



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118246** (13) **C2**
(51) МПК

C09D 127/12 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

G01T 1/202 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2018 01042</p> <p>(22) Дата подання заявки: 05.02.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.12.2018</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 11.06.2018, Бюл.№ 11</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.12.2018, Бюл.№ 23</p>	<p>(72) Винахідник(и): Шпилінська Олександра Леонідівна (UA), Діденко Ганна Володимирівна (UA), Зеленська Ольга Віталіївна (UA), Андрющенко Любов Андріївна (UA), Кудін Олександр Михайлович (UA), Мунтян Валерій Карпович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Науки, 60, м. Харків, 61072 (UA), НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ, вул. Чернишевська, 94, м. Харків, 61023 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2312877 C2, 20.12.2007 JP H03239785 A, 25.10.1991 JP 2016177009 A, 06.10.2016 Діденко А. В. Пленочные полимерные материалы для детектирующих устройств / А. В. Діденко, Л. А. Андрющенко // Полімерний журнал. - 2010. - Т. 32, № 1. - С. 28-35 Кудін О. М. Розробка науково-технологічних основ модифікації поверхні кристалів для корегування їх сцинтиляційних характеристик: автореферат... д-ра техн. наук, спец.: 05.02.01 - матеріалознавство / Кудін О. М. - Х.: Ін-т монокристалів, 2007. - 40 с. (весь документ) Причини нестабільності спектрометрических характеристик кристаллов CsI:TI с матированной поверхностью / А. В. Шкоропатенко, А. М. Кудин, Л. А. Андрющенко, Л. И. Волошина и др. // Журнал фізики та інженерії поверхні. - 2015. - Т. 13(2). - С. 175-183 (весь документ)</p>
---	---

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ГІДРОФОБНОГО ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до технології виготовлення детектуючих пристроїв для реєстрації іонізуючого випромінювання. Спосіб нанесення гідрофобного захисного покриття на поліровану поверхню кристала активованого йодиду цезію включає обробку кристала з полірованою поверхнею у

UA 118246 C2

парах гексаметилдисилазану та нанесення гідрофобного захисного покриття, яке складається з розчину полімеру в органічному розчиннику, з наступним висушуванням покриття. При цьому обробку кристала у парах гексаметилдисилазану здійснюють при температурі 55-65 °С протягом 1-2 годин, після чого при кімнатній температурі протягом 18-20 годин, як полімер у гідрофобному захисному покритті використовують фторопластовий лак, як органічний розчинник - етилацетат, при наступному співвідношенні, мас. %: фторопластовий лак 10-15; етилацетат - решта. Винахід забезпечує поліпшення світлового виходу та енергетичної роздільної здатності сцинтиляторів при реєстрації альфа-частинок з енергією 5,15 МеВ.

Винахід належить до технології виготовлення детектуючих пристроїв для реєстрації іонізуючого випромінювання та призначений для нанесення захисного покриття на поверхню сцинтиляторів на основі монокристалів активованого йодиду цезію і може знайти широке застосування у ядерному приладобудуванні під час виробництва детекторів для реєстрації альфа випромінювання.

Альфа-детектори на основі кристалів йодиду цезію повинні мати високі параметри світлового виходу (L) та енергетичної роздільної здатності (R) і стабільність цих параметрів протягом терміну експлуатації. Крім того, до стану поверхні кристалів йодиду цезію висувають специфічні вимоги, а саме: поверхня кристала повинна бути дзеркально відполірована, не мати включень, рельєф поверхні повинен бути однорідним по всій площині, стан поверхні - стабільним з часом, оскільки поглинання короткопробіжних заряджених альфа-частинок відбувається у поверхневих шарах сцинтилятора (довжина пробігу альфа-частинок у CsI:Tl дорівнює 32 мкм).

Головними проблемами під час виробництва сцинтиляційних детекторів на основі кристалів йодиду цезію є їх низька хімічна стійкість до вологи і висока пластичність. Механічна обробка поверхні кристалів призводить до суттєвих деформацій поверхневого шару, внаслідок чого в ньому значно збільшується щільність дислокацій і концентрація вакансій. Такий приповерхневий шар називають "спотвореним" шаром". Дифузія вакансій на поверхню призводить до проникнення води або іонів OH⁻ у кристалічну ґратку, що спричиняє створення центрів гасіння люмінесценції і, як наслідок, утворення "мертвого шару" біля поверхні. Наявність цього шару призводить до зниження світлового виходу при реєстрації альфа-частинок, погіршення енергетичної роздільної здатності, а також до нестабільності спектрометричних характеристик з часом. Ступінь деградації сцинтиляційних характеристик зростає зі збільшенням вологості повітря.

