

安心・安全な放射線治療の実現に向けた中性子用線量計の開発

国立研究開発法人産業技術総合研究所 分析計測標準研究部門 研究員 木村 大海

1. はじめに

中性子はホウ素中性子捕捉療法(BNCT)^{[1][2]}、放射性同位体の製造^[1]、元素分析^[3]、中性子ラジオグラフィ^{[3][4]}など、多岐にわたる分野で利用されており、高感度かつ広いダイナミックレンジを有する中性子検出器の開発が求められている。中性子は電荷を持たないため直接的な電離を起こさないため、³He、⁶Li、¹⁰Bなどの核種との核反応により高エネルギーの光子や荷電粒子へ変換することで間接的に検出される。中でも、ホウ素を含む蓄積型蛍光体は、組織等価性および中性子に対する感度の観点から、中性子線量計として数多くの研究が行われてきた^{[5][6]}。蓄積型蛍光体は、入射放射線エネルギーの一部を吸収し、蓄積する素子である。放射線照射により材料内部に多数のキャリア（電子や正孔）が生成され、トラップサイトと呼ばれる欠陥準位に捕獲される。これらの捕獲されたキャリアは、加熱などの外部刺激により再励起され、発光中心に輸送され発光(thermally-stimulated luminescence: TSL)を呈する。

TSL強度は、放射線量に対して広い範囲で比例関係を持つことから、医療用画像診断^[7]、環境放射線測定^[8]、個人線量モニタリング^[9]など、さまざまな用途で利用されてきた。一方で用途に応じて素子の要求特性が異なるため、これまでに多種多様な蓄積型蛍光体が開発されている^{[10][11][12]}。

特に、希土類元素や遷移金属元素を添加したカルシウムホウ酸塩(CaB₂O₄, Ca₂B₂O₅, CaB₂O₇)については、β線やX線照射後に強いTSLが観測されることが報告されている^{[13][14]}。

しかしながら、これらの材料における中性子照

射後のTSL特性についての報告は極めて限られており、現在までに報告されているのは主にTb添加やDy添加Ca₂B₂O₅セラミックスに関するものに限られる^{[15][16]}。

本研究では、希土類および遷移金属を添加したCaB₂O₄単結晶に着目し、中性子照射後の光学特性およびTSL特性を評価し、その中性子線量計材料としての可能性について検討した。

手始めに0.5%のそれぞれの希土類(Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)を添加したCaB₂O₄(CBO)単結晶を合成した。これらについてTSL特性を調査したところ、希土類添加CBOはTSLを示さない結果を得た。一方で合成時にFeのコンタミネーションが生じた試料のみTSLを示したことから、添加材として遷移金属(Mn, Fe, Cuなど)を添加したCBO結晶を合成したところTSLを呈することが明らかになった。その中でも特に良好なTSL特性を示したMn添加CBOについて、詳細に報告する。

2. 実験方法

2.1. 試料合成

Mn濃度を0.01%、0.1%、および0.5%に変化させたMn添加CBO単結晶を、フローティングゾーン(Floating Zone: FZ)法により育成した。原料には、CaCO₃(純度4N、高純度化学研究所製)、B₂O₃(純度4N、高純度化学研究所製)、およびMnO(純度3N、高純度化学研究所製)を用い、化学量論比で秤量・混合した。B₂O₃には天然同位体組成のものを使用し、これは¹⁰Bが19.9%、¹¹Bが80.1%の割合で含まれている。

混合した粉末は、冷間静水圧プレスによって円柱形に成形し、成形圧力は40 MPa、保持時間は5

分とした。その後、電気炉を用いて 800℃で 8 時間焼結を行い、セラミック棒を作製した。作製した棒状試料は、楕円鏡とハロゲンランプにより構成される FZ 炉を用いて単結晶の育成を行った。育成条件として、引き上げ速度は 5 mm/h、回転速度は 15 rpm とした。

