

ジアリルフタレート (DAP) 固体飛跡検出器

小口靖弘^{*1,3}、藤村健策^{*2,3}、芦田太郎^{*2,3}、鶴田隆雄^{*3}

Diallyl Phthalate (DAP) Solid State Nuclear Track Detector

Yasuhiro Koguchi^{*1,3}, Kensaku Fujimura^{*2,3}, Taro Ashida^{*2,3} and Takao Tsuruta^{*3}

Diallyl phthalate (DAP) solid state nuclear track detector is suitable for detecting heavy ions such as fission fragments, because it is insensitive to light ions such as alpha particles and protons. Detection efficiency of fission tracks is about 100%, which is unaffected under conditions below 240°C lasting for 1h or below 1MGy of gamma-ray irradiation. Optimum etching condition for the DAP detector for detection of fission fragments is 2-4 h using 30% KOH aqueous solution at 90°C or 8-15 min using PEW-65 solution at 60°C. DAP detector is useful in detecting induced fission tracks for dating of geology or measuring intense heavy ions induced by ultra laser plasma. The fabrication of copolymers of DAP and CR-39 makes it possible to control the discrimination level for detection threshold of heavy ions.

KEYWORDS: *Diallyl phthalate, DAP, Solid state nuclear track detector, Fission fragment, Dating, Laser plasma, Heavy ion*

I. はじめに

近年、核分裂片のような比較的重い荷電粒子にのみ感度を示し、 α 粒子のような比較的軽い荷電粒子に感度を持たない Diallyl phthalate (ジアリルフタレート: DAP) 固体飛跡検出器が開発された。DAP 樹脂は熱硬化性のプラスチックで、高温でも大きな電気抵

抗を保つことから、これまで電気部品材料として使われてきた。また高屈折率であることからメガネのレンズとして使われている。DAP 検出器は、原子炉内、加速器施設、宇宙空間等での荷電粒子の測定への応用が期待される。

*1 近畿大学大学院総合理工学研究科

*2 近畿大学理工学部

*3 近畿大学原子力研究所

Graduate School of Science and Technology, Kinki University

School of Science and Engineering, Kinki University

Atomic Energy Research Institute, Kinki University

また、DAP と CR-39 を任意の比率で混合して共重合体を形成させることができることから、固体飛跡検出器の飛跡生成のしきい値を比較的自由に制御できる可能性がある。

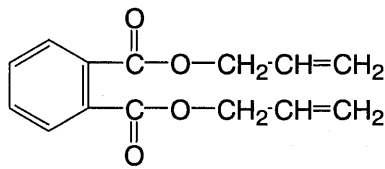
本論文では、DAP 樹脂の成形、DAP 検出器の諸特性、エッチング溶液の開発、DAP 検出器の応用例及び DAP/CR-39 共重合体検出器の特性について報告する。

II. DAP 樹脂検出器の形成

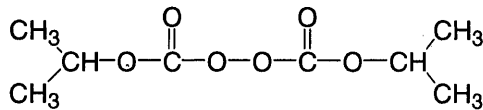
パラ型 DAP 樹脂がさまざまな種類の重イオンで照射され、核分裂片のみに感度があること、加えて、パラ型 DAP 樹脂はエッチングの過程で樹木の枝のような構造がみられたことが報告されている¹⁾。

そこで我々は、オルト型 DAP 樹脂を調製し、その性質を調べることにした。オルト型 DAP 樹脂の原料は、Fig.1 に示す構造式をもつ DAP ($C_{14}H_{14}O_4$) モノマー及び Diisopropyl peroxy dicarbonate (IPP : $C_8H_{14}O_6$)モノマーである。IPP モノマーは重合開始材として用いられる。DAP モノマーと IPP モノマーの重量比を 97:3 とし、これらの混合物を Fig.2 に示されるような熱履歴で重合させた^{2),3),4)}。

形成された DAP 樹脂は厚さ 1.0mm の板状で、プラスチックカッターやレーザーカッターを用いて簡単に任意の大きさの照射試料に切ることができる。



Diallyl phthalate (DAP) monomer



Diisopropyl peroxy dicarbonate (IPP) monomer

Fig.1 Two monomers used in forming detector.