Захисне покриття на вхідній (до джерела випромінювання) поверхні кристала перешкоджає проникненню домішок в кристалічну ґратку і утворенню центрів гасіння люмінесценції в поверхневому шарі. Стан поверхні кристала суттєво впливає на адгезію покриття, а також від нього залежить коефіцієнт рефракції поверхні, який використовується для розрахунків ефективною дзеркальності. Розбіжність в значеннях ефективною дзеркальності по поверхні призводить до погіршення енергетичної роздільної здатності, тому при реєстрації альфа-частинок стан поверхні кристала повинен бути однаковим по площині і незмінним з часом. Товщина покриття повинна бути якомога меншою, щоб енергія альфа-частинок поглиналася у кристалі, а не в захисному покритті, і однорідною по площині. Відшаровування покриття від поверхні кристала не є допустимим.

Відомий спосіб захисту відполірованої поверхні кристалів CsI:Tl [Я.А. Захарин, В.М. Добряк, Р.А. Говорова, И.В. Гладкова, В.В. Померанцев, Ю.В. Замятин. Спектрометрический альфа-детектор большой площади// Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. - 1969, вып. 5. - С. 37-40], що включає нанесення захисного термостійкого покриття складом із акрилового лаку, що має в'язкість, близьку до в'язкості води, на їх поверхню з наступним його висушуванням (товщина плівки складає 3-5 мкм).

Недоліком відомого способу є те, що він не забезпечує високі значення світлового виходу і енергетичної роздільної здатності сцинтиляторів при реєстрації альфа-випромінювання. Використання акрилового лаку у складі захисного покриття, товщиною плівки 3-5 мкм, призводить до зниження світлового виходу, внаслідок того, що значна доля енергії альфа-частинок залишається у плівці, де світло не виникає, а не поглинається у сцинтиляційному матеріалі. Низька стабільність сцинтиляційних характеристик у процесі тривалого терміну експлуатації обумовлена тим, що отримана таким чином плівка має низьку фотостійкість, недостатню вологостійкість та слабку адгезію до поверхні кристала CsI:Tl.

Відомий спосіб захисту відполірованої поверхні кристалів CsI і CsI:Tl [Andryuschchenko L.A., Kudin A.M., Goriletsky B.I., Trefilova L N., Zaslavsky B.G., Zosim D.I., Charkina T.A., Renker D., Ritt S., Mzavia D. Functional possibilities of organosilicon coatings on the surface of CsI-based scintillators // Nuclear Instruments & Methods. - 2002. - V. A 486. - P. 40-47], що включає нанесення на оброблену поверхню захисного шару товщиною 15±5 мкм складом із кремнійорганічного лаку КО-08 розчину поліметилфенілсилоксанової смоли у толуолі з наступним його висушуванням.

Недоліком відомого способу є те, що він не забезпечує високі параметри світлового виходу і енергетичної роздільної здатності при реєстрації альфа-випромінювання. Це обумовлено тим, що у складі лаку використовується велика кількість смоли (більш ніж 30 мас. %), через що захисне покриття має товщину значно більш ніж 10 мкм. Як наслідок знижується світловий вихід кристала при реєстрації альфа-частинок, тому що енергія останніх поглинається у плівці, а не в кристалі.

Відомий спосіб нанесення гідрофобного захисного покриття на поверхню кристала CsI:Na [Діденко А.В., Андрищенко Л.А. Плівкові полімерні матеріали для детектуючих пристроїв // Полімерний журнал. - 2010. - Т. 32, № 1. - С 3-10], що включає обробку полірованої поверхні кристала у парах гексаметилдисилазану з наступним висушуванням покриття та нанесення гідрофобного захисного покриття товщиною 15 ± 5 мкм складом із кремнійорганічного лаку КО-08 - розчину поліметилфенілсилоксанової смоли у толуолі на відполіровану поверхню кристала.

Недоліком відомого способу є те, що він не забезпечує високий світловий вихід і енергетичну роздільну здатність сцинтиляторів при реєстрації альфа-випромінювання. Це обумовлено тим, що отримана таким чином плівка має значну товщину, яка знижує світловий вихід сцинтилятора, тому що енергія альфа-частинок поглинається у плівці, а не в кристалі.

Як найближчий аналог, за кількістю загальних ознак, вибрано останній з аналогів.

В основу запропонованого винаходу поставлено задачу розроблення способу нанесення гідрофобного захисного покриття на вхідну для випромінювання поверхню сцинтиляційних кристалів на основі активованого йодиду цезію, що забезпечить покращення сцинтиляційних характеристик детектора при реєстрації альфа-випромінювання.