2.2. 評価方法

得られた結晶の組成を確認するために、X 線回折装置 (Rigaku 社製 MiniFlex400) を用いて構造解析を行った。光学特性については、フォトルミネセンス (PL) の励起および発光スペクトルならびに PL の減衰曲線を測定した。これらの測定には、それぞれ蛍光分光光度計 (日本分光製 FP-8550)、および蛍光寿命測定装置 (浜松ホトニクス製 Quantaaurus- τ 、型式 C11367) を使用した。TSL 特性の評価には、独自に構築した測定システムを用いて TSL グロー曲線を測定した^[17]。TSL グロー曲線は CBO 単結晶に対して中性子照射を行った後、50℃から 400℃まで 1℃/s の昇温速度で加熱した際の TSL 発光強度をモニターすることで取得した。中性子源としては、近畿大学の研究用原子炉 UTR-KINKI を使用した^[18]。中性子場には通常 γ 線が含まれているため、中性子をカットするための Cd フィルター (厚さ約 1 mm) で覆うことで、中性子場での γ 線の影響を考慮した。また、中性子フラックスと TSL 強度の関係を明らかにするために、 1.0×10^9 、 1.0×10^{10} 、 1.0×10^{11} neutrons/cm² の異なる中性子照射量 (フラックス) で TSL 測定を行い、中性子線量計としてのダイナミックレンジの評価を行った。

3. 実験結果

Fig. 1 に 0.5% Mn 添加 CBO の XRD パターンを示す。合成した試料の回折パターンはデータベースの CaB_2O_4 (COD:1010437) と一致しており、不純物相由来の回折ピークは検出されなかつ

た。したがって、FZ 法により単相の CBO 結晶の育成に成功した。

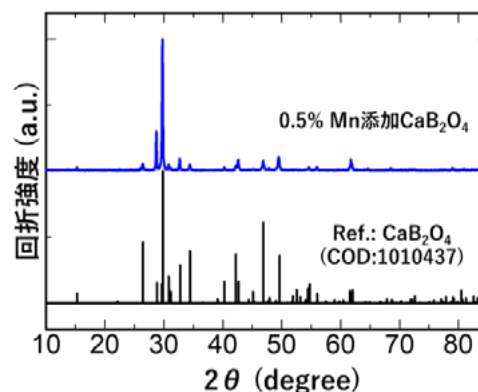


Fig. 1 0.5% Mn 添加 CBO の XRD パターン。

Fig. 2 に、0.5% Mn 添加 CBO 単結晶の PL 励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す。405 nm の励起下において、530 nm 付近に発光ピークが観測された。既報からの類推により、発光起源は Mn^{2+} イオンの ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 遷移によるものであると考えられる^{[19][20]}。また Mn 濃度の増加に伴い発光強度が増加する傾向が確認された。530 nm 付近の発光をモニター波長として測定された励起スペクトルは、320 nm、350 nm、405 nm 付近に複数のピークが観測された。これらは、Mn における ${}^4\text{E}({}^4\text{D})$ 、 ${}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ 、および ${}^4\text{A}_1({}^4\text{G})/{}^4\text{E}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ の遷移に対応していると考えられる^{[20][21]}。

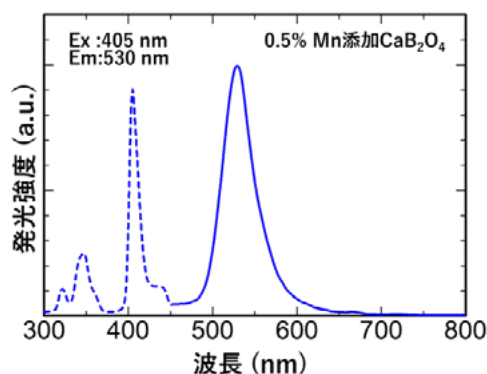


Fig. 2 0.5% Mn 添加 CBO の PL 励起(点線)および蛍光(実線)スペクトル。

Fig. 3 に Mn 添加 CBO 結晶の PL 減衰曲線を示す。Mn 添加 CBO 試料の減衰曲線は単一の指数関数で良好に近似でき、算出された蛍光寿命は 10.1 ms であった。これらの値は Mn^{2+} イオンの d-d 遷移における典型的な蛍光寿命と一致していた[20][22]。Mn 濃度が高くなるにつれて寿命が長くなる傾向も見られ、これは PL 強度の増加傾向とも一致しており、合理的な結果である。

