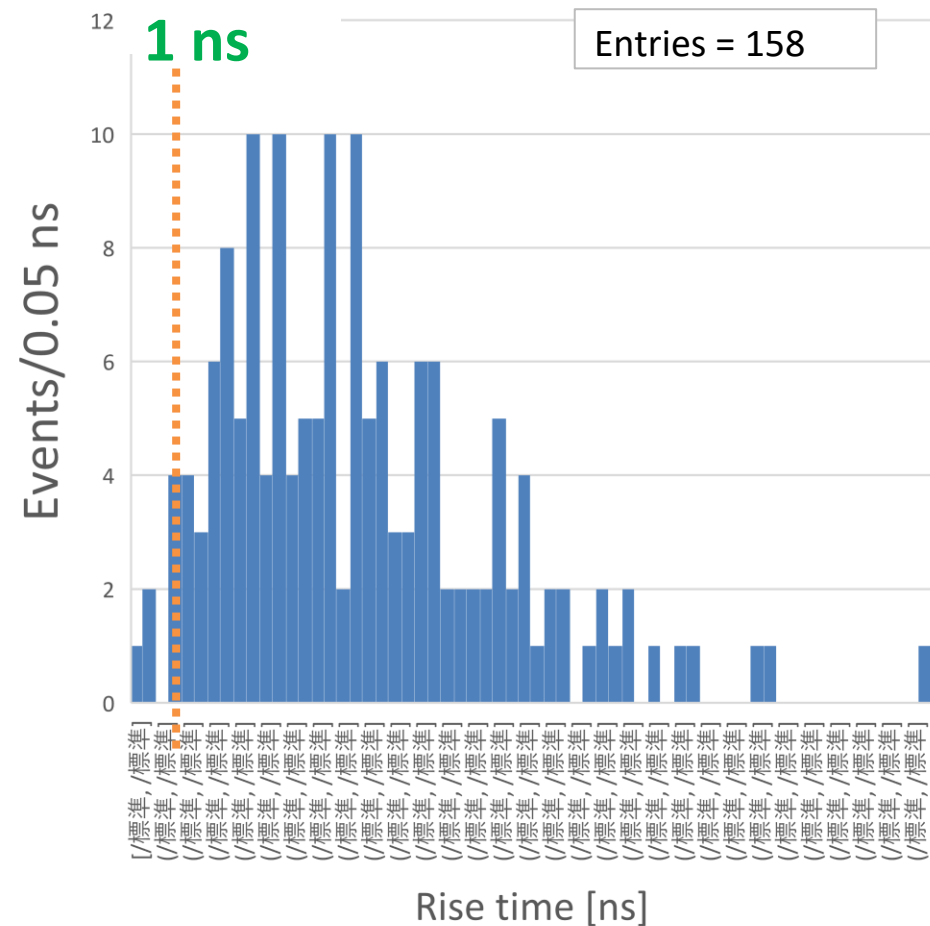


PROPERTIES	EJ-200	EJ-204
Light Output (% Anthracene)	64	68
Scintillation Efficiency (photons/1 MeV e ⁻)	10,000	10,400
Wavelength of Maximum Emission (nm)	425	408
Light Attenuation Length (cm)	380	160
Rise Time (ns)	0.9	0.7
Decay Time (ns)	2.1	1.8
Pulse Width, FWHM (ns)	2.5	2.2