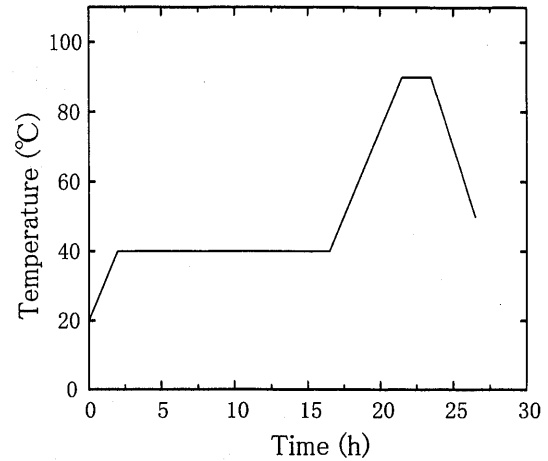


Fig.2 Thermal history of polymerization.³⁾

III. DAP 検出器の諸特性

1. 核分裂片、 α 粒子及び高速中性子感度

DAP 試料は、Cf-252 線源から 1cm 又は 3mm の距離に置いて核分裂片で照射された。別の DAP 試料は、Ra(D+E+F)線源又は Am-241 線源から 2cm 又は 1cm の距離に置いて α 粒子で照射された。DAP 試料への核分裂片及び α 粒子の入射密度は、線源の壊変率と半径、線源と試料の距離及び照射時間から計算された。

他の DAP 試料は、Pu-Be 線源からの数 MeV の高速中性子で照射された。その試料位置での中性子フルエンスは線源強度、線源と試料の距離及び照射時間より得られた。

照射後、DAP 試料は 90°C の 30% KOH 水溶液でエッチングされた。エッチング後、拡大されたエッチピットを光学顕微鏡を用いて計数し、飛跡密度を求め、計算で求めた入射粒子密度と比較し、検出効率を得た。その結果、DAP 検出器は α 粒子には感度を持たず、高速中性子からの反跳粒子に対する感度は CR-39 等他の検出器に対して小さく、核分裂片に対してはほぼ 100% の検出効率を持つことが見出された^{4),5)}。

2. 耐熱及び耐 γ 線特性

DAP 検出器が α 粒子に対して不感で、核分裂片に対して 100%の感度を有することから、この検出器を核分裂性物質の薄膜等と一緒に用いることによって原子炉内の中性子線量測定などへの応用が考えられる。実際的な利用に先立って DAP 検出器の高温及び γ 線に対する抵抗性を調べた。

DAP 試料は、一定温度のオープンの中に 1 時間置かれ、100℃から 260℃の温度範囲で熱処理が行われた。また、別の DAP 試料には、大阪大学産業科学研究所の Co-60 線源を使い 1kGy から 5MGy までの線量の γ 線照射を行った。核分裂片の照射には Cf-252 線源を用いた。核分裂片照射後に熱又は γ 線照射処理を行った DAP 試料と、核分裂片照射に先立ち熱又は γ 線照射処理を行った DAP 試料についてその特性を調べた。

熱処理した DAP 樹脂についての検出効率を Fig.3 に示す。検出効率は 240℃まではほぼ 100%に保たれるが、240℃以上では減少が認められる。エッチピットの成長速度は 160℃までは、処理なしの場合と同様であるが、180℃以上では増大することが観察された。

γ 線照射された DAP 樹脂についての検出効率を Fig.4 に示す。検出効率は、1MGy まではほぼ 100%で変化が見られないが、この線量を超えると低下する。エッチピットの成長速度については、0.1MGy 以上で増大が観察された。