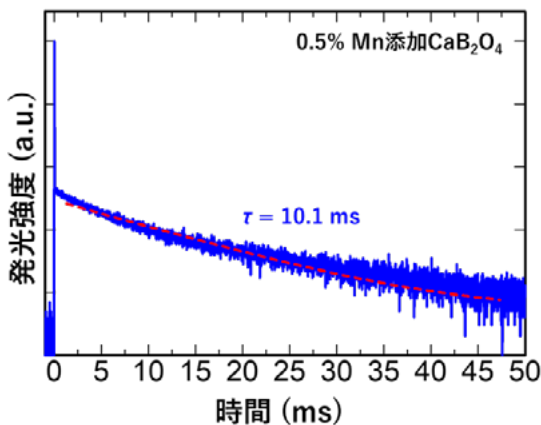


Fig. 3 400 nm の励起下における 0.5% Mn 添加 CBO の PL 減衰曲線。

Fig. 4 に 1.0×10^{10} neutrons/cm² の中性子照射後に得られた Mn 添加 CBO 単結晶の TSL グロー曲線を示す。ここで実線は Cd フィルター無し、点線は Cd フィルター有りで中性子を照射した結果である。すべての Mn 添加試料において、約 100°C、150°C、および 200°C 付近に複数のグローピークが観測された。これらのピーク位置は、既報の Mn 添加 CaB_4O_7 の報告と類似していた[15][16]。過去の研究によれば、100°C および 150°C 付近のピークは無添加 CBO セラミックスにおいても観測されており、それらのトラップ中心はアニオン格子中の欠陥に起因する可能性が示唆されている[23][24][25]。

グロー曲線の形状は、Cd フィルターの有無により明らかな違いが認められた。これは、中性子

場には通常 γ 線が混在しているためであり、Cd フィルターを使用することで熱中性子が効果的に吸収され、 γ 線のみが照射された条件と見なせる。Cd フィルターを用いた条件では、200°C 付近の TSL ピークの強度が他のピークと比較して顕著に減少していた。したがって、この 200°C 近傍のピーク強度の変化は中性子照射に起因していると考えられ、本試料が中性子検出に対して感度を有する可能性を示唆している。

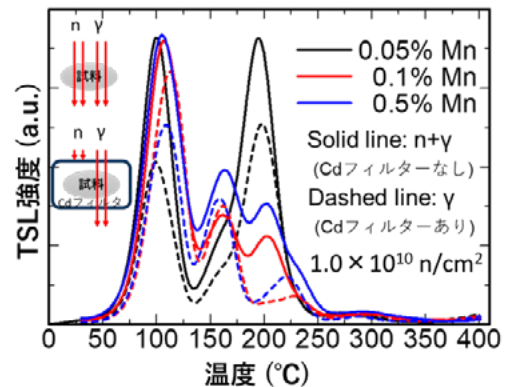


Fig. 4 中性子照射後における Mn 添加 CBO の TSL グロー曲線。実線と点線それぞれ Cd フィルターの有無で中性子照射を行った結果である。

Fig. 5 に Mn 添加 CBO 単結晶における中性子フラックスと TSL 積分強度との関係を示す。ここで TSL 強度の積分範囲は Cd フィルター有無の条件で顕著な強度差が確認されたピークを含む 70–230°C の温度域とした。結果として、すべての Mn 添加 CBO 結晶において、積分 TSL 強度は 1.0×10^9 – 1.0×10^{11} neutrons/cm² の範囲にわたり、中性子フルエンスに対して直線的に増加する傾向を示した。これは従来の線量計より高線量場での計測に対応可能であることを示している。さらに本研究で合成した Mn 添加 CBO 単結晶は、天然同位体組成の B_2O_3 (^{10}B が 19.9% 含有) を原料として使用しているが、原料粉末に ^{10}B を濃縮した B_2O_3 を用いることで、少なくとも 5 倍程度の