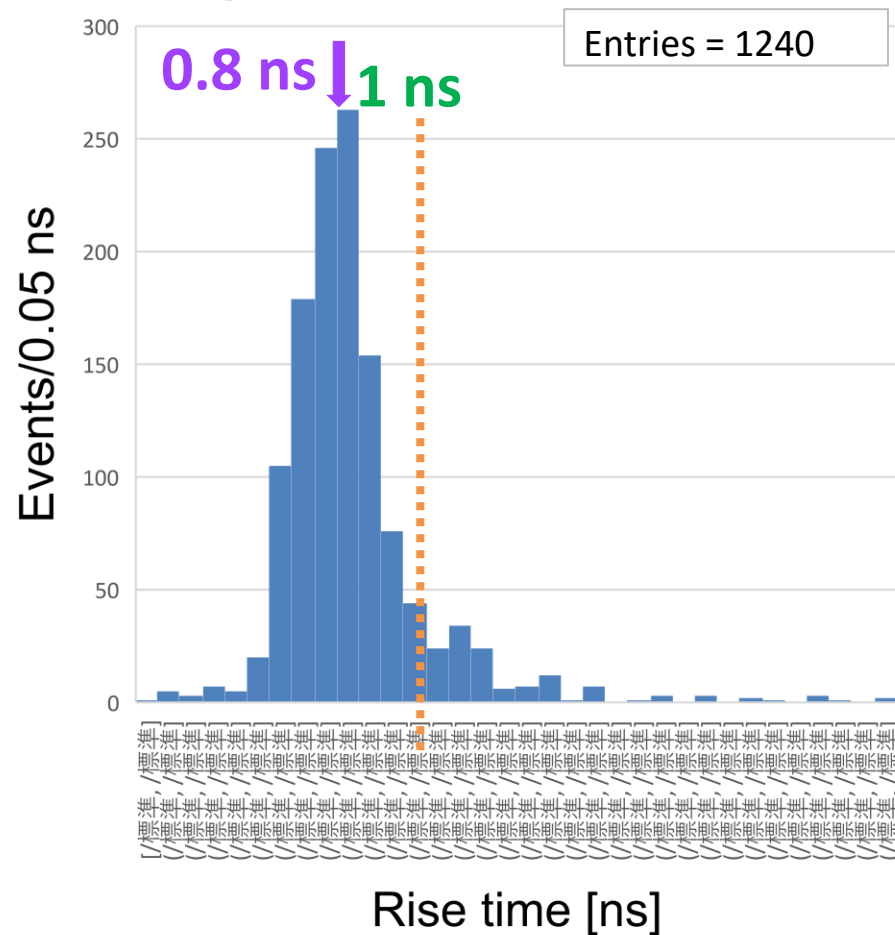
使用機器: オシロスコープ

モデル	GDS-3504
周波数帯域	500MHz
チャンネル数	4
最高リアルタイム サンプルレート	4GS/s

w/o Benzophenon, room-temperature-cured



Benzophenon added, room-temperature-cured



市販の高速応答プラスチックシンチレータ:BC-422Q

母材:ポリビニルトルエン

	Weight % Benzophenone					
	None*	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
Scintillation Properties						
Light Output, %Anthracene	55	19	11	5	4	3
Rise Time, ps	350	110	105	100	100	100
Decay Time (ns)	1.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Pulse Width, FWHM, ps	1300	360	290	260	240	220
*BC-422						

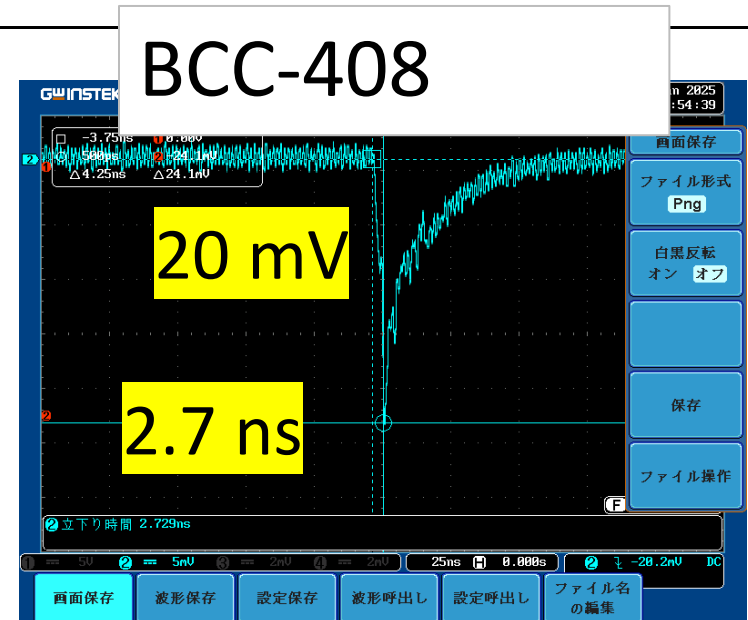
ベンゾフェノン(クエンチング剤)によって
立上り時間が 350 ps → 110 ps 以下に高速化

(デメリット:発光量と減衰長が極端に低下:1/5未満~1/30程度)

BC-422Q-5wt% と立上り時間を比較

イベント数: 1000個

	平均値[ns]	最小値[ns]	最大値[ns]	Std Dev[ns]	分解能
新型シンチレータ	0.81	0.23	5.13	0.83	1.03
新型シンチレータ (ベンゾフェノン5%配合)	0.87	0.20	4.18	0.31	0.35
市販品シンチレータ(BC-408)	2.10	0.18	5.07	0.72	0.34
市販品シンチレータ(EJ-232Q- 5%)(ベンゾフェノン5%配合)	1.03	0.16	4.34	0.33	0.32



まとめ

23

本研究により、常温硬化樹脂を用いた新型放射線検出器（プラスチックシンチレータ）の開発をした。

- 1) ベンゾフェノン 7 wt%を、透明性保持しながら添加可能とわかった。
- 2) MPPCを用いた波形読み出しの結果、ベンゾフェノン添加による高速化を確認できた。

用途を考えたとき、減衰長の長さ(数センチ以下)を考慮すると、シンチレータの大きさは小型(各辺3cm程度以下)や、薄いシート状のシンチレータシートにする際は、面から放出されるシンチレーション光を読み出すことが有効

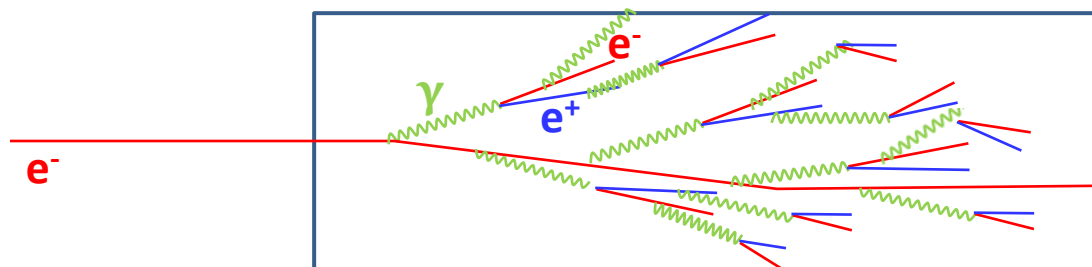
Back Up

電磁カロリメータ

電磁カロリメータ・・・高エネルギーの e^- , γ をカロリメータ内部で
制動放射と電子対生成を繰り返す(電磁シャワー)
⇒ 電磁シャワーの粒子のエネルギーを測定

全吸収型電磁カロリメータ ($(2 - 5)\%/\sqrt{E[\text{GeV}]}$)

