

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

透明セラミックス結晶の高効率製造

高分解能 X 線撮像装置への応用に期待

本研究のポイント

- ・ マイクロメートル厚の透明セラミックス結晶の高効率製造技術を確立
- ・ 1 時間で 1 試料の結晶製造が可能、後加工なしで実装可能
- ・ ガーネット型シンチレータにて世界最高の発光収率を達成

【研究概要】 横浜国立大学大学院環境情報学府の松本昭源 大学院生（博士後期課程 3 年）と伊藤暁彦 准教授らの研究グループは、マイクロメートル厚の透明セラミックス結晶の高効率製造技術を確立しました。レーザー照射によって原料ガスの析出反応を促進することで、低温かつ高速な結晶成長を実現しました。またガーネット型シンチレータ結晶において、従来製法を凌駕する世界最高の発光収率を達成しました。本技術は、放射線撮像装置のハイレゾ化や低コスト化、機能性セラミックス結晶の迅速探索研究など、様々な用途への展開が期待できます。

【研究成果】

産業用や医療用の非破壊検査装置の高機能化に向けたキーマテリアルとして、マイクロメートル厚のシンチレータ結晶（注 1, 2）があります。従来は、2000°C 以上の超高温の原料融液から育成した大型の単結晶インゴットを、切断・研磨することで薄片化していましたが、製造コストや材料廃棄物の発生が課題でした。

本研究では、化学気相析出法（注 3）を用い、原料ガスから 1~25 マイクロメートル厚の透明なシンチレータ結晶を低温かつ高速にオンデマンド製造できる技術を確立しました。Ce³⁺イオンを微量添加した LuAG シンチレータ結晶（注 4）を製造したところ、結晶成長に要した温度は 900°C であり、LuAG の融点（2048°C）の半分以下でした。所要時間はわずか 1~30 分であり、一般的な気相成長法の数十~数百分の一です。

結晶の厚みを変えて α 線照射に対するシンチレーション発光収率を調べたところ、15 マイクロメートルの厚みを持つ結晶が最も高い発光収率（31000 photons per 5.5 MeV）を示し、これはシミュレーション結果と一致しました。この発光収率は、市販の LuAG 単結晶（1 ミリメートル厚と 30 マイクロメートル厚に加工されたもの）の値（17000~21000 photons per 5.5 MeV）を凌駕しており、本技術により高品質シンチレータ結晶の製造が可能であることを示唆しています。この結晶をシンチレーションスクリーンとして用いた X 線撮像試験を行うことで、メモリーカード内部の電子回路の明瞭な透過像を得ることができました。

本技術は、これまで製造に月単位の納期を要していたマイクロメートル厚のシンチレータ結晶の製造コストを大幅に短縮する技術です。対象材料はシンチレーション結晶に限定されず、様々な機能性結晶に適用することが可能です。

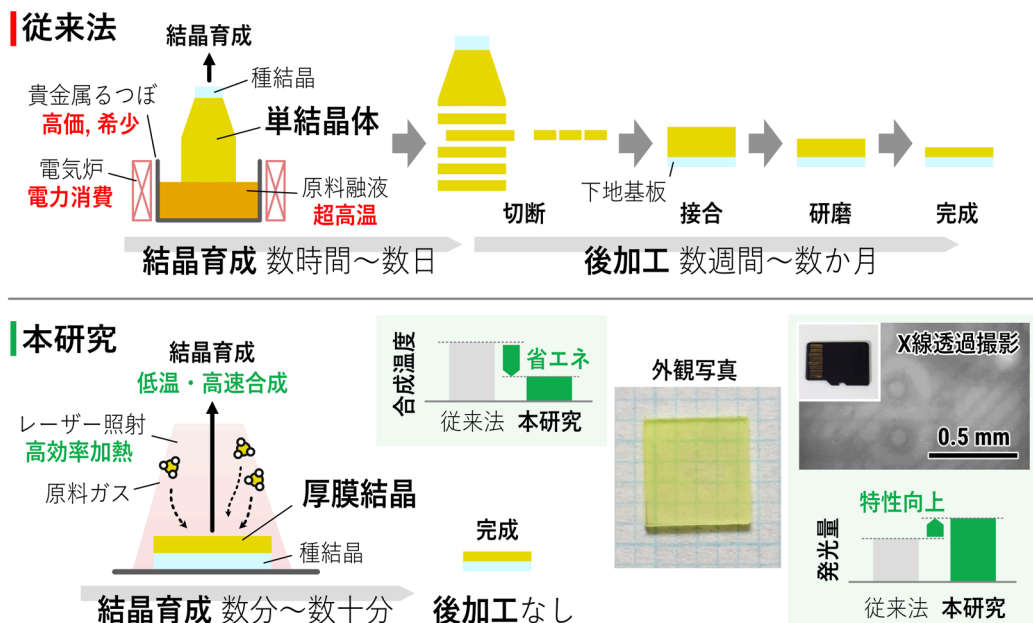


図 1. 従来法（融液成長法）と本技術との比較. 本技術を用いて製造した LuAG 結晶の外観写真とこれをシンチレーションスクリーンとして撮像した microSD カードの X 線透過像.