Вирішення поставленої задачі забезпечується тим, що спосіб нанесення гідрофобного захисного покриття на поліровану поверхню кристала активованого йодиду цезію, який включає обробку кристала з полірованою поверхнею у парах гексаметилдисилазану та нанесення гідрофобного захисного покриття, яке складається з розчину полімеру в органічному розчиннику, з наступним висушуванням покриття, згідно з винаходом, обробку кристала у парах гексаметилдисилазану здійснюють при температурі $55-65$ °С протягом 1-2 годин, після чого при кімнатній температурі протягом 18-20 годин, як полімер у гідрофобному захисному покритті використовують фторопластовий лак, як органічний розчинник - етилацетат, при наступному співвідношенні, мас. %:

фторопластовий лак 10-15

етилацетат решта.

Режими обробки кристала у парах гексаметилдисилазану (ГМДС) при температурі $55-65$ °С протягом 1-2 год. та при кімнатній температурі протягом 18-20 год. вибрані експериментально і є оптимальними.

Захист поверхні кристалів на період релаксації спотвореного шару, що виникає після полірування поверхні кристала, шаром $\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_6$ запобігає утворенню центрів гасіння, що приводить до підвищення сцинтиляційних характеристик сцинтилятора при реєстрації альфа-випромінювання та їх незмінність у часі. Зниження температурі обробки менш ніж 55 °С призводить до збільшення часу обробки, що є недоцільним. Експериментально виявлено, що збільшення температури обробки більш ніж 65 °С призводить до різкого збільшення кількості вакансій у спотвореному шарі і, як наслідок, до погіршення сцинтиляційних характеристик.

Обробка протягом більш 2 годин є недоцільною, тому що збільшення часу обробки не впливає на суцільність покриття і його надійність у часі. Обробка менш ніж 1 год. не забезпечує суцільність тонкого шару адгезанту ($\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_6$), що призводить до відшарування гідрофобного захисного покриття.

Обробка кристалів протягом 18-20 годин у парах ГМДС при кімнатній температурі забезпечує захист підготовленої поверхні від негативного впливу вологи і перешкоджає формуванню мертвого шару. Обробка у парах менш ніж 18 годин є недостатньою, оскільки релаксація спотвореного шару відбувається не повністю і зберігається ймовірність утворення мертвого шару, що призводить до погіршення сцинтиляційних характеристик кристала. Обробка протягом більш ніж 20 годин є недоцільною, тому що збільшення часу обробки не впливає на сцинтиляційні характеристики.

Обробка кристалів у парах ГМДС здійснюється для забезпечення необхідної адгезії між поверхнею кристала та гідрофобним захисним покриттям.

Використання фторопластового лаку для створення захисного покриття дозволяє суттєво покращити гідрофобні властивості захисної плівки, внаслідок низького водопоглинення лаку ($0,16-10^{-5}$ кг/(с-м-Па). Крім того, висока прозорість лаку забезпечує високі оптичні характеристики та фотостійкість захисного покриття. Товщина покриття із фторопластового лаку може бути суттєво зменшена за рахунок додаткового введення в його склад етилацетату. При додаванні розчинника у склад фторопластового лаку, змінюється в'язкість композиції, завдяки чому покриття рівномірно наноситься на поверхню кристала.

Зазначене співвідношення компонентів у складі гідрофобного захисного покриття є оптимальним і вибрано в процесі проведення експериментів. Збільшення вмісту лаку у складі композиції до 16 % і більш призводить до утворення плівки товщиною більш ніж 2 мкм, зменшення світлового виходу і погіршення енергетичної роздільної здатності. Зменшення вмісту

лаку менш ніж 10 % призводить до утворення плівки неоднорідної товщини, тому енергетична роздільна здатність істотно погіршується.

В таблиці 1 наведено характеристики кристалів CsI:TI розмірами $\varnothing 63 \times 0,35$ мм при однакових режимах обробки у парах гексаметилдисилазану із захисним покриттям, нанесення якого здійснювалось складом згідно з запропонованим технічним рішенням (приклад 2, 3, 4), при інших складах покриття (1, 5), а також відповідно до найближчого аналога.

В таблиці 2 наведено сцинтиляційні характеристики детекторів на основі кристалів CsI:TI розмірами $\varnothing 30 \times 0,35$ мм з однаковим складом захисного покриття, обробка кристалів у парах ГМДС здійснювалась відповідно до запропонованого технічного рішення (прикладі 2, 3, 4, 7, 8, 11, 12), при інших режимах обробки кристалів (1, 5, 6, 9, 10), а також відповідно до найближчого аналога.

Спосіб нанесення гідрофобного захисного покриття, що заявляється, ілюструється Прикладом 1.