180℃以上の熱処理、0.1MGy 以上の γ 線照射を受けた DAP 検出器は、エッチピットの成長速度が増大するので、それぞれの熱処理温度、 γ 線量に応じて適切なエッチング時間を選択する必要がある。

核分裂片照射後に熱処理又は γ 線照射を行った試料と核分裂片照射に先立ち熱処理又は γ 線照射を行った試料についての実験結果は、ほぼ同じであった^{4),6)}。

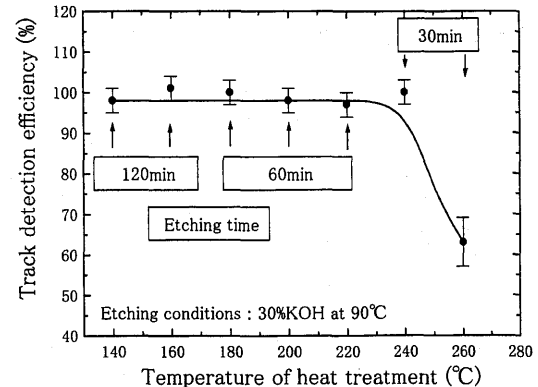


Fig.3 Relationship between heating temperature and track detection efficiency.⁴⁾

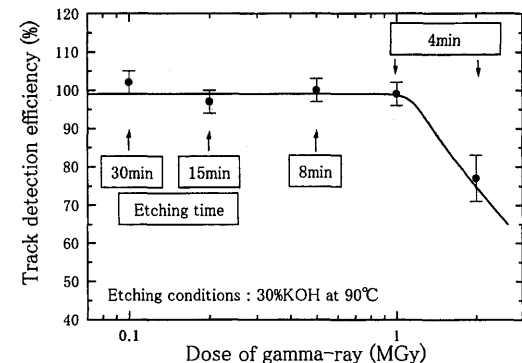


Fig.4 Relationship between dose of gamma-ray and track detection efficiency.⁴⁾

IV. エッチング溶液の開発

Fig.5 及び Fig.6 には、DAP 樹脂上の核分裂片のエッチピットの成長過程が示されている。これらの画像の場合、核分裂片照射の際に、DAP 試料は Cf-252 線源から 0mm の距離に置かれた。Fig.5、Fig.6 はそれぞれ 4 枚の画像から構成され、個々のエッチピットの成長過程が理解できるように、何段階かのエッチング時間後の DAP 表面上の同じ場所が撮像されている。

DAP 樹脂の核分裂飛跡のエッチングに対しては、KOH 水溶液が使われてきた。30%と比較的 KOH 濃

度を高くして、90℃の高温に保ったとしても、光学顕微鏡による観察に適切な大きさのエッチピットを得るには2~4時間のエッチング時間を必要とした。Fig.5に示すように、そのエッチピットの形状は針状であり、エッチングが進むにつれDAP樹脂表面が荒れ始める。これらの現象はエッチピットの自動計測に適さない。ポリカーボネート及びCR-39のエッチングにアルコールを含んだ溶液が採用され、エッチング時間の短縮に有効であったとの報告がある^{4),7),8),9)}。

そこでDAP中の核分裂飛跡に対してアルコール入りエッチング溶液の有効性を確かめるための実験を行

った。その結果、65%エタノール、15%KOH及び20%水から構成されるPEW-65溶液が優れた性質を持っていることが分かった。Fig.6に示されるようにPEW-65を用いた場合、エッチング時間として8~15分しか必要としない。これは、一般的な水溶液を用いるエッチング時間の約15分の1である。PEW-65溶液は、エッチング時間の大幅な短縮を可能にした。また、エッチング時間の全段階において、エッチピットは非常に滑らかな表面上に鮮明に存在している。大きく楕円形に成長したエッチピットは自動計測に適している^{4),10)}。

