

平成30年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「マルチ EFG 法による形状制御シンチレータ結晶の量産技術開発」

研究開発成果等報告書

2019年5月

担当局 東北経済産業局
補助事業者 国立大学法人東北大学未来科学技術共同研究センター

目 次

第 1 章 研究開発の概要	
1 - 1 研究開発の背景・研究目的及び目標	P3
1 - 2 研究体制	P9
1 - 3 成果概要	P10
1 - 4 当該研究開発の連絡窓口	P10
第 2 章 本論一（1）	P10
最終章 全体総括	P20

第2章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本事業の実用化開発対象は、高融点酸化物シンチレータ単結晶のモリブデンルツボを用いたマルチ EFG 法による形状制御結晶育成技術を基にした低コスト量産技術開発であり、従来の Ir ルツボを用いたチョクラルスキー (Cz) 法に代わる、高効率かつ低コストな製造プロセスを確立することにある。(十) 材料製造プロセスに係る技術に関する事項に関連し、川下製造業者等の共通の課題及びニーズとなる、EFG 法による結晶育成のア. 高効率化・迅速化、ウ. 省資源化・省エネルギー化への対応、オ. 低コスト化への対応を実現し、製造技術の高度化としてア. 高効率な製造プロセスの実現、カ. グローバル競争に対応するコスト低減を達成し、世界シンチレータ市場に展開することを大目標とする。従来製造法での酸化物シンチレータ価格は 5000~24000 円/cc に対し、EFG 法による新規製造プロセスの確立により、**川下製造業者のニーズを満足する 2000 円/cc までの低コスト化**を実現する。

本事業では、各種新規シンチレータ開発し、知財権を確保した東北大・鎌田が保有する、単結晶作製条件、材料組成、シンチレータ特性評価の技術シーズを、サファイア単結晶結晶の製造販売を手掛け、マルチ EFG 法による形状制御結晶の製造技術を有する並木精密宝石社へ技術移転を行い、量産技術を確立することで、日本発の優れた新規シンチレータ材料の世界市場への普及に繋げることを企図している。ゼロから新材料を開発して、その結晶製造技術を確立し、同時に世界市場に割って入るのは並木精密宝石社単独では難易度は高い。しかし、東北大・鎌田らはシンチレータや放射線検出器に関する企業・研究機関の研究者・技術者が 3000 人以上参加する国際学会 IEEE NSS/MIC において世界最大の発表件数を誇り、その技術力は群を抜いている。東北大との共同研究によりシンチレータ候補材料に関する技術移転を受けつつ、サファイア結晶で培った結晶製造能力を持って市場参入することで、製造プロセスの高度化を基盤としたイノベーション創出に繋がることが期待される。

①従来技術での課題

2000°C 付近に融点を有する**酸化物シンチレータの価格は 1 cc あたり 5000~24000 円**と、EFG 法作製サファイアに対し、10 倍以上高価である。高コスト化の大きな理由としては、従来の Cz 法による結晶製造での以下の問題点がある。

1. **高価な Ir ルツボ (150 mm 径で 1400 万円)** を用いる。
2. 育成バルク結晶からの、切断・研磨時に多大な**カーフロスが発生する**。
3. **結晶育成速度が低速で製造能力が低く**、製造設備の減価償却、電気代含む**固定費が多**大とな
4. 発光中心元素の Ce の偏析に起因して多くとも 70% 程度の結晶化率での結晶育成となり、30% の残存融液が坩堝内に残るため原料コストが増大する。高価な希土類酸化物を含む**原料の大半を廃棄**することになる。

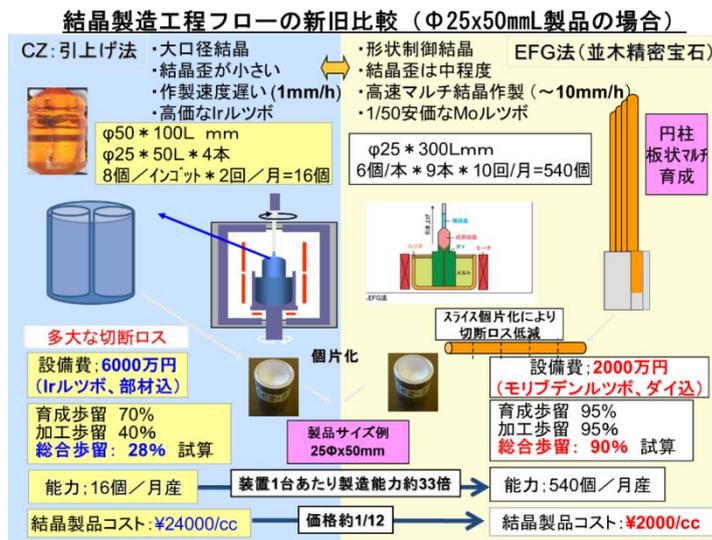


図1 Cz法および本申請のEFG法による結晶製造、加工フローを示す模式図

特に、融点が2000℃程度の結晶をCz法で作製する際には、ルツボの温度が2200~2300℃と高温となり、Irの軟化点に達するため、育成中のIrルツボの変形が不可避となる。さらに残存融液が冷却過程において膨張することで坩堝へ応力が働き、**坩堝が変形**してしまう(図2)。10~20回程度育成を繰り返し、結晶育成が不可能となるほど変形したルツボは、改鑄が必須となり、**改鑄費(150mm径で地金損耗分も含め500万円、結晶1本あたり25~50万円)が高額**となることも結晶の高価格化の要因となる。また、製品形状となる、数ミリ角の直方体あるいは円柱状結晶への切り出し時には、ショルダー部とテール部を切り離し、直動部から製品形状を採取することになるため、例えば資源探査用シンチレータの製品仕様では、2インチ径結晶から1インチ径円柱を加工することになり、**約60%がカーフロス(加工歩留まり40%)となる問題**があり、加工中の割れ・欠け発生も含めた加工歩留りが低下し、加工コストが多額となる課題も存在する。(図3) また、Irルツボを含む、高額な設備費に加え**結晶製造装置1台あたりの生産能力が低い**ことも高コスト化となる原因である。環境放射線用ガンマカメラを販売する浜松ホトニクス、シーメンス、フィリップス、GEといったPETメーカー、世界最大のシンチレータ代理店・メーカーであるサンゴバからは**2000円/cc以下の価格設定**が求められている。

一方、並木精密宝石社でサファイア結晶を製造するマルチEFG法では、**安価なMo製ルツボとダイ(Irに対し同体積で1/100程度の低価格)**を用いた、**製品サイズとなる形状制御結晶の複数連続育成を行うことで、結晶製造コストの削減を達成**している。EFG法では、ダイの形状を変更することで、板状、円柱状、角柱状、パイプ状など、要求される製品形状に合わせた、形状制御結晶製造が可能であり、ダイを連結することで、複数の結晶を一度に製造するマルチ結晶育成も可能である(図4)。また、結晶成長速度がCz法に比べ高速化することができサファイアの場合**10~20mm/hでの高速育成が可能**である。Irルツボは加工、改鑄可能な製造元が世界でも数社に限られるが、並木社では、購入したMo原料バルクから社内で、ルツボ、ダイ部材の設計・加工が可能であり、ルツボ部材の原価低減が可能であり、ユーザー要求結晶形状への迅速な対応が可能となっている。

また、製品サイズに近い形状を直接作製可能なことから、**カーフロスを削減することができ、低コスト化、低資源消費化が可能**となる。Cz法育成で問題となる、発光中心元素の偏析についても、ダイのキャピラリーを利用するEFG法ではCz法に比べ偏析係数を1に近づけることが可能であることが知られており、また、育成中の原料供給を行うことで、結晶育成方向の偏析すなわち特性変動を最小化できる。Cz法では、結晶長がルツボサイズによ

り物理的に限られるが、EFG 法では、製造設備の有効長が許す限り、長尺化が可能である。特に、高エネルギー物理用シンチレータでは、20 放射長（200～300mm）の長尺かつ安価な結晶が要求されるため、Cz 法育成の高融点酸化物シンチレータでは市場参入が不可能であったが、EFG 法育成結晶により、新たなシンチレータ市場への参入も可能となる。