Приклад 1. Спосіб нанесення гідрофобного захисного покриття кристалів CsI:TI розмірами $\varnothing 63 \times 0,35$ мм.

Готують 100 г складу плівкоутворюючої композиції, яка містить 10 г лаку ФЛ-32 ЛН. Кристал з відполірованою поверхнею обробляють у парах гексаметилдисилазану протягом 2 годин при температурі 60 °С, потім протягом 20 годин за кімнатної температури. Далі кристал затискають у спеціальну оправку, оправу встановлюють у шпиндель верстата та обертають зі швидкістю 800 об/хв. На поверхню кристала, що обертається, наливають 1 мл гідрофобного захисного покриття. Отримане покриття висушують потоком теплого повітря від фена. Одночасно виготовляють гідрофобне захисне покриття складом відповідно до найближчого аналога (зразок 6 Таблиці 1).

Товщину покриття вимірюють на інтерференційному мікроскопі. Товщина гідрофобного захисного покриття складає 1,9 мкм (зразок 2 Таблиці 1).

Сцинтиляційні характеристики зразків - енергетична роздільна здатність і світловий вихід визначають з використанням сцинтиляційного спектрометра, що включає: фотоелектронний помножувач Hamamatsu R1307, блок високої напруги БНВ-30, передпідсилювач БУС2-94, спектрометричний підсилювач БУС2-95, аналізатор імпульсів АМА-ОЗФ. Джерело альфа-випромінювання з фторопластовим коліматором діаметром 40 мм, товщиною 3 мм, з діаметром отворів 2 мм встановлюється безпосередньо на поверхню кристала. Вимірюють спектри амплітуд імпульсів при збудженні сцинтилятора альфа-випромінюванням джерела Ри з енергією 5,15 MeV.

Результати вимірювань характеристик виготовлених альфа-детекторів наведено в таблиці 1 (зразок 2).

Результати вимірювань кристалів з різним складом захисного покриття наведено у Таблиці 1, сцинтиляційні характеристики кристалів CsI:TI розмірами $\varnothing 30 \times 0,35$ мм з іншими режимами обробки у Таблиці 2.

Запропоноване технічне рішення забезпечує покращення світлового виходу та енергетичної роздільної здатності сцинтиляторів при реєстрації альфа-частинок з енергією 5,15 MeV у порівнянні із найближчим аналогом. Спосіб дозволяє наносити гідрофобне фторопластове покриття товщиною до 2 мкм на поверхню кристала активованого йодиду цезію, яке з часом не відшаровується.

Таблиця 1

№ зразка	Склад захисного покриття, мас. %		Характеристики захисного покриття		Сцинтиляційні характеристики кристала	
	Фторопластовий лак	Етилацетат	Товщина, мкм	Суцільність	L, канали	R, %
1	9	91	-	не суцільне	1354	9,2
2	10	90	1,9	суцільне	1491	5,04
3	12	88	1,9	суцільне	1480	5,09
4	15	85	2,1	суцільне	1458	5,12
5	16	84	3,2	суцільне	1268	6,4
6	найближчий аналог		13,8	суцільне	792	9,07

45

Таблиця 2

№ зразка	Обробка кристала у парах ГМДС		Обробка у парах ГМДС за кімнатної температури	Сцинтиляційні характеристики		Адгезія покриття до поверхні кристала
	Температура, °C	Час, год.	Час, год.	L, канали	R, %	
1	54	2	18		-	відшаровується
2	55	2	18	2514	4,88	
3	60	2	18	2526	4,93	
4	65	2	18	2509	4,87	
5	66	2	18	2243	6,43	
6	60	2	17	2498	6,86	
7	60	2	19	2513	4,89	
8	60	2	20	2507	4,86	
9	60	2	21	2528	4,91	
10	60	0,5	20	-	-	відшаровується
11	60	1	20	2541	4,95	
12	60	1,5	20	2538	4,87	
13	60	2,5	20	2506	4,96	
14	найближчий аналог			1312	7,86	

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Спосіб нанесення гідрофобного захисного покриття на поліровану поверхню кристала активованого йодиду цезію, який включає обробку кристала з полірованою поверхнею у парах гексаметилдисилазану та нанесення гідрофобного захисного покриття, яке складається з розчину полімеру в органічному розчиннику, з наступним висушуванням покриття, який **відрізняється** тим, що обробку кристала у парах гексаметилдисилазану здійснюють при температурі 55-65 °C протягом 1-2 годин, після чого при кімнатній температурі протягом 18-20 годин, як полімер у гідрофобному захисному покритті використовують фторопластовий лак, як органічний розчинник - етилацетат, при наступному співвідношенні, мас. %:
- 10 фторопластовий лак 10-15
етилацетат решта.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601