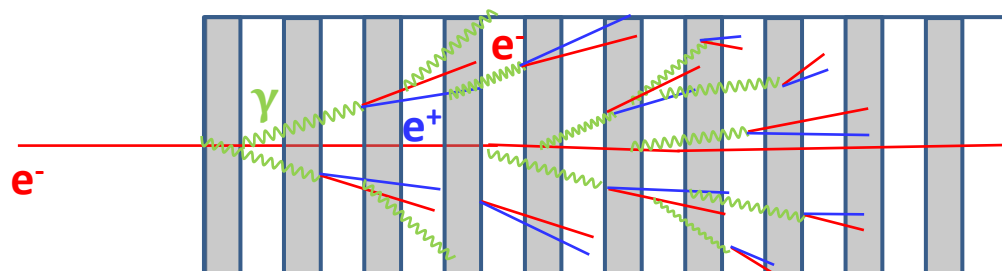
使用されるシンチレータ: CsI(Tl), NaI(Tl), BGO, PbWO_4 , 鉛ガラス など



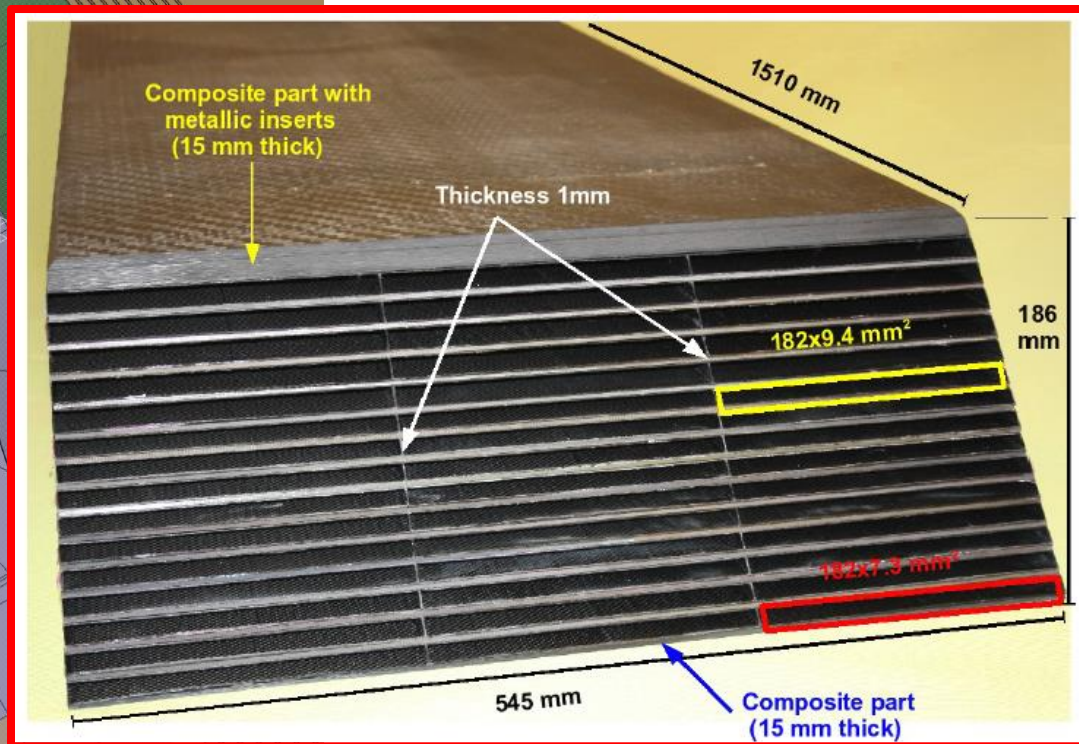
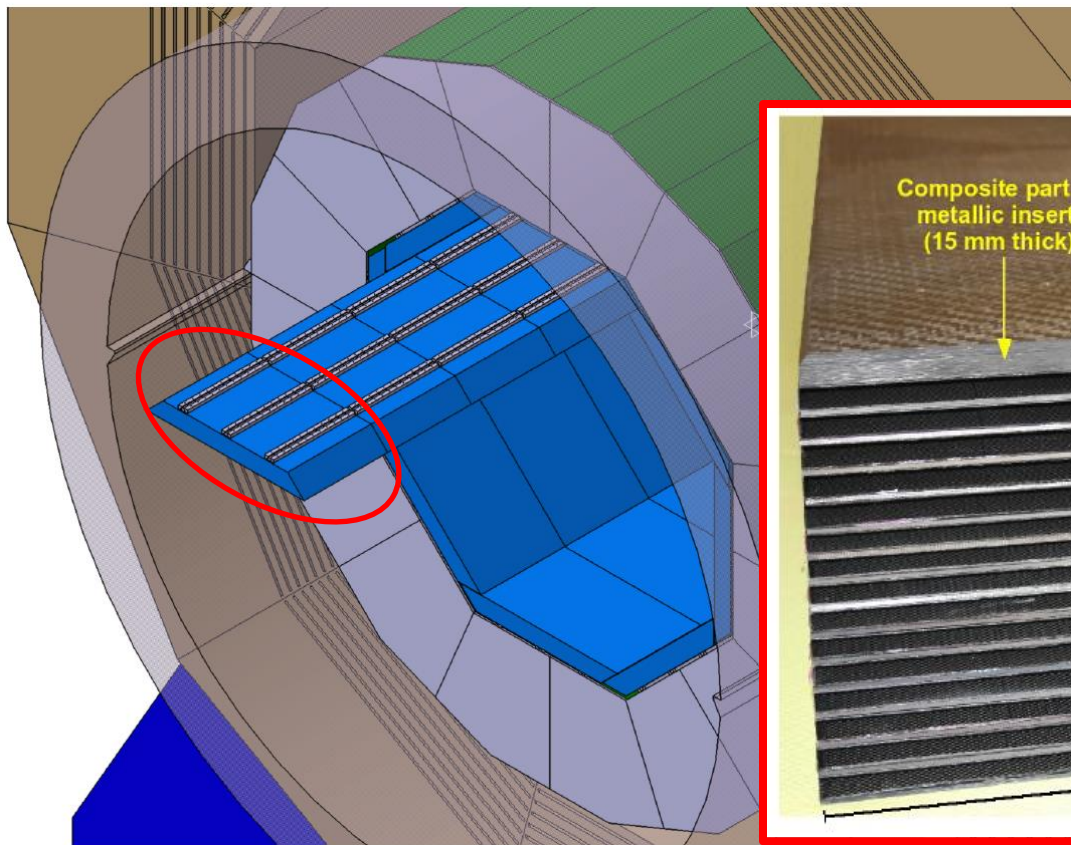
サンプリング型電磁カロリメータ ($\sim 15\%/\sqrt{E[\text{GeV}]}$)