中性子感度の向上が期待される。

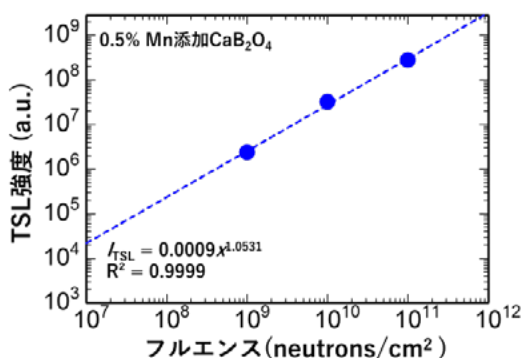


Fig. 5 中性子照射後における TSL 線量応答特性。

4. 参考文献

- [1] R.F. Barth, J.A. Coderre, M.G.H. Vicente, T.E. Blue; Boron Neutron Capture Therapy of Cancer: Current Status and Future Prospects, Clin. Cancer Res. 11, (2005), 3987–4002.
- [2] K. Watanabe; Applications of scintillators in optical-fiber-based detectors, Jpn. J. Appl. Phys. 62, (2023), 010507.
- [3] E. Witkowska, K. Szczepaniak, M. Biziuk; Some applications of neutron activation analysis, J. Radioanal. Nucl. Chem. 265, (2005), 141–150.
- [4] T. Fujiwara, K. Kino, N. Oshima, M. Furusaka; Development of a Bragg-edge Neutron Transmission Imaging Detector Combined with Micro-structured Boron Cathode and Glass Gas Electron Multiplier, Sens. Mater. 35, (2023), 537.
- [5] M. Prokić; Development of highly sensitive $\text{CaSO}_4\text{:Dy/Tm}$ and $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{:Dy/Tm}$ sintered thermoluminescent dosimeters, Nucl. Instruments Methods. 175, (1980), 83–86.
- [6] E. Tekin (Ekdal), A. Ege, T. Karali, P.D. Townsend, M. Prokić; Thermoluminescence studies of thermally treated $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$, Radiat. Meas. 45, (2010), 764–767.
- [7] N. Kurata, N. Kubota, Y. Takei, H. Nanto; Eu-doped CsBr phosphor as a new optically-stimulable phosphor material for medical X-ray imaging sensor, Radiat. Prot. Dosimetry. 119, (2006), 398–401.
- [8] M. Bakr, Z.G. Portakal-Uçar, M. Yüksel, Ü.H. Kaynar, M. Ayvacikli, S. Benourджа, A. Canimoglu, M. Topaksu, A. Hammoudeh, N. Can; Thermoluminescence properties of beta particle irradiated $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ phosphor relative to environmental dosimetry, J. Lumin. 227, (2020), 117565.
- [9] S.W.S. McKeever; Optically stimulated luminescence: A brief overview, Radiat. Meas. 46, (2011), 1336–1341.
- [10] M. Koshimizu, K. Oba, Y. Fujimoto, K. Asai; Thermoluminescence Properties of BCNO Phosphors after X-ray Irradiation, Sens. Mater. 36, (2024), 565.
- [11] S.A. Fartode, A.P. Fartode, S.J. Dhoble; A review: Thermoluminescence dosimetric application for phosphor, in: 2019: p. 020043.
- [12] S. Chand, R. Mehra, V. Chopra; Recent developments in phosphate materials for their thermoluminescence dosimeter (TLD) applications, Luminescence. 36, (2021), 1808–1817.
- [13] K.F. Oguz, E. Ekdal, M.A.A. Aslani, A. Canimoglu, J. Garcia Guinea, N. Can, T. Karali; Study of luminescence of Mn-doped CaB_4O_7 prepared by wet chemical method, J. Alloys Compd. 683, (2016), 76–85.
- [14] Y. Fukuda, A. Tomita, N. Takeuchi; Thermoluminescence and Thermally Stimulated Exoelectron Emission in Glass and