【実験手法】

自作の化学気相析出装置を用いて、下地基板上に 1~25 μm 厚の Ce^{3+} 添加 LuAG 結晶を形成しました。原料ガスとしてルテチウム (Lu)、アルミニウム (Al) およびセリウム (Ce) 元素の有機金属化合物と酸素ガスを用い、下地基板には、市販のイットリウムアルミニウムガーネット単結晶を用いました。レーザー源として、炭酸ガスレーザーを用いました。

α 線照射に対するシンチレーション特性評価は、 ^{241}Am 線源と光電子増倍管を用いた測定系をセットアップし、X 線撮像試験は、汎用 X 線源と CMOS カメラを組み合わせた撮像系を自作して実施しました。LuAG 結晶中での α 線および X 線の侵入深さに対するエネルギー吸収量は、SRIM および XCOM を用いた数値計算により見積もりました。

【社会的な背景】

X 線による工業製品の透視検査は、内部の欠陥を非破壊で検出できる手法です。X 線の可視化には無機固体シンチレータの結晶が用いられますが、検査画像の空間分解能を向上させるために、シンチレータ結晶の厚みを薄くする方法が研究されています。また、原子力発電所の除染現場では、プルトニウムといった α 線核種は吸引すると内部被ばくを起す恐れがあり、作業員の安全確保が必要です。従来の α 線検出には、粉末形状の無機固体シンチレータが用いられますが、検出感度と耐久性に課題がありました。

一般に、無機固体シンチレータは大型のバルク結晶として融液から結晶育成します。放射線を効率的にエネルギーに変換する材料として希土類元素を含む酸化物セラミックスが候補材料となっていますが、融点が 2000°C~3000°C と高温であることから、融液成長には莫大な電力消費や高価な貴金属のつぼが必須となります。一方、液相エピタキシー法は、低温プロセスとして知られますが、融剤が結晶中に不純物として混入し、発光効率を大幅に低減させる点が問題です。他方、一般的な気相成長法は、数時間かけてゆっくりとマイクロメートル未満の薄膜を得るものか、低温で成膜できるが結晶質のものが得られないものか、高速に成膜できるが光学的な品質は乏しいもののいずれかでした。

上述した通り、マイクロメートル厚の透明セラミックス結晶を製造するためには、バルク単結晶や透明セラミックス焼結体を薄片加工することになり、その過程で生じる甚大な加工コストと材料廃棄物が、事業化や研究の幅を制限していました。本研究で提案する新しい透明セラミックス結晶の低コスト製造法は、これらの課題を解決する技術であり、生産効率向上によるカーボンニュートラル社会の実現に資するものです。

【今後の展開】

本研究では、化学気相析出法による透明セラミックス結晶の高効率製造技術を確立し、マイクロメートル厚のシンチレータ結晶の製造技術として有効であることを実証しました。一方、光通信機器や固体照明向け蛍光体、固体レーザーにも類似の希土類酸化物が多用されることから、本技術はシンチレータ結晶の製造技術に留まるものではありません。また低温かつ高速な製造プロセスを活かし、これまで高融点のため結晶育成が困難でありその機能性が知られていなかった材料群を含めた機能性結晶の迅速探索といった材料開発研究への展開も期待できます。

【付記】

本技術に関連して、横浜国立大学 伊藤暁彦研究室は、SEMICON Japan (2022 年 12 月 14 日~16 日、東京ビッグサイト、ブース番号 1119)、nano tech 2023 (2023 年 2 月 1 日~3 日、東京ビッグサイト、ブース番号 1A-06) に出展いたします。

【謝辞】

本研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別研究費奨励費 (21J11881)、JST-SCORE IdP-GAP ファンド (JPMJST2078)、NEDO 官民による若手研究者発掘支援事業、日本学術振興会 科学研究費補助金 (JP17H03426, JP20H02477, JP20H05186, 21H01825, 21H05199)、横浜工業会学術研究推進援助、環境情報研究院共同研究推進プロジェクトの支援を受けて得られたものです。

【発表論文】

論文題目: High-throughput Production of LuAG-based Highly Luminescent Thick Film Scintillators for Radiation Detection and Imaging

論文著者: Shogen Matsumoto, Akihiko Ito*

雑誌名 (出版社): Scientific Reports (Nature Portfolio)

DOI: 10.1038/s41598-022-23839-w

公開日: 2022年11月11日

【用語説明】

- 注1. **マイクロメートル (micrometer)**: 10^{-6} メートル。細菌の大きさが1~5マイクロメートル、人間の髪の毛の太さが80~100マイクロメートル。
- 注2. **シンチレータ (scintillator)**: 放射線を可視光に変換する物質。放射線は肉眼で見えないため、デジタルカメラで撮影するために可視光に変換する際に使用する。シンチレータには、無機物も有機物もあるが、非破壊検査、核医療、セキュリティ、資源探査、廃炉作業といった分野においては、無機物の固体結晶が実用される。
- 注3. **化学気相析出法 (chemical vapor deposition)**: 気相からの析出反応により、基材上に結晶を得たり、基材をコーティングしたりする材料合成の技術。析出反応の主な駆動力は熱エネルギーだが、レーザーやマイクロ波といった外部場によって析出プロセスを活性化することができる。
- 注4. **LuAG (lutetium aluminum garnet)**: ガーネット型の結晶構造を持つルテチウムとアルミニウムの複酸化物。組成式は $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。ルテチウム・アルミニウム・ガーネットの頭文字をとって LuAG と表記され、しばしばルアグと呼ばれる。Ce や Pr といった希土類元素を微量添加することで、放射線に対して高速かつ高発光収率の優れた応答を示すことが知られている。

本件に関するお問い合わせ先

横浜国立大学大学院環境情報研究院 准教授 伊藤暁彦

メールアドレス: ito-akihiko-xr@ynu.ac.jp