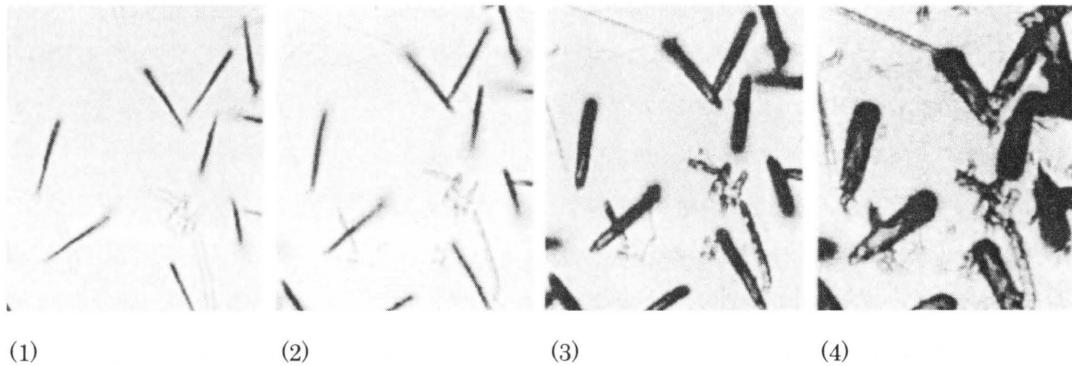


Fig.5 Growth of fission tracks etched with aqueous solution of 30% KOH at 90°C.^{4),10)}
Etching time: (1) 1h, (2) 2h, (3) 4h, (4) 8h

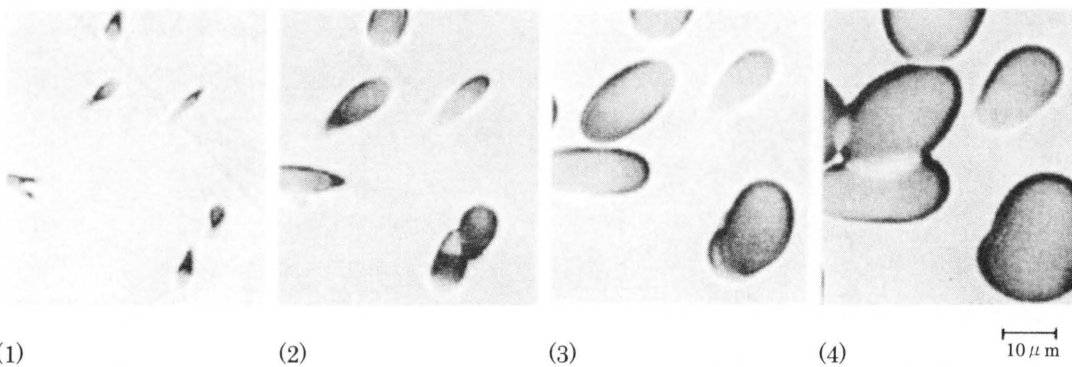


Fig.6 Growth of fission tracks etched with PEW-65 solution at 60°C.^{4),10)}
Etching time: (1) 4min, (2) 8min, (3) 15min, (4) 30min

V. DAP 検出器の応用例

1. 地質の年代測定への利用

岩石や鉱石等の地質試料の年代測定法の1つとしてフィッション・トラック法が用いられている。この方法は、鉱物（ジルコンやアパタイト）中に含まれるわずかなウラン（U）の濃度を固体飛跡検出器を用いて測定する方法である。鉱物に固体飛跡検出器を密着させて原子炉で熱中性子照射を行い、鉱物中の ^{235}U を核分裂させ、固体飛跡検出器上にできた誘導核分裂片飛跡を計数してUの濃度を測定する。得られたUの濃度と自発核分裂の飛跡密度から鉱物の年代を決定する。

この手法には、これまでU含有量の少ない白雲母やポリカーボネートなどの樹脂検出器が用いられて来ている。白雲母は熱中性子照射後の放射能濃度が高く、微量のUを含むことなどの欠点がある。一方、樹脂検出器は、放射化されにくい、飛跡検出感度が高すぎて高速中性子を高感度に検出してしまふ欠点を持つ。