吸収層: Pb, W, ^{238}U など

検出層: プラスチックシンチレータ, 液体Ar, シリコン, ガスチェンバー など



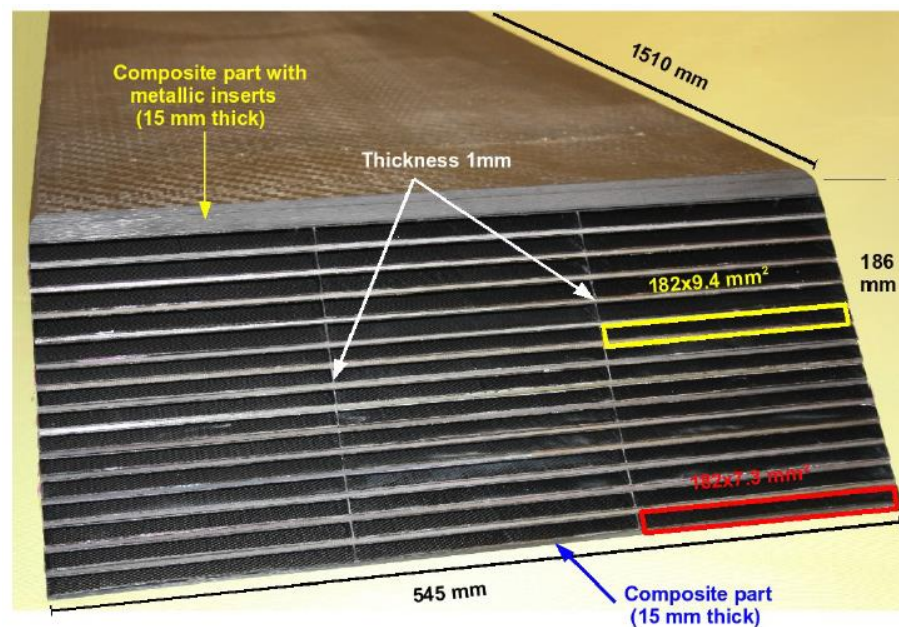
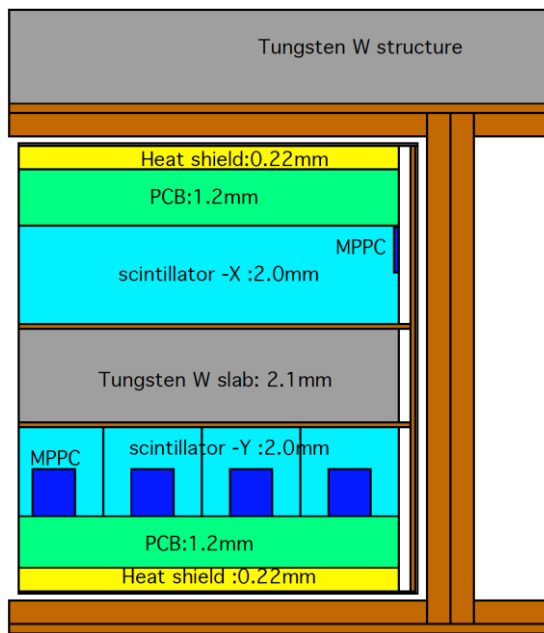
ILDの電磁カロリメータデザイン



図引用:T. Behnke et al., The International Linear Collider Technical Design Report – Volume 4: Detectors, arXiv:1306.6329, 2013.

課題： 多チャンネル数 (～一千万個) のため、
個々のシンチレータの切削加工に時間と労力が必要

ILDの電磁カロリメータデザイン



図引用: T. Behnke et al., The International Linear Collider Technical Design Report – Volume 4: Detectors, arXiv:1306.6329, 2013.

課題: 多チャンネル数 (～一千万個) のため,
個々のシンチレータの切削加工に時間と労力が必要

一般的なシンチレータセルの製造方法例 ²⁸

(キャスティング成形)

1. シンチレータ材料(ポリスチレンなどのペレット) を高温下($\sim 100^{\circ}\text{C}$)で溶融
2. 金属製又はガラス製の型の内部で、温度コントロール下で保温・冷却
3. 成形後に離型 (ガラスの場合は割って取り出す)
4. シンチレータ板をセルの大きさに切り出して細分化
5. 切り出し後の断面を研磨
6. 各シンチレータセルに反射材シートを巻きつけるなど
⇒ 完成したシンチレータセルを基板上に並べて設置

課題： 多チャンネル数 (一千万個) のため、
個々のシンチレータの切削加工に時間と労力が必要
大量生産性の高い新型プラスチックシンチレータが必要

ビームテストに用いられたプロトタイプの構造 29

参考論文:

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A 887 (2018) 150–168

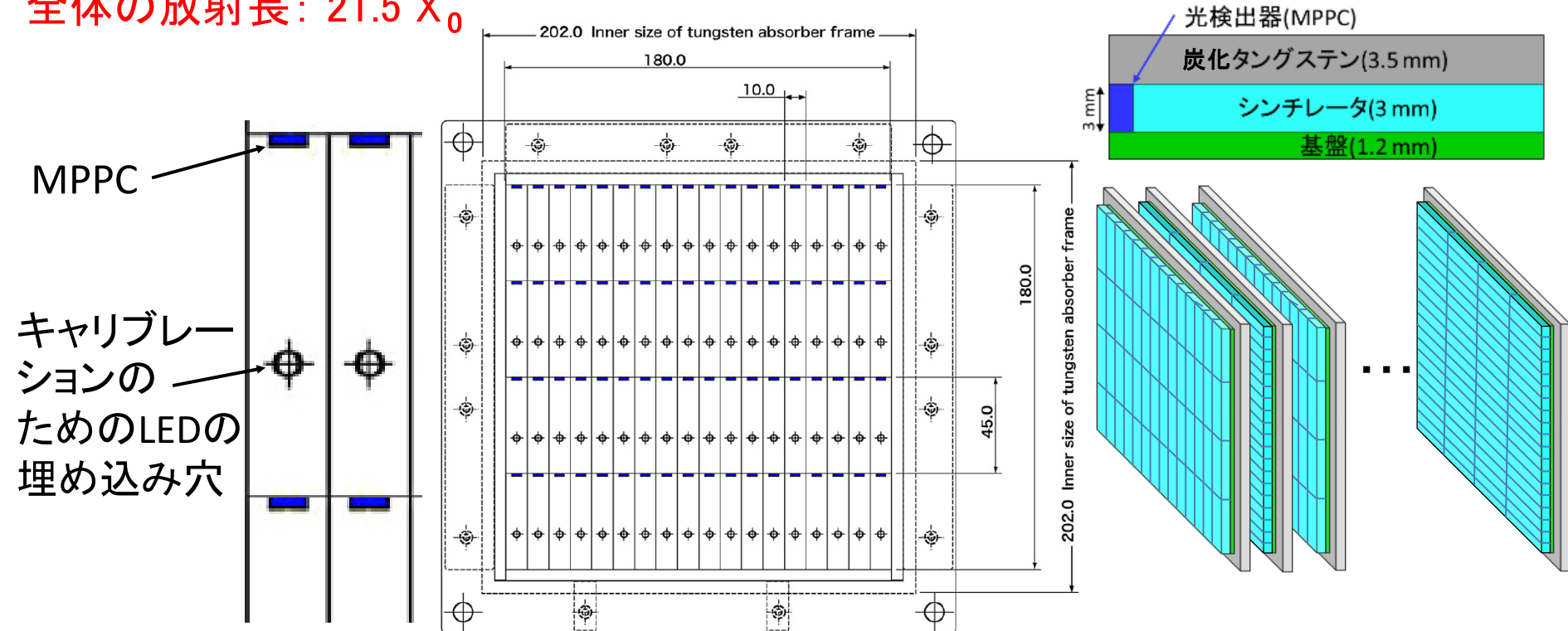
“Construction and response of a highly granular scintillator-based electromagnetic calorimeter”
(e^- : 2 – 32 GeV, at the Fermilab)

カロリメータの構造: 検出層(3 mm)と吸収層(3.5 mm)のセットを30層

検出層: シンチレータのセル ($45 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$) を1層に72個, $180 \times 180 \times 3 \text{ mm}^2$

吸収層: 炭化タングステン(密度: 14.25 g/cm^3), $202 \times 202 \times 3.5 \text{ mm}^2$

全体の放射長: $21.5 X_0$



Geant4シミュレーションにおいて再現した 電磁カロリメータの構造

ビームテストのプロトタイプ構造に従い,
カロリメータの構造: 検出層(3 mm)と吸収層(3.5 mm)のセットを30層

検出層: ポリスチレンのシンチレータ (密度: 1.02 g/cm^3)

$180 \times 180 \times 3.0 \text{ mm}^3$

吸収層: 炭化タングステン (密度: 14.25 g/cm^3)