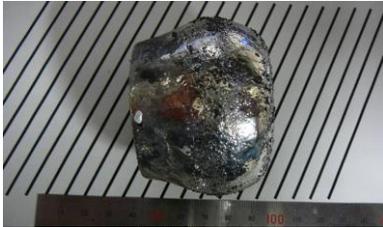


図2 育成後の変形したIrルツボ

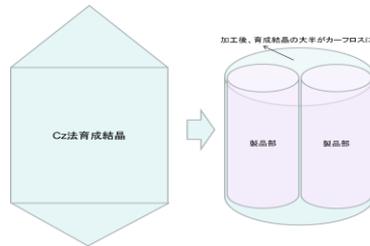


図3 Cz 法育成結晶からの製品切り出し方法を示す図

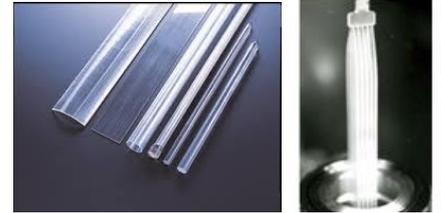


図4 様々な形状の EFG Cz 法育成サファイアとマルチ板状結晶作製の写真

②新技術を実現するために解決すべき研究課題

本申請の高融点酸化物シンチレータ単結晶のモリブデンルツボを用いたマルチ EFG 法による形状制御結晶育成技術の研究開発では、以下の高度化指針に対応する。

(十) 材料製造プロセスに係る技術に関する事項

1. 材料製造プロセスに関わる技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

①川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

- ア. 高効率化・迅速化、
- ウ. 省資源化・省エネルギー化への対応、
- オ. 低コスト化への対応

従来の高価な Ir ルツボを用いる Cz 法による低速バルク結晶結晶育成技術で問題となっていた Ir ルツボ自体の価格、高額な改鑄費用、長時間育成による電気エネルギー使用量の増加、電気代を含めた固定費増加に加え、製品サイズへの加工時のコスト、カーフロスが多くなり、原料として使用する、酸化 Lu,Gd,Ce といった希土類原料の廃棄率が高いことや、上記理由により結果として結晶価格が高額になるという課題に対し、本申請では、高速結晶育成・目的の結晶形状制御を特徴とする EFG 法による結晶製造の高効率化・迅速化、カーフロス低減と単位装置・電力量あたりの生産能力拡大による省資源化・省エネルギー化への対応を追求し、市場が求める低コスト化へ対応する。グローバル競争に対応するコスト低減を達成し、シンチレータ世界市場のシェアの奪還と国内経済への貢献を達成する

研究課題としては

1. 小型 EFG 炉を用いた Mo ダイの設計と各種シンチレータ材料の EFG 法による結晶作製とシンチレータ特性の検証。
2. 製品仕様サイズでのシングル EFG 結晶作製技術の開発
3. マルチ EFG 結晶作製技術の開発

をが挙げられる。

研究開発の初段として、Mo と各種シンチレータ材料との濡れ性の確認、雰囲気制御による不純物の混入、シンチレータ特性への影響の把握と低減、ダイ形状と面内偏析とシンチレータ特性ばらつきについて検討し、各種シンチレータに対し、最適なダイと雰囲気、温度勾配といった結晶作製条件を最適化し、EFG 法による形状制御シンチレータ結晶技術とシンチレータ特性確保の実証を行う。

次段として、並木精密宝石社が有する EFG 結晶作製炉を活用し、1 インチ円柱、5 mm 角板といった最終製品サイズを念頭に入れたシングル EFG 結晶作製技術の開発を行う。

最終的に、3 本以上のマルチ EFG 結晶作製技術の開発を行い、融点酸化物シンチレータ

単結晶のモリブデンルツボを用いたマルチ EFG 法による形状制御結晶育成技術を確立する。

③研究開発の背景（これまでの取組など）

シンチレータの応用分野はエネルギー、医療、工業、農業等、多岐に渡り、トータルシステムで 8.6 兆円、シンチレータで 1200 億円という莫大な市場規模を有する（平成 24 年 NanoMarkets 社調べ）シンチレータの市場は世界全体で毎年 8.5%の伸びがあり、2021 年には 1500 億円、2025 年には 2000 億円に達すると試算されている。我が国においては福島原発事故後の除染活動にも重要な役割を担う。しかしながら、現状は「欧米がシンチレータを開発して知財を確保し、中国で作って日本製の受光素子と接合して検出器として輸出し、欧米がデザインした装置に組み込み、それを日本が輸入する」という構図に固定されており、日本経済へ

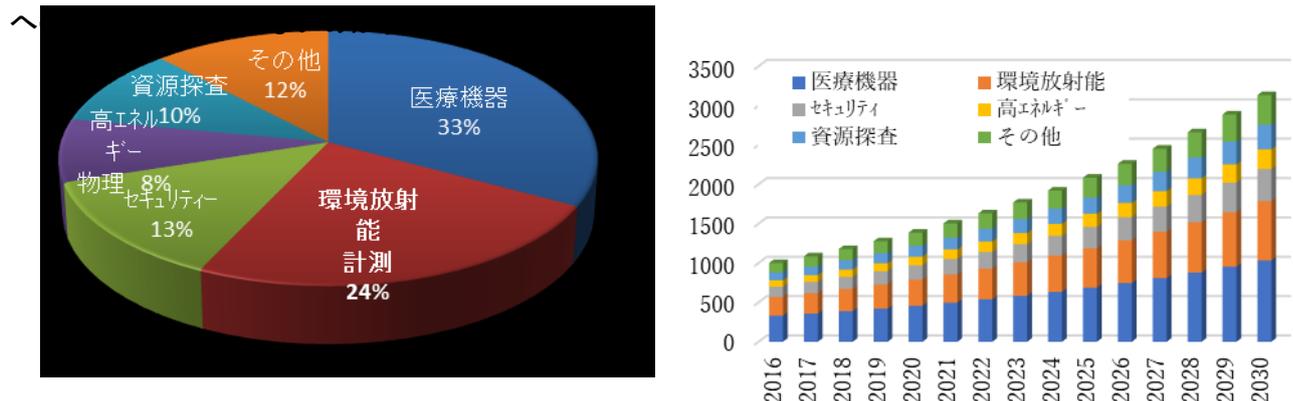


図 5. (左)シンチレータの応用分野とその割合、(右) シンチレータ市場の伸びとその応用分野毎のシェア

そのような中、東北大学鎌田(サブリーダー)らはこれまで培ってきた世界屈指の単結晶育成技術を駆使して新規シンチレータ単結晶材料の探索を行い、既存のシンチレータの特性を凌駕する新規シンチレータの $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG)、 $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG)、 $\text{Ce}:(\text{La},\text{Gd})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (La-GPS) を開発し、知財を確保するとともに実用化に繋げてきた。以下に各種シンチレータの研究、応用分野の背景を説明する。

LuAG (医療機器、PET 用シンチレータ) Pr^{3+} は f-f 遷移による発光が良く知られ、長蛍光寿命発光がレーザーや蛍光体などに用いられており、シンチレータの様に短い蛍光寿命が必要な応用には不向きとされていた。しかしながら、候補者らは特定の結晶場の下では Pr^{3+} においても 5d-4f 遷移による強い発光と蛍光寿命の短い発光が観察され、 $\text{Ce}:\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ (LSO)のような従来材の Ce 系と同等以上特性を有することを 2004 年に見出

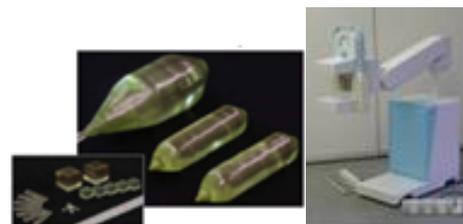


図 6 (左) Cz 法作製 Pr:LuAG 単結晶と、(右) PEM 装置

した。特に Pr:LuAG にて BGO の三倍の発光量に加え、PET 用のシンチレータ中で最高性能となる 20ns 以下の蛍光寿命、4.2% @ 662keV のエネルギー分解能(ER)などの高い特性を得た

(表 2 丁目)。これは Pr はシンチレータに不向きという常識を覆し、世界最高特性を実現した独創性が高く革新的な成果である。鎌田らは 2006~2008 年の JST の助成事業、2009~2011 年の NEDO の助成事業を経て、4 インチサイズまでの結晶の大型化を達成するとともに、陽電子乳房撮影 (PEM) 装置の開発 (図 6) を実現し、従来の X 線マンモや全身 PET では発見不可能な微小な乳がんや腋窩リンパ節転移の検知にも成功している。