我が国で、地質・鉱石の年代測定業務を行っている株式会社 京都フィッション・トラックでは、固体飛跡検出器材料としてDAP検出器を採用することにした。

日本原子力研究所 JRR-4 号炉で熱中性子照射を行い、30%KOH水溶液又はPEW-65溶液でエッチングした後のDAP検出器表面上のジルコンの誘導核分裂片による飛跡の顕微鏡写真をFig.7に示す。30%KOH水溶液でエッチングしたDAP検出器表面上には原子炉内に混在する高速中性子とDAP検出器を構成する元素との反跳反応により生じた粒子による飛跡と核分裂片による飛跡が見られる。しかしながら、PEW-65溶液を用いた場合、核分裂片による飛跡のみが検出された。この結果から、DAP検出器と適切なエッチング溶液を用いることにより、核分裂片を選択的に検出することができるが見出され、本手法にDAP検出器を用いることは有益であることが確認された¹¹⁾。

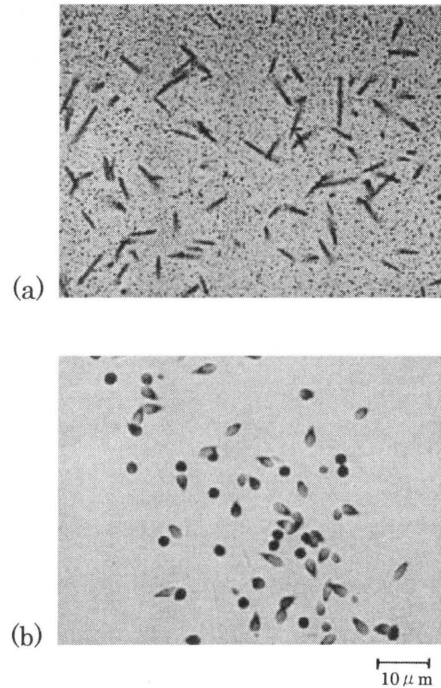


Fig.7 Fission tracks on DAP detector induced by thermal neutrons.

Etching conditions: (a) 30%KOH, (b) PEW-65

2. 超高強度レーザー誘起高輝度放射線測定

超高強度レーザー生成プラズマから発生する高速イオンはターゲットがプラスチックの場合、これらを構成している陽子、重陽子、炭素等が MeV オーダーで放出することが確認されている。高速水素の放出方向分布については、その詳細が調べられているが炭素などの重イオンに関する放出分布特性ははまだ計測されていない。これらの解明は超高強度レーザープラズマにおけるイオン加速機構を理解する上で重要である。

水素イオンに対して感度を持たない DAP 検出器を用いて重イオンの放出方向分布測定を行った。

DAP 検出器及び CR-39 を用いて実験を行った結果、重イオンは水素イオンと異なる特性で加速、放出されることを示唆する結果が得られた^{12),13)}。

VI. DAP と CR-39 の共重合体検出器の特性

Fig.8 に示すような構造式を持つ Allyl diglycol carbonate (CR-39: $C_{12}H_{18}O_7$) への少量の DAP の添加は検出器の感度を高めることが報告されている¹⁴⁾。DAP と CR-39 を混合して重合させれば、新しい飛跡検出器を作ることが可能であると考えられる。

数種類の混合比率の DAP と CR-39 の共重合体検出器が形成された。DAP と CR-39 は任意の混合比率で共重合体を形成することができる。これらの共重合体検出器は、 α 粒子、核分裂片又は高速中性子で照射された。照射後、共重合体検出器は 90℃ の 30% KOH 水溶液でエッチングされた。

DAP と CR-39 の共重合体は DAP と CR-39 との中間的な性質を示すことが見出された。これらの実験結果は、共重合体の作製により、荷電粒子に対する飛跡生成しきい値を制御できる可能性を示した²⁾。

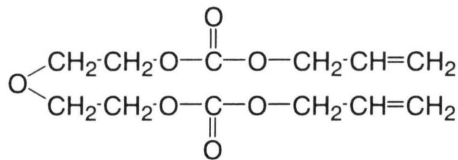


Fig.8 Allyl diglycol carbonate(CR-39)monomer.