- Sintered $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:CuCl}_2$, Phys. Status Solidi. 85, (1984), K141–K144.
- [15] H. Komiya, I. Kawamura, H. Kawamoto, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, H. Kimura, G. Okada, Y. Koba, T. Yanagida, G. Wakabayashi, K. Asai; Neutron-induced thermoluminescence properties of Tb^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 60, (2021), 092008.
- [16] H. Komiya, I. Kawamura, H. Kawamoto, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, G. Okada, Y. Koba, G. Wakabayashi, K. Asai; Thermoluminescence properties of $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{:Dy}$ ceramics for neutron measurement, Jpn. J. Appl. Phys. 61, (2022), SB1007.
- [17] G. Wakabayashi, T. Yamada, T. Endo, C.H. Pyeon; Radiation Measurement and Application, in: Introd. to Nucl. React. Exp., Springer Nature Singapore, Singapore, (2023), pp. 87–123.
- [18] W.H. Zachariasen; The Crystal Lattice of Calcium Metaborate, CaB_2O_4 , Proc. Natl. Acad. Sci. 17, (1931), 617–619.
- [19] A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, E. Hanamura; Luminescence channels of manganese-doped spinel, J. Lumin. 109, (2004), 19–24.
- [20] Y. Takebuchi, H. Fukushima, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida; Optical, scintillation, and dosimetric properties of Mn-doped MgAl_2O_4 single crystals, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31, (2020), 8240–8247.
- [21] K.W. Park, H.S. Lim, S.W. Park, G. Deressa, J.S. Kim; Strong blue absorption of green $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{2+}$ phosphor by doping heavy Mn^{2+} concentrations, Chem. Phys. Lett. 636, (2015), 141–145.
- [22] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, S.J. Dhoble, S.H. Kim; Electron Paramagnetic Resonance and Photoluminescence Studies of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{:Mn}^{2+}$ Green Phosphors, J. Electron. Mater. 43, (2014), 4041–4047.
- [23] I.V. Berezovskaya, N.P. Efryushina, A.S. Voloshinovskii, G.B. Stryganyuk, P.V. Pir, V.P. Dotsenko; Luminescence and thermoluminescence of alkaline earth metaborates, Radiat. Meas. 42, (2007), 878–881.
- [24] Sangeeta, S. C. Sabharwal; Kinetics of thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates, J. Lumin. 109, (2004), 69–74.
- [25] A Meijerink, G Blasse and M Glasbeek; Photoluminescence, thermoluminescence and EPR studies on $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$, J. Phys.: Condens. Matter 2, (1990), 6303.

5. その他成果発表等

- ・ 木村大海ら, 中性子線照射による Mn 添加 CaB_2O_4 単結晶の熱蛍光特性, 応用物理学会 極限的励起状態の形成と量子エネルギー変換研究グループ 第 13 回研究会, 鹿児島県指宿市, 2023 年 12 月 11 日 .
- ・ H. Kimura, *et al*; Optically and Thermally Stimulated Luminescence Properties of Mn-doped CaB_2O_4 Crystals for Neutron Detection, Sens. Mater., 37, (2025), 599-605.

6. 謝辞

本研究は島津科学技術振興財団の助成金の支援を受けて実施された。また UTR-KINKI における中性子照射は、近大原子炉における共同研究の一環として実施されました。