Ce : GAGG (環境放射線計測用シンチレータ) LuAG では Lu に起因する自己放射線のため、

線量計等の微小な環境放射線を測定する用途には適さないという問題があった。このため、LuAG のガーネット構造を基本として発光中心元素との組合せを探索した結果、特定の結晶組成においてバンドギャップと $Ce^{3+} 4f-5d_1$ 準位との位置関係が最適化され、従来にない高い発光量を得られることが分かった。この結果 2010 年末に見出されたのが、

Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂(Ce:GAGG)である(図 6)。Ce:GAGG は自己放射性を持たないシンチレータであり、従来材の NaI の 1.3 倍の発光量、NaI の 1/3 倍の短い蛍光寿命、4.8%@662keV の高い ER を持つ。鎌田らはチョクラルスキー (Cz) 法による 3 インチサイズまでの大型結晶作製技術を開発し、2012 年 6 月より JST の助成により GAGG を用いた無人ヘリ搭載用散乱エネルギー認識型ガンマカメラの開発を行い、さらにはアドバイザーの浜松ホトニクスによる、原発事故被災地域の空間線量を画像化する小型ガンマカメラの実用化に繋がっている。GAGG は放射線耐性にも優れることから、高エネルギー物理用シンチレータとしても着目を受け、鎌田らは CERN・Intelium プロジェクトに参加し、次世代放射線検出器の開発にも携わっている。

La-GPS (資源探査、原子炉モニタ用シンチレータ) 石油探査では、地下に垂直に数 km 掘削した後で、坑井 (こうせい) に測定機器を降ろして、抗底から引上げながら放射線核種を弁別する物理検層が行われる。シェールガス・オイルの掘削では、頁岩 (シェール、けつがん) の地層に添って水平に掘削する必要がある為、計測データを掘削中のリアルタイムで計測する。お蔭で油層評価が正確かつ迅速に実施できるものの、おおよそ 40 ガル(40 G、1 秒間に 40cm/s になる加速度)程度の振動や衝撃に放射線機器が耐えられないという問題が生じている。振動、衝撃に強い光電子増倍管は既に浜松ホトニクス社から製品化済みであるが、NaI(Tl)や Gd₂SiO₅ (以下 GSO) と言った資源探査で用いられている既存のシンチレータは衝撃に対して対応しておらず、現状では光電子増倍管の寿命の前にシンチレータが潮解性もしくは強い「へき開性」のために物理的に壊れてしまい、そこで探査が終了するケースが多い。そのため、1 回数千万円掛かるといわれる探査を効率良く行えずにいる。すなわち、環境温度 200 °C、耐振性 50 G で動作可能な新規高性能シンチレータが求められている。La-GPS は、高い発光量を 200°C の高温でも維持し、加えて潮解性やへき開性も無いため、衝撃に強いことも分かっている。これまでに Cz 法による 2 インチ結晶作製技術を開発し、1 インチ φx1 インチ形状に加工し、浜松ホトニクス社の高温用 PMT との接続した検出器を試作している。La-GPS は優れた高温耐性から、高温となる原子炉モニター用シンチレータとしても、応用が期待されている。

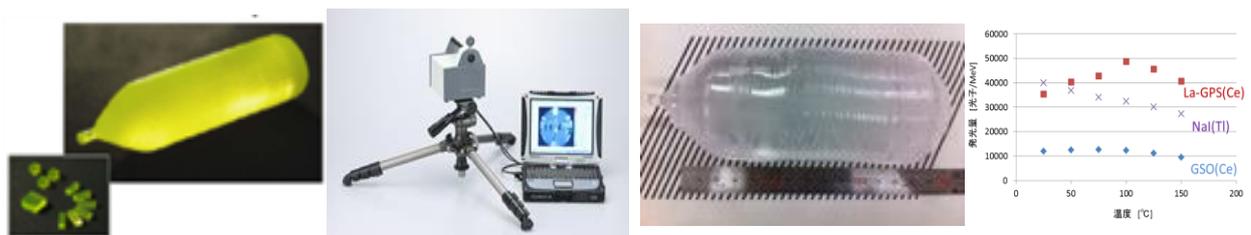


図 7 (左)Cz 法作製 GAGG 単結晶と、(右) 浜松図 8 (左) Cz 法作製 La-GPS 単結晶と (右) ホトニクス製 発光量の温度変化

表 2 各種シンチレータの特性、物性

	PET用		資源探査用		環境放射線用	
	Pr:LuAG	Ce:LSO	La-GPS	GSO	Ce:GAGG	Tl:NaI
発光量 photon/MeV	20000	24000	42000	16000	56000	45000
ER %@662keV	4.8	9	4.2	8	5.2	7
減衰時間 ns	20	40	40	40-60	90	230
潮解性	no	no	no	no	no	yes
密度 g/cm ³	6.7	7.4	5.4	6.7	6.7	3.67
融点, °C	1970	2050	1900	1960	2030	651
原産国	国産	外国産	国産	国産	国産	外国産

LuAG、GAGG、La-GPS、LSO、GSO といった 2000℃付近に融点を有する酸化物シンチレータの価格は「①従来技術の課題」で示した理由の通り、1 cc あたり 5000～10000 円と、サファイアに対し、10 倍以上高価である。シンチレータ結晶は、角柱状、円柱状といった形状に加工し、位置分解型放射線検出器では、図 9 に示すように、角柱状の結晶をアレー化する。PET 装置ではこのような角柱状結晶が 1 台あたり数十万個程度用いられる。微細な結晶加工が必要な点も価格上昇の原因となる。既存のシンチレータについては、製造各社とも、結晶作製、加工ともに、固定費が安価な中国での製造に依存しており、日本経済への貢献がほぼ無いのが現状である。例えば、医療機器である PET 装置では、PET 装置価格の 50%以上がシンチレータの価格が占めており、PET 装置の高価格化、医療費の高額化の要因となっている。本提案の開発により、シンチレータ製造プロセスの革新的な効率化、低コスト化を達成することで、東北大発の新規シンチレータが世界シンチレータ市場を奪還するとともに、東北地域での結晶製造を行うことで、地域経済の発展、雇用の拡大に貢献できると考えている。EFG 法による結晶製造プロセスは既存酸化物シンチレータにも適用することができ、2015 年に特許期限を迎えた LSO シンチレータを製造することで、既存シンチレータ市場に取って代ることが可能である。さらに、これまで高融点酸化物シンチレータが踏み込めなかった高エネルギー物理用市場にも安価且つ長尺のシンチレータを市場投入でき、市場シェア拡大も見込める。

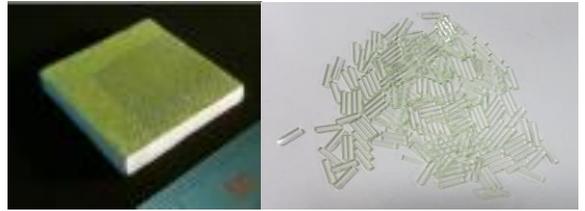


図 9 (左) シンチレータアレーと (右) 加工した角柱状結晶ピクセル

知財権について

開発ターゲットとなるシンチレータの知財については以下の通り東北大学やアドバイザー、事業化時に並木精密宝石社製造のシンチレータ結晶を購入し、シンチレータアレー、デバイスを販売するの C&A 社により特許出願、登録、ライセンスされている。

GAGG に関する特許

WO 2012/105202 (PCT/JP2012/000525), US8969812B2 「シンチレータ用ガーネット型結晶、及びこれを用いる放射線検出器」平成 24 年 1 月 27 日出願、平成 24 年 8 月 9 日公開、全発明者：鎌田 圭、佐藤浩樹、堤 浩輔、遠藤貴範、伊藤繁記、吉川彰、柳田健之、出願人：東北大学、古河機械金属株式会社