成分分析結果: (tungsten:carbon:cobalt:chrome) =(0.816 : 0.055 : 0.125 : 0.005)を入力した

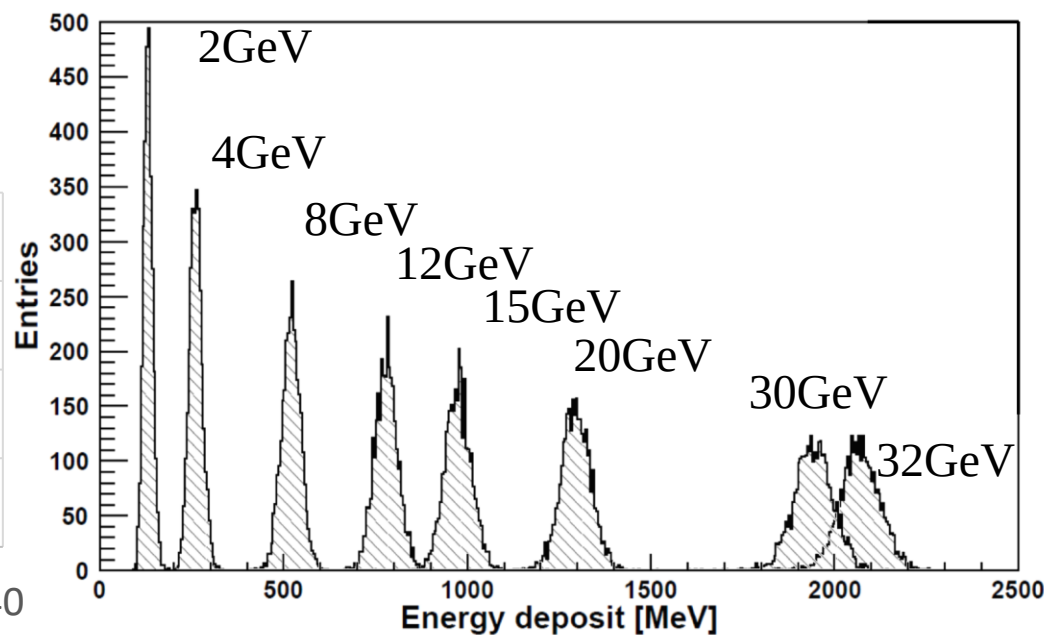
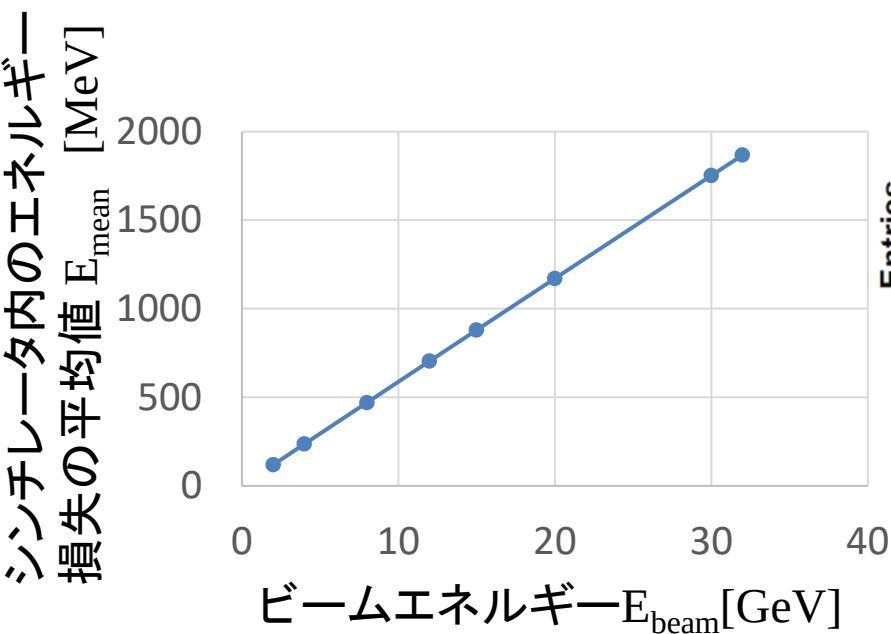
$202 \times 202 \times 3.5 \text{ mm}^3$

を再現した。

ただし, MPPCと波長変換ファイバ, それらを埋め込むための溝,
LEDを埋め込むための穴は再現していない

エネルギー分解能の取得方法1 31

- ①各入射エネルギー(2- 32 GeV)において, 検出層で検出されたエネルギーを1イベントごとに取得し, ヒストグラム(1万イベント)を生成
- ②生成したヒストグラムをガウス関数を用いフィッティングしてその平均値 E_{mean} と分布の広がり σ_E を取得
 $\Rightarrow \sigma_E / E_{\text{mean}}$ を取得



各ヒストグラムをガウス分布でフィット

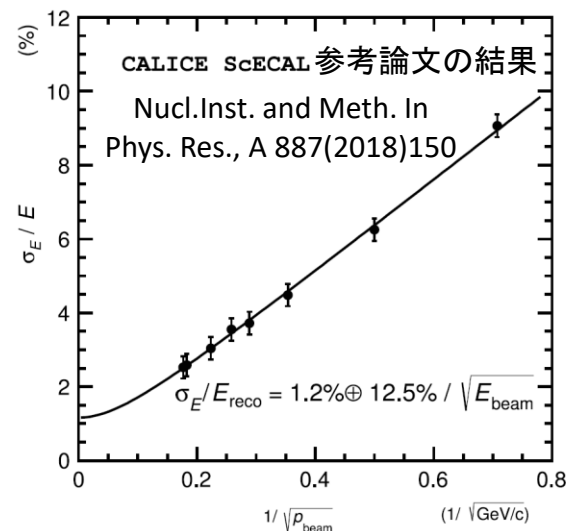
エネルギー分解能の取得方法2 32

照射ビームエネルギー毎に取得した $\sigma_E / E_{\text{mean}}$ を $1/\sqrt{E_{\text{beam}}} [\text{GeV}]$ vs $\sigma_E / E_{\text{mean}}$ のグラフにプロットし、次式でフィッティング

確率項

$$\frac{\sigma_E}{E_{\text{reco}}} = \frac{C_{\text{stoch}}}{\sqrt{E_{\text{beam}}} [\text{GeV}]} \oplus C_{\text{const}}$$

定数項 $\Rightarrow 0\%$ とする



右下図のフィッティング結果より

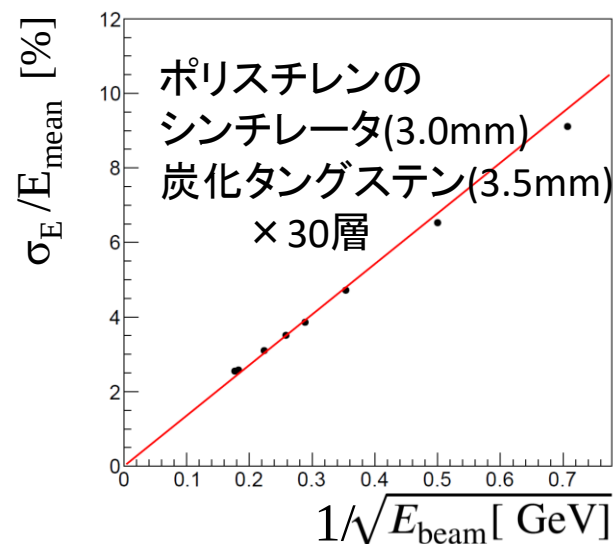
$$\frac{\sigma_E}{E_{\text{reco}}} = \frac{(13.6 \pm 0.1)\%}{\sqrt{E_{\text{beam}}} [\text{GeV}]} \oplus 0\%$$