DAP と CR-39 の共重合体検出器の荷電粒子に対する詳細な飛跡生成のしきい値を実験的に得ることを目的として、重イオン加速器を用いた照射実験を行った。

重イオン照射は、放射線医学総合研究所、重粒子線がん治療装置 HIMAC (Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba) を用いて、6MeV/n 以下のエネルギー領域で行った。用いたイオンは H、He、C、O、Si、Ar、Fe 及び Xe イオンである。照射後、各々の試料を 90℃ の 30% KOH 水溶液を用いてエッチングした。エッチング後、それぞれの DAP と CR-39 の共重合体の表面を光学顕微鏡を用いて観察し、エッチピットの

有無を確認した。また、エッチピットが確認できたものについては、その直径を測定した。

Fig.9 に 1.24MeV/n の Si イオンを照射し、90℃ の 30% KOH 水溶液で 60 分エッチングした後の 3 種類の DAP と CR-39 の共重合検出器表面に形成されたエッチピットを光学顕微鏡を用いて撮像した画像を示す。画像から DAP の混合比率が増加するとともにエッチピットの径が減少していることがわかる。この結果は、DAP と CR-39 の混合比率を調節することにより飛跡生成のしきい値 (感度) を制御できる可能性を示しており、検出可能な荷電粒子の LET (Linear Energy Transfer) 又は REL (Restricted Energy Loss) の範囲を制御できる見通しが得られた^{15),16)}。

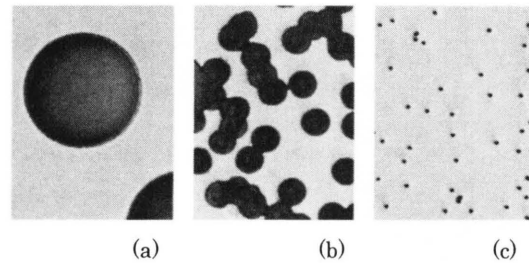


Fig.9 Etch-pits on the resins irradiated with silicon ions (1.24MeV/n, 2.1×10^4 MeV.cm²/g) and etched with 30% KOH solution at 90℃ for 60min.

Concentration of DAP : (a)0%, (b)50%, (c)100%

VII. むすび

本論文では、DAP 樹脂を固体飛跡検出器として使用する際に理解しておくことが必要と考えられる基本的な諸特性及び DAP 検出器の応用例について述べた。要約すると次の通りである。

- (1) DAP 検出器は α 粒子等に感度を持たず、核分裂片等の比較的重い荷電粒子に対してのみエッチング可能な飛跡を生成する。
- (2) DAP 検出器の核分裂片に対する最適エッチ

ング条件は、90℃の30%KOH水溶液で2~4時間又は60℃のPEW-65溶液で8~15分である。

- (3) 加熱時間1時間で240℃までの耐熱性を有している。
- (4) 1MGyまでの耐 γ 線特性を有している。
- (5) 地質・鉱石の年代測定や超高強度レーザー誘起高輝度放射線測定などにDAP検出器が利用されている。
- (6) 任意の比率でDAPとCR-39の共重合体を得ることができ、荷電粒子に対する感度を制御することができる。

このようにDAP検出器は固体飛跡検出器として興味深い特徴を持っており、これらの性質を有効に利用することにより、これまで以上に応用の範囲が広がってゆくものと考えられる。DAP検出器が各方面において活用されるようになることを期待する。