特願 2014-094377 「発光体及び放射線検出器」、平成 26 年 5 月 1 日出願、全発明者：鎌田 圭、黒澤俊介、横田有為、吉川彰、出願人：東北大学

備考：GAGG については、東北大学より、アドバイザーの C&A 社に実施権が付与されている。競合する他者特許は存在しない。

Pr:LuAG に関する特許

国際公開番号 WO2006/049284、特許証第 4993284 号、ロシア特許 RU2389835C2、「Pr を含むシンチレータ単結晶及びその製造方法並びに放射線検出器及び検査装置」平成 17 年 11 月 7 日国際出願、平成 22 年 5 月 20 日登録、全発明者氏名：吉川 彰、荻野 拓、鎌田 圭、青木 謙治、福田 承生

備考：Pr:LuAG については、東北大学より、アドバイザーの C&A 社に実施権が付与されている。競合する他者特許は存在しない

La-GPS に関する特許

特開 2015-212311 「発光体及び放射線検出器」平成 H27 年 11 月 26 日 国際公開、全発明者氏名：鎌田圭、吉川彰、黒澤俊介、横田有為出願人：東北大学

特願 2015-107986 「結晶材料、結晶製造法、放射線検出器、非破壊検査装置、および撮像装置」

平成 H27 年 11 月 26 日 国際公開、全発明者氏名：吉川彰、黒澤俊介、鎌田圭、横田有為、大橋雄二、村上力輝斗、庄子育宏出願人：東北大学、株式会社 C&A
特願 2015-156510「結晶材料、結晶製造法、放射線検出器、非破壊検査装置、および撮像装置」

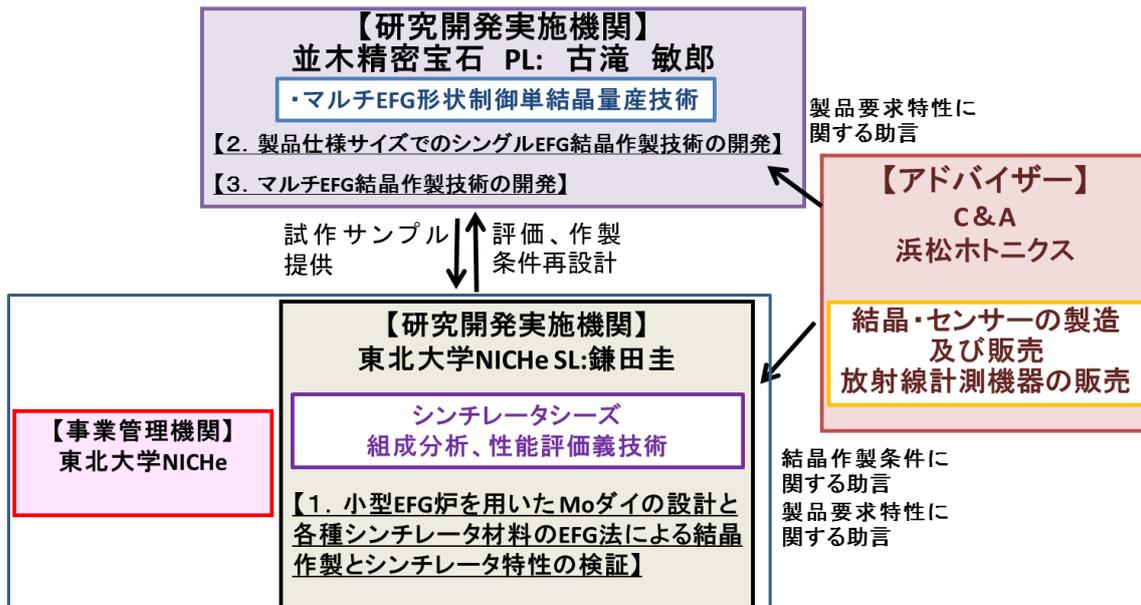
平成 H27 年 11 月 26 日 国際公開、全発明者氏名：吉川彰、黒澤俊介、鎌田圭、横田有為、大橋雄二、村上力輝斗、庄子育宏出願人：東北大学、株式会社 C&A

備考：La-GPSG については、C&A 社が工業所有権を有する。組成に近い特許としては日立化成社から出願されている「WO 2014104238 A1」「結晶材料、放射線検出器、撮像装置、非破壊検査装置、および照明機器」があるが、WO 2014104238 A1 が化学量論組成であることに對し、上記特許群では調和融液組成での権利主張がなされており、当該組成での高性能結晶の実現が可能出ることが示されており、競合はしない。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

本事業では、各種新規シンチレータ開発し、知財権を確保した東北大・鎌田が保有する、単結晶作製条件、材料組成、シンチレータ特性評価の技術シーズを、サファイア単結晶結晶の製造販売を手掛け、マルチ EFG 法による形状制御結晶の製造技術を有する並木精密宝石社へ技術移転を行い、モリブデンルツボを用いたマルチ EFG 量産技術を確立することで、日本発の優れた新規シンチレータ材料やの世界市場への普及に繋げることを企図した。以下に開発体制を示す。



1-3 成果概要

本開発では、LuAG、GAGG、La-GPS、YAG、YAP、LSO、YSO、GAP/Al₂O₃共晶体シンチレータの合計8種について、モリブデンルツボを用いたEFG法によりマルチ結晶育成技術の開発を進めた。初段の検討により、アルミネート系結晶であるLuAG、YAG、YAP、GAP/Al₂O₃共晶体シンチレータは、Moルツボとの反応性が少ないことが確認された。Moルツボとの反応性がなく、結晶作製の可能性が示された4種のシンチレータの内、最終的に、LuAG、YAGについては、1x10x250mm程度の板状結晶の8本マルチ結晶育成に成功した。YAPについては2x50x100~150mmの板状マルチ結晶作製に成功した。発光量、蛍光寿命はIrルツボを持ちいて作製した既存結晶に対し、同等以上に優れた値を確認した。結晶のコストについては、CERNの検出器用シンチレータファイバーに関し、CERNからの要求サイズ1x1x200mmに対し、165888本製造時の価格5000円、利益率30~40%程度の試算を行い、既にCERNに提出している。目標のコストを1/2以上低コスト化することに成功した。これにより、CERNの検出器用シンチレータファイバーとしての実用化が期待される。YAPについては、良好なα線、β線弁別性能が確認され、低エネルギーガンマ線に対する放射線応答性の線形性も良いことから、α線、β線弁別イメージング装置、エネルギー識別マイクロCT、コンプトンカメラ、エネルギー分解型組成分析装置等への搭載が期待できる。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

氏名：古滝 敏郎

事業者名・所属部署名：並木精密宝石株式会社・技術本部

所属役職：CG 技術 マネージャー

Tel： 0183-72-7142 Fax：0183-73-5201

E-mail：t-kotaki@namiki.net

第2章 本論一（1）

本開発では、研究開発の初段として、Moと各種シンチレータ材料との濡れ性の確認、雰囲気制御による不純物の混入、シンチレータ特性への影響の把握と低減、ダイ形状と面内偏析とシンチレータ特性ばらつきについて検討し、各種シンチレータに対し、最適なダイと雰囲気、温度勾配といった結晶作製条件を最適化し、EFG法による形状制御シンチレータ結晶技術とシンチレータ特性確保の実証を行った。開発課題として以下の3課題を設定し、次ページに示す、開発スケジュールと各課題の開発目標値を設定し、開発を進めた。

- 【1. 小型EFG炉を用いたMoダイの設計と各種シンチレータ材料のEFG法による結晶作製とシンチレータ特性の検証】
- 【2. 製品仕様サイズでのシングルEFG結晶作製技術の開発】
- 【3. マルチEFG結晶作製技術の開発】(H30.4-H31.3)

以下に各開発項目の具体的な開発成果を示す。

【1. 小型 EFG 炉を用いた Mo ダイの設計と各種シンチレータ材料の EFG 法による結晶作製とシンチレータ特性の検証】(東北大学、並木精密宝石㈱)

【1-1】濡れ性と Mo ルツボからの不純物混入とシンチレータ特性への影響の確認 (東北大学、並木精密宝石㈱)

目標値 : LuAG、GAGG、La-GPS、LSO について Mo 部材との濡れ性の確認を行い、EFG ダイの設計を行うこと。

Mo ルツボとの濡れ角、や反応性については、LuAG,GAGG,La-GPS に加えて、既存のシンチレータ材料である、YAG,YAP,YSO,GAP/Al₂O₃ 共晶体シンチレータについても検討を進めた。下記に各材料と応用、シンチレータ特性表を示す。