ビームテストの結果:

$$\frac{\sigma_E}{E_{\text{reco}}} = \frac{(12.5 \pm 0.1_{\text{(stat.)}} \pm 0.4_{\text{(syst.)}})\%}{\sqrt{E_{\text{beam}}} [\text{GeV}]}$$

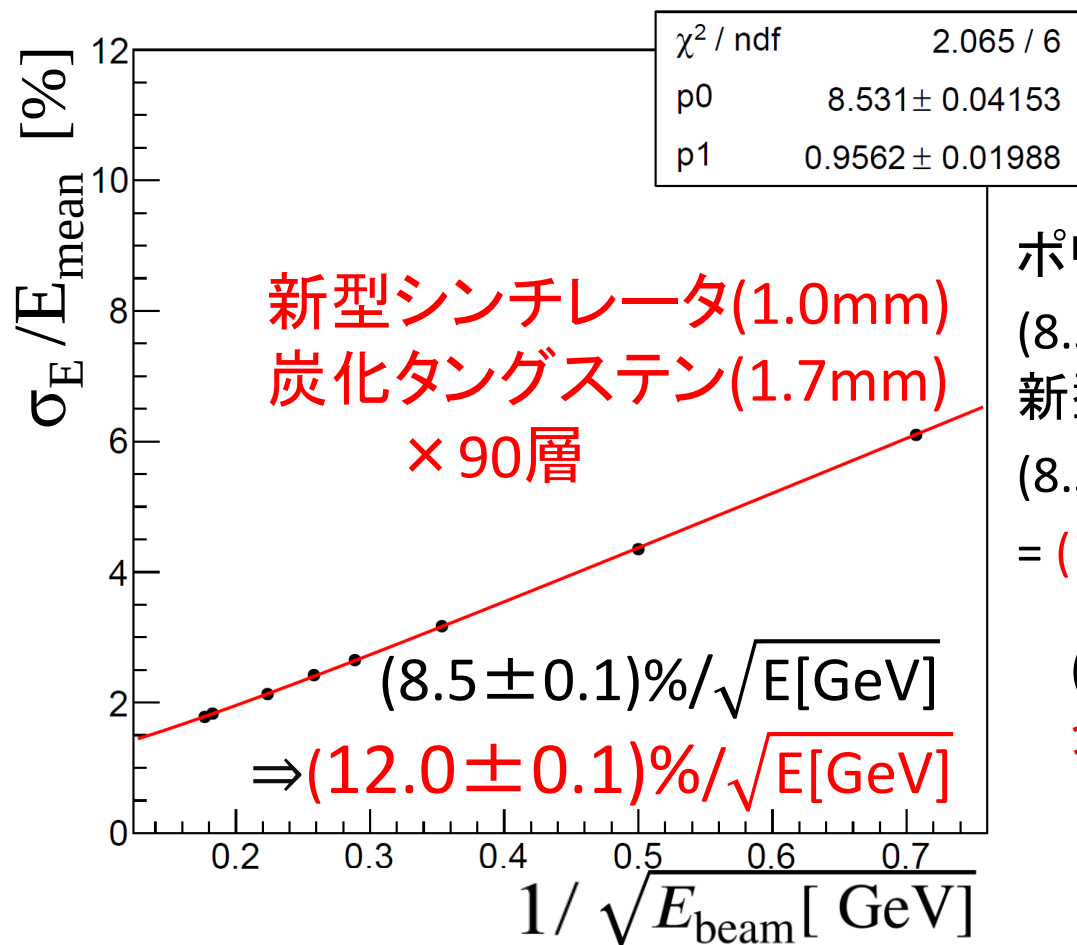
$$\oplus 1.2 \pm 0.1_{\text{(stat.)}}^{+0.6}_{-0.7} \text{(syst.)}\%$$

に矛盾しない



新型シンチレータを用いたデザインのエネルギー分解能

33



ポリスチレンの場合は
 $(8.5 \pm 0.1) \% / \sqrt{E[\text{GeV}]}$ であるから
新型シンチレータの場合は
 $(8.5 \pm 0.1) \times (1 / \sqrt{\text{発光量比}}) \% / \sqrt{E[\text{GeV}]}$
 $= (12.0 \pm 0.1) \% / \sqrt{E[\text{GeV}]}$

(ポリスチレンのシンチレータ比で
発光量50%)

新型シンチレータの大量生産性の高さを生かした
サンプリングレータを3倍に増加したデザインの
エネルギー分解能は $12.0 \pm 0.1 \% / \sqrt{E[\text{GeV}]}$ へ向上

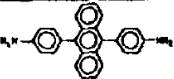
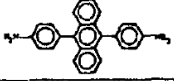
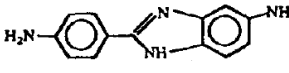
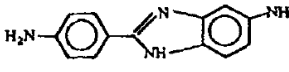
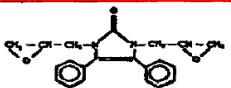
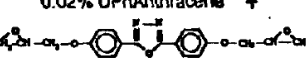
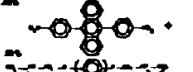
まとめ