— 謝 辞 —

本研究の一部は、大阪大学産業科学研究所の共同研究として行われたもので、 γ 線照射でお世話になった同研究所放射線実験所の奥田修一氏及び池田稔治氏に感謝致します。また、一部は大阪大学レーザー核融合研究センターの共同研究として行われたもので、レーザー照射等でお世話になった同センターの児玉了祐氏及び反保元伸氏に感謝致します。さらに、一部は、放射線医学総合研究所、重粒子線がん治療装置の共同利用の一環(実験番号:13P115)として行われたもので、重粒子線照射等でお世話になった同研究所の安田仲宏氏、山本幹男氏及びHIMAC運転スタッフに感謝致します。

— 参考文献 —

- [1] A.Schulz, G.Siegmon and W.Enge; "Diallylterephthalate a new plastic nuclear detector?", Nuclear Tracks and Radiation Measurements, Vol.19, pp.117-120(1991).
- [2] T.Tsuruta; "Diallyl phthalate resin and its copolymers containing allyl diglycol carbonate as nuclear track detectors", Radiation Measurements, Vol.32, pp.289-297 (2000).
- [3] Y.Koguchi and T.Tsuruta; "Polymerizing condition of DAP resin as fission track detector", Radiation Measurements, Vol.35, pp.171-175 (2002).
- [4] 小口, 鶴田; "固体飛跡検出器としてのDAPの特性", 第1回先進放射線応用シンポジウム, pp.103-106 (2001).
- [5] T.Tsuruta; "Characteristics of diallyl phthalate resin as a fission track detector", Radiation Measurements, Vol.31, pp.99-102 (1999).
- [6] T.Tsuruta; "Neutron dosimetry using diallyl phthalate resin", Reactor Dosimetry Radiation metrology and assessment, ASTM STP-1398, pp.789-796 (2000).
- [7] Y.Nishiwaki, T.Tsuruta and K.Yamazaki; "Detection of fast neutrons by etch-pit method of nuclear track registration in plastics", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol.8, pp.162-166 (1971).
- [8] G.Somogyi, L.Medveczky, I.Hunyadi, B.Nyako; "Automatic spark counting of alpha-tracks in plastic foils", Nuclear Track Detection, Vol.1, pp.131-138 (1977).
- [9] G.Somogyi and I.Hunyadi; "Etching properties of CR-39 polymeric nuclear track detector", Proceeding of 10th International Conference, Lyon, Pergamon Press, Oxford, pp.443-452 (1979).
- [10] T.Tsuruta; "Reduction in etching time for fission tracks in Diallyl phthalate resin", Radiation Measurements, Vol.34, pp.167-170 (2001).
- [11] 吉岡, 鶴田, 岩野, 檀原; "DAP デテクターのフィッション・トラック年代測定への利用", フィッション・トラックニュースレター, Vol.15,

小口：ジアルルフタレート（DAP）固体飛跡検出器

- pp.1-8(2002).
- [12] 反保, 児玉, 山中, 山内, 小田; “固体飛跡検出器による高強度レーザープラズマ誘起高輝度イオンビーム測定”, 放射線, Vol.27, No.4, pp.61-66 (2001).
- [13] 鶴田, 小口, 反保, 児玉, 山中; “新型固体飛跡検出器（DAP）による超高強度レーザー誘起高輝度放射線測定”, 大阪大レーザー核融合研究センター 共同研究成果報告書, pp.35-36 (2002).
- [14] De-Ling, Lan-Di Li and Bin Zhu; “Optimization of dopants in CR-39”, Nuclear Tracks and Radiation Measurements, Vol.22, pp.221-224 (1993).
- [15] T.Tsuruta, Y.Koguchi, K.Fujimura, N.Yasuda, M.Yamamoto; “Solid state nuclear track detectors with controllable detection sensitivity”, HIMAC における核反応断面積の測定と検出器の研究, pp.91-94 (2001).
- [16] 鶴田, 小口, 藤村, 安田, 山本; “感度制御可能な固体飛跡検出器に関する研究”, 放医研重粒子がん治療装置等共同利用研究報告書, pp.343-345 (2002).