アルミネート系

Ce1% Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ (GAGG) PET、環境

Ce1% Lu₃Al₅O₁₂ (LuAG) 高エネルギー

Ce1% Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 高エネルギー

Ce1% YAlO₃ (YAP) 環境

Tb7%: GdAlO₃/a-Al₂O₃ X線 CT

シリケート系

Ce1% Lu₂SiO₅ (LSO) PET

Ce1% Y₂SiO₅ (YSO) 環境

Ce1.5% (La,Gd)₂Si₂O₇ (LaGPS) 資源探査

	Ce:GAGG	Ce:LuAG	Ce:YAG	Ce:YAP	Ce:LaGPS	Ce:LSO	Ce:YSO
密度(g/cm ³)	6.7	6.7	4.55	5.35	5.1	7.4	4.45
発光波長 (nm)	520	520	420	365	390	420	420
発光量 (photon/MeV)	56000	18000	16700	21600	42000	27000	24000
蛍光寿命 (ns)	92(88%) 230(12%)	50-80	85-100	27	40-50	40	42
融点	~1850	2030	1950	1970	~1750	2130	2130

25x10mm サイズの小型 Mo ルツボ内で各種結晶材料のメルト試験を行った (図5)。
GAGG では Mo ルツボとの激しい反応が確認され、坩堝の損耗と残メルトの黒色化が確認された。LuAG,YAG,YAP のアルミネート系では、Mo ルツボとの反応は確認されず、ICP による残メルト中の Mo、Cr の混入量を確認し、Mo で 42~51ppm、Cr で 10ppm 程度の混入量であった。La-GPS、LYSO、YSO のシリケート系では、融点の比較的低い La-GPS で坩堝との反応は確認されなかったものの、メルトが白色化した。組成分析および粉末 XRD 測定の結果、第2相として Si が少ない Gd₄.66(SiO₄)₃O 相が析出していた。これは、メルトから酸化ケイ素が還元雰囲気中で蒸発したためと考えられる。LSO,YSO については Mo ルツボとの反応が見られ、酸化 Si の蒸発に加え、Mo 混入量も 3200ppm と大きいことが確認された。

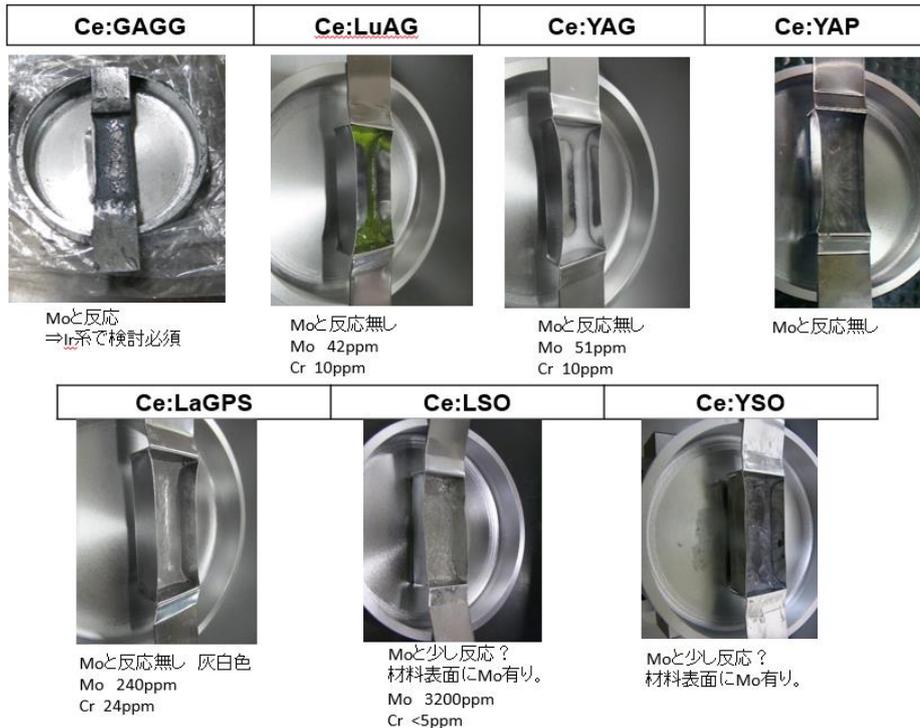


図10 Moルツボ内でのメルト試験結果

【1-2】ダイ設計と小型EFG法による結晶作製と特性評価（東北大、並木精密宝石）

目標値：LuAG、GAGG、La-GPS、LSOについてMo部材との濡れ性の確認を行い、EFGダイの設計を行うこと。

ダイ設計と小型EFG法による結晶作製と特性LuAG、GAGG、La-GPS、LSO、YAG、YAP、YSO、GAP/Al₂O₃共晶体シンチレータについてMo部材との反応性、濡れ性の確認を行った結果、LuAG、La-GPS、YAG、YAP、GAP/Al₂O₃について、Moルツボを用いたEFG法作製の可能性が確認された。次に、濡れ角の測定結果に合わせた、Moダイを設計製作し、実際に10mm角程度の結晶の作製を行った。Moルツボ・ダイを用い作製した（図11）。Ce:LuAG、YAGについては、IrルツボCz法作製結晶に対し数%高い発光量を示すことが確認された。高周波誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP）によるMo材との反応性（Moの結晶中への混入）を確認した結果、Moの混入はLuAG、YAG、La-GPSにおいて50-250ppm程度でありCz法作製結晶と同様のX線励起発光スペクトルを示した（図12）。GAGG、LYSOでは、融液とMoとが激しい反応を確認し、結晶が得られなかった。Moルツボ中の残材を確認したところ、LSOではMoの混入量は3000ppm程度であり、Ce³⁺ 4f5発光を確認した（図12）。

昨年度、EFG法での結晶作製の有効性が確認されたLuAG、YAGに加えて、Ce:YAPについて、Cz法作製結晶と同等以上のシンチレータ特性を示すことが確認された。また、GAP/Al₂O₃についてもMoルツボによる可視的な共晶体作製が可能なことを実証した（図13）。