34

本研究により、常温硬化樹脂を用いた新型放射線検出器（プラスチックシンチレータ）の開発をし、次の1)～4)に関して、初めて行った。

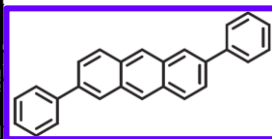
- 1) 樹脂の種類の最適化により、**発光量が向上した。**
(先行研究と比較して2倍以上)
- 2) 発光量の長期安定性を測定し、酸化防止剤添加タイプの発光量が安定化することを確認した。
さらに、酸化防止剤の種類の最適化により、初期の発光量の
80%までの期間は **～1年半**、50%までの期間は **～3年**
という結果が得られた。
- 3) 減衰長の長期安定性を8か月間にわたり測定した。
- 4) 新型シンチレータを用いて**サンプリングレートを3倍**にすることで
エネルギー分解能が向上することが分かった。

エポキシ樹脂のシンチレータの研究における 過去の発光量調査

#	Secondary Dopant .02%	Curing Agent	λ_{max} nm	Light Output in % of BC 408
1		TMBOX	470	37
2		HHPA	460	14
3		TMBOX	450	28
4		HHPA	450	17
5	DPH Anthracene	TMBOX	420,440	40
6	0.02% DPhAnthracene + 0.02% 	TMBOX	380 (shoulder) 420,440	54
7		TMBOX	405 (shoulder)	28
8	0.02% DPhAnthracene + 	TMBOX	380 (shoulder) 420,440	51
9		TMBOX	380 (shoulder) 470	43

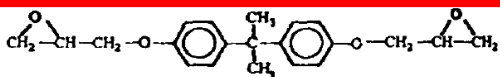
“Design of New Polymers to Improve Radiation Stability of Plastic Scintillators”, Fermilab-TM-1868, 1993

The highest light yield (54% in comparison with BC408, sample 3) was obtained from the diglycidyl ether of bisphenol A using TMBOX as curing agent, PTP as primary dopant, and a diglycidyl derivative of quaterphenyl and diphenyl anthracene as secondary dopants. Epoxy systems with light yields of 70% of BC408 have been reported ².



6	0.02% DPhAnthracene + 0.02% 	TMBOX	380 (shoulder) 420,440	54
---	--	-------	---------------------------	----

Epoxy Resin



自作可能プラスチックシンチレータ製品 (BC-490)との比較

BC-490 (主剤: ポリビニルトルエン) :

- ・価格 10万円以上 (0.5 L)
- ・発光量 アントラセン比で 55% 〈新型は 26%〉
- ・密度[g/cm³] 1.032 〈新型は (1.15–1.16) ± 0.02 g/cm³〉
- ・成形型の材質としてガラスまたは金属(亜鉛メッキ鉄)を使用可
〈新型は加えて、シリコーンゴムやプラスチックも使用可〉
- ・47°C で14日 + 80°C 下で8 h 〈新型は 20°C 下で7日 60°C 下で 6h〉

参考:<https://www.crystals.saint-gobain.com/sites/imdf.crystals.com/files/documents/bc490-data-sheet.pdf>

高密度化プラスチックシンチレータ製品 との比較

EJ-256 (主剤:ポリビニルトルエン, 添加物: 鉛の化合物) :
添加割合 1 ~ 5% ※10%まで可能だが非推奨

EJ-256-5% :

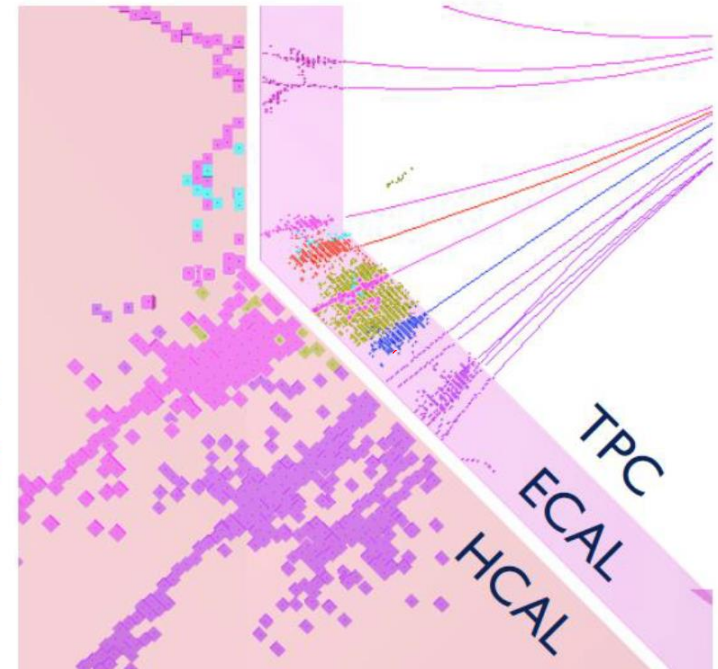
- ・密度(g/cm^3) 1.081 〈新型は $1.16 \text{ g}/\text{cm}^3$ 〉
- ・発光量(% Anthracene) 34 〈新型は 26%〉



Particle Flow Method

38

- ジェットの構成要素は 荷電粒子~60%
光子~30%、 中性ハドロン~10%
- 従来の方法ではHCALでジェットのエネルギーの大半を測定していたためエネルギー分解能が良くならない
- Particle Flow Method によるジェットの再構成では荷電粒子の飛跡とカロリメータ内のクラスターを1対1対応させる
→ ジェット中の粒子同士を空間的に分離できる高精細なカロリメータが必要



粒子	測定する検出器	分解能	jet中の割合
荷電粒子	飛跡検出器	$10^{-4}P_T(\text{GeV})$	60%
光子	電磁カロリメータ	$15\text{-}20\%/\sqrt{E(\text{GeV})}$	30%
中性ハドロン	ハドロンカロリメータ	$\sim 50\%/\sqrt{E(\text{GeV})}$	10%