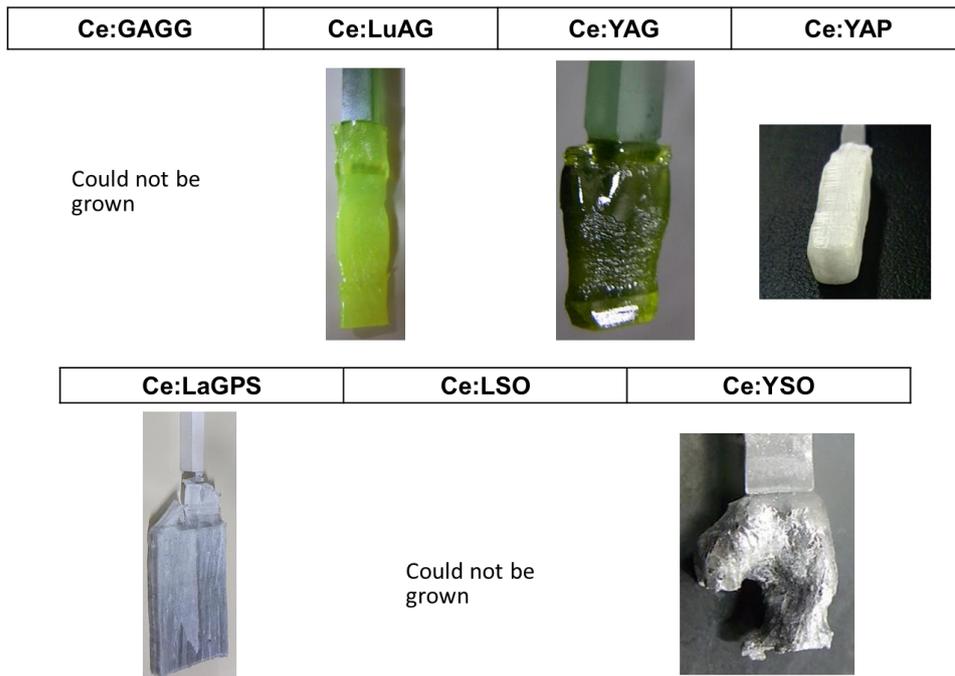


図 1 1 Mo ルツボを用いた EFG 法結晶作製試験の結果

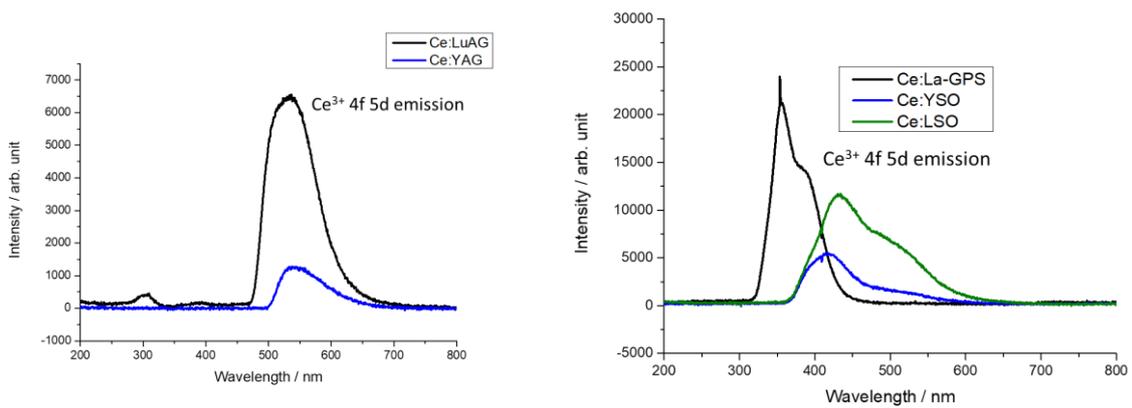


図 1 2 左) LuAG, YAG の X 線励起発光スペクトル、右) La-GPS、YSO、LSO の X 線励起発光スペクトル

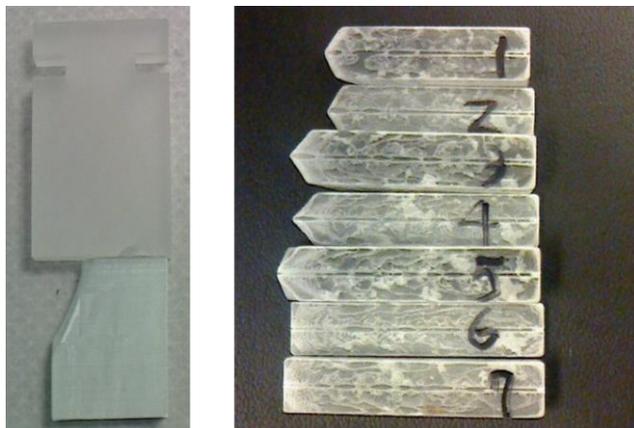


図 1 3 左) EFG 法作製 GAP/Al₂O₃ 共晶体シンチレータと、右) 断面切断写真

【2. 製品仕様サイズでのシングル EFG 結晶作製技術の開発】

【2-1】シングル EFG 法結晶育成条件の確立(東北大、並木精密宝石)

目標値：YAG, LuAG, YAP, La-GPS, LSO, YSO, GAP/Al₂O₃ のいずれかの結晶において EFG 法により 1 インチ 中 円柱、5x30 mm 角 x50 mm L 程度の結晶作製を可能とする。

モリブデンルツボ・ダイを用い結晶成長の可能性が示された、LuAG, YAG, La-GPS、GAP/Al₂O₃ について EFG 法による結晶成長を行った。その結果

LuAG：1x10x300mm の4本板状マルチ育成（後述の3の課題に発展）

YAG：1x10x100mm のシングル育成

YAP：5x5x50mm のシングル育成

GAP/Al₂O₃：5x25x50mm のシングル育成

の結晶が得られた（図14）。

LuAG, YAG については黄色透明, YAP については無色透明な結晶が得られた。

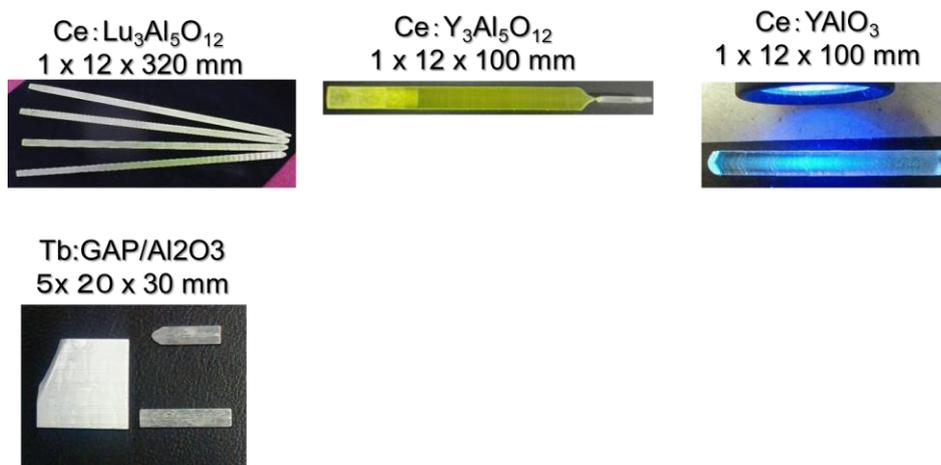


図 1 4 FEG法作製の各結晶

【2-2】原料供給による長尺シングル EFG 法結晶育成条件の検討 (H29.10-H30.9)

開発目標： _

- ・ 作製結晶中の発光量が標準品の±10%以上、蛍光寿命が標準品の±10%以下となること
- ・ 上記でマルチ結晶育成が可能なシンチレータ種を確定する

【2-1】で得られた結晶について、ガンマ線励起発光量および蛍光寿命を測定した。表1のシンチレータ特性評価結果に示す通り、LuAG については、Ir ルツボを用いて作製される標準結晶の 220~260%の発光量が確認され蛍光寿命は、51.3~53.7ns の値が確認された。YAG については、標準結晶の 177%の発光量が確認され蛍光寿命は、102ns の値が確認された。YAP については、標準結晶の 122~148%の発光量が確認され蛍光寿命は、24~35ns の値が確認された。LuAG、YAG、YAP に関しては、Mo ルツボを用いた EFG 法により、発光量の増加が確認され、良好な結果が得られた。LuAG, YAG に関しては、蛍光寿命も標準品に対し、高速化が確認された。Ce1%YAP において、標準品と同程度の蛍光寿命が確認された。Mo イオンが結晶構造中に微量に取り込まれることで、アルミネート系酸化物に特有の、アンチサイト欠陥、酸素欠陥を補償し、シンチレータ特性が向上するものと考えられる。当該の知見は、東北大学における発展的研究により、酸化 Mo を微量に意図的に添加した結晶を Ir ルツボを用いて作製し、酸化 Mo の添加、無添加結晶のシンチレータ特性

を比較することで、Mo イオン共添加の有効性が確認されている。特性改善メカニズムの解明が今後の学術的に課題になることが示唆される結果となった。

一方で、Tb:GAP/Al₂O₃ は標準結晶と同様の Tb³⁺の発光が確認されたものの、結晶成長方向の透明性が劣り、白色の不透明領域が散見される結果となった。La-GPS については、透明なサンプル小片までの結晶作製に成功したものの、酸化珪素の蒸発が顕著であり、発光量が標準品の 55%程度であった。

以上の結果により、2-2 の課題の結論として、LuAG、YAG、YAP において、Mo ルツボを用いた EFG 法によるマルチ結晶育成の可能性が示された。

表 3 作製結晶のシンチレータ特性評価結果

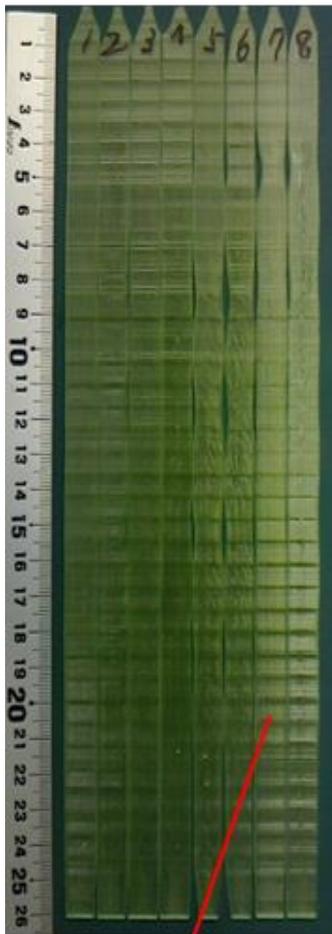
	Ce (%)	共添加なし結晶に対する 発光量・強度比	1 st 蛍光寿命 (ns)
EFG-Mo,Ce:LuAG	0.05	24300 (238%)	53.7
	0.25	26500 (260%)	52.5
	2.0	22400 (220%)	51.3
Ce:LuAG STD	0.25	10197	61.3
EFG-Mo,Ce:YAG	0.1	27500(177%)	102
Ce:YAG STD	0.1	15500	126
EFG-Mo,Ce:YAP	0.2	27400(127%)	34
	0.5	31900 (148%)	35
	1.0	26700 (122%)	24
Ce:YAP STD		21600	24~27

【3. マルチ EFG 結晶作製技術の開発】(H30.4-H31.3)

開発目標：

- ・ YAG, LuAG, YAP, GAP/Al₂O₃のうち【2-2】で選定された結晶において EFG 法により 200 mm L 程度の板状結晶の 3 本以上のマルチ結晶作製を行う。
- ・ 発光量が 90%以上、蛍光寿命が標準品の+10%以下
- ・ YAP の場合 1cc あたり 2,000 円以下まで結晶製造コストの低減
- ・ YAG, LuAG の場合 0,8x0,8x300mm 1 本あたり 10,000 円以下まで結晶製造コストの低減
- ・ GAP/Al₂O₃ については、既製品が無くコスト目標の設定が難しいが、高付加価値製品としての商品展開が見込まれるため、製造方法の確立を最優先とする。

上記でマルチ育成の可能性が確認された LuAG、YAG、YAP の検討を進めた。2-2 の課題で検討を行った結晶組成、Ce 濃度において結晶作製を行い、LuAG については、1x10x250mm 程度の板状結晶の 8 本マルチ結晶育成に成功した（図15左）。Lot80の結果を例として示すが、結晶初期で発光量が低いものの、200 mm 長の範囲で発光量は 17600~21800 photon/MeV、蛍光寿命は 54~66 ns と、十分に小さいバラツキが確認され、標準品の発光量 10200 photon/MeV、蛍光寿命 61.3 ns に対し、発光量が 90% 以上、蛍光寿命が標準品の +10% 以下を達成した。



Lot. Ce:LuAG (LuAG-80-1,2, LuAG81-1,2)						
ID	PulseHeight			Decay		
	ピークch	σ	FWHM	1st (ns)	2nd (ns)	比
80-1-02	897	72.3	18.99	89.1	2341.6	13.0
80-1-04	1594	90.8	13.41	65.2	2729.9	16.2
80-1-06	error			57.6	1585.2	28.2
80-1-08	1602	60.7	8.92	57.3	1401.8	31.7
80-1-10	error			57.2	1674.8	26.7
80-2-02	915	74.8	19.26	77.8	1649.9	14.6
80-2-04	1054	48.6	10.86	66.9	2172.1	19.5
80-2-06	1658	89.5	12.72	61.2	2393.2	23.6
80-2-08	1680	70.1	9.83	59.5	2332.7	24.1
80-2-10	1494	13.6	2.15	59.5	2037.7	25.9
81-1-02	1174	76.8	15.41	62.1	1866.1	24.5
81-1-04	1384	84.2	14.32	55.5	1371.4	40.4
81-1-06	1471	90.0	14.41	55.0	1504.8	41.3
81-1-08	1475	71.9	11.48	56.3	1961.6	32.7
81-1-10	1528	66.5	10.26	54.8	1262.5	41.1
81-2-02	1238	84.0	15.97	62.9	2599.7	24.8
81-2-04	1360	85.7	14.84	57.4	1736.0	31.6
81-2-06	1436	80.9	13.26	54.4	1273.1	40.4
81-2-08	1532	69.7	10.71	55.5	1398.2	34.5
81-2-10	1516	76.3	11.85	54.1	1400.1	39.6

(Ref)	発光量評価値					
GAGG-鏡面研磨	3012	97.6	7.63	46500		
(5mm-cube)	Ph/MeV					

例: ID 80-2-08

図 1 5 左) 8本マルチFEG法作製LuAG結晶および、右) 各結晶位置における発光量 (PulsHeightに直接相関) と蛍光寿命 (Decay)

YAGについては、1x10x280mm程度の板状結晶の8本マルチ結晶育成に成功した (図16)。結晶全域において、発光量は26000~28400photon/MeVであり、蛍光寿命は41~66nsとばらつきが少ない結晶が得られた。標準品の発光量15500 photon/MeV, 蛍光寿命126nsに対し、発光量が90%以上、蛍光寿命が標準品の+10%以下を達成した。YAGに関しては、事業化を目指すCERN用ファイバー結晶に対し、量産性を向上させるため、角柱状のマルチ結晶育成技術もけんとうした

図 1 8に5本20x20mm角柱状マルチFEG法作製YAG結晶の写真を示す。20x20mmの角柱形状においても黄色透明な結晶が得られた。

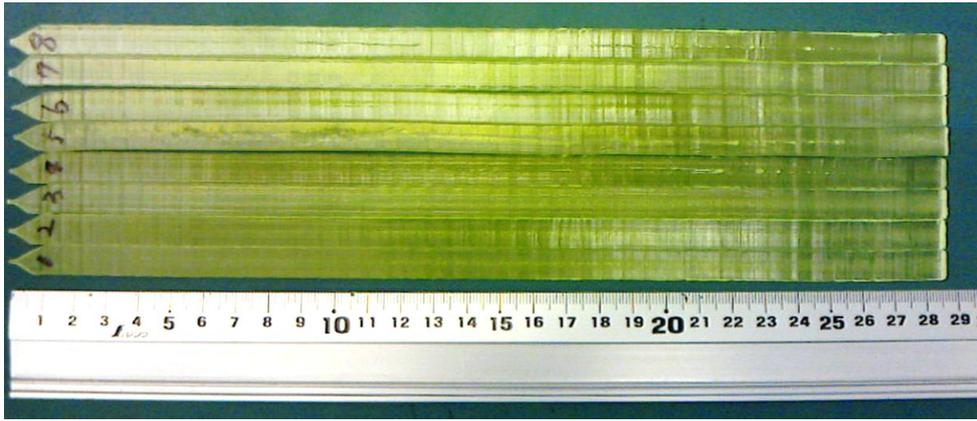
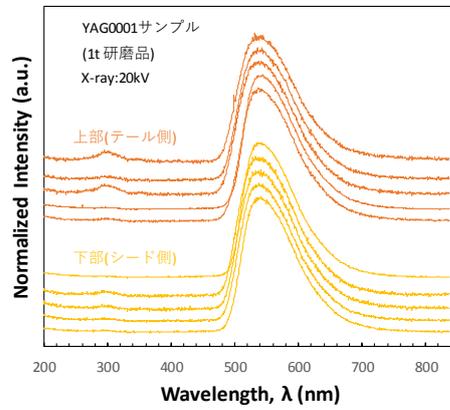


図 16 左) 8本板状マルチFEG法作製YAG結晶

Lot. YAG0001 (Ce:YAG)

位置	番号	PulseHeight		Decay			RLグラフ peak (nm)
		ピークch	FWHM	1st (ns)	2nd (ns)	比	
上部 (tail側)	1	1159	8.66	106.2	513	77.2	
	2	1196	8.58	115.9	467	62.5	
	3	1198	8.40	110.4	593	77.2	
	4	1209	8.05	119.9	575	64.5	
	5	1167	8.04	105.5	545	78.2	
下部 (seed側)	1	1145	9.69	106.0	449	92.5	
	2	1111	8.13	105.6	369	89.0	
	3	1139	8.36	103.9	469	90.7	
	4	1116	10.19	105.1	411	90.4	
	5	1150	8.47	102.9	662	94.0	
全体の標準偏差		33.7	0.72	5.6	89.6	11.5	
上部の標準偏差		21.3	0.29	6.2	50.3	7.7	
下部の標準偏差		17.6	0.91	1.3	112.9	2.0	



(Ref) 発光量評価値

GAGG-鏡面研磨 (5mm-cube)	1347	8.18	46500
	Ph/MeV		

図 17 左) YAGの各結晶位置における発光量 (PulsHeightに直接相關) と蛍光寿命 (Decay) および、右) X線励起発光スペクトル



図 18 5本20x20mm角柱状マルチFEG法作製YAG結晶

YAPについては2x50x100~150mmの板状マルチ結晶作製に成功した（図19）。発光量は18900~28600photon/MeV、蛍光寿命は32~49nsとなり、特性ばらつきは大きいものの、可視的欠陥の無い部分では良好な特性が得られた。

結晶のコストについては、CERNの検出器用シンチレータファイバーに関し、CERNからの要求サイズ 1x1x100~200mmに対し、165888本製造時の価格5000円の試算を行い、既にCERNに見積もり提案を行っている。目標のコストを1/2以上低コスト化することに成功した。

これにより、CERNの検出器用シンチレータファイバーとしての実用化が期待される。YAPについては、良好なα線、β線弁別性能が確認され、低エネルギーガンマ線に対する放射線応答性の線形性も良いことから、α線、β線弁別イメージング装置、エネルギー識別マイクロCT、コンプトンカメラ等への搭載が期待できる。

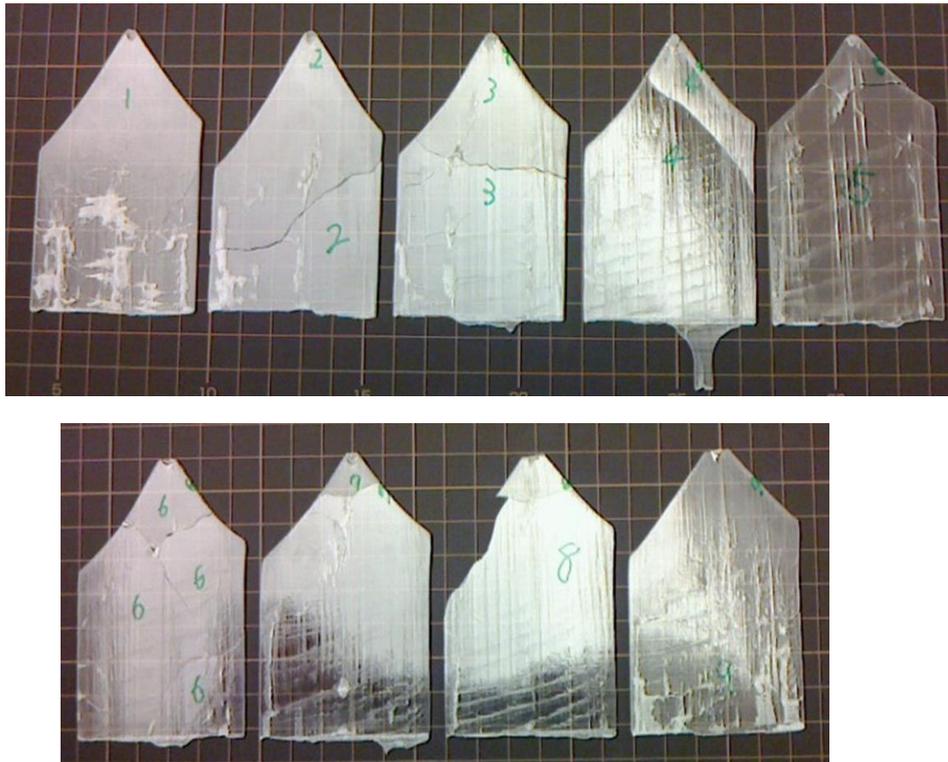


図19 左) 9本マルチFEG法作製YAP結晶

Lot. YAP0017 (Ce0.1%:YAP)

ID	PulseHeight			Decay			RLグラフ peak (nm)
	ピークch	σ	FWHM	1st (ns)	2nd (ns)	比	
良1	2393	82.5	8.12	32.2	70.3	39.6	
良2	2300	78.7	8.06	40.9	101.1	53.1	
MV1	2148	59.9	6.57	39.4	85.7	46.0	
MV2	2094	63.8	7.17	49.3	50.5	48.2	
MV3	1578	53.5	7.98	38.7	82.6	43.4	
MV4	2166	75.9	8.25	36.2	81.0	36.5	

(Ref)

	発光量評価値		
La-PGS-鏡面研磨 (5mm-cube)	3367	76.8	5.37
			43200
			Ph/MeV

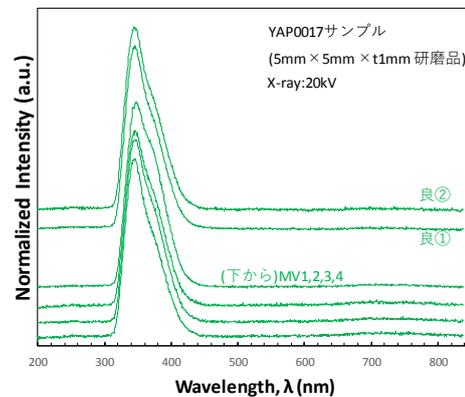


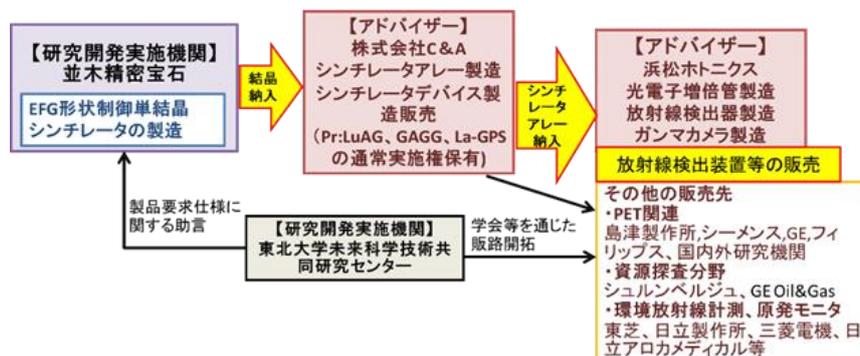
図20 左) YAPの各結晶位置における発光量 (PulsHeightに直接相關) と蛍光寿命 (Decay) および、右) X線励起発光スペクトル

最終章 全体総括

本開発では、LuAG、GAGG、La-GPS、YAG、YAP、LSO、YSO、GAP/Al₂O₃共晶体シンチレータの合計8種について、モリブデンルツボを用いたEFG法によりマルチ結晶育成技術の開発を進めた。初段の検討により、アルミネート系結晶であるLuAG、YAG、YAP、GAP/Al₂O₃共晶体シンチレータは、Moルツボとの反応性が少ないことが確認された。Moルツボとの反応性がなく、結晶作製の可能性が示された4種のシンチレータの内、最終的に、LuAG、YAGについては、1x10x250mm程度の板状結晶の8本マルチ結晶育成に成功した。YAPについては2x50x100~150mmの板状マルチ結晶作製に成功した。発光量、蛍光寿命はIrルツボを持ちいて作製した既存結晶に対し、同等以上に優れた値を確認した。結晶のコストについては、CERNの検出器用シンチレータファイバーに関し、CERNからの要求サイズ1x1x100~200mmに対し、165888本製造時の価格5000円の試算を行い、既にCERNに提出している。目標のコストを1/2以上低コスト化することに成功した。これにより、CERNの検出器用シンチレータファイバーとしての実用化が期待される。YAPについては、良好なα線、β線弁別性能が確認され、低エネルギーガンマ線に対する放射線応答性の線形性も良いことから、α線、β線弁別イメージング装置、エネルギー識別マイクロCT、コンプトンカメラ、エネルギー分解型組成分析装置等への搭載が期待できる。

さらに、LuAG、YAGにおいて、MoルツボからのMoイオンの混入のためと思われる発光量の増加現象が確認された。これまでに東北大では、2価のMgイオンの添加により、発光量を向上する現象を確認し、M. Kitaura, K. Kamada et al., Applied Physics Express 9, 072602 (2016)に報告している。Moは結晶中で6価の状態をとることが予想され、発光量改善のメカニズムはMgイオンとは異なることが考えられる。今後、発光量改善のメカニズムの解明を進めることで、量産結晶中の特性均一性向上に貢献できると考えられる。

本研究開発の各種シンチレータは、現在、東北大からのライセンスを受け、協力者である株式会社C&Aでの製造、シンチレータアレイ、デバイスとしての販売を行っており、現在では結晶サンプルを用いた性能試験や放射線測定装置への搭載や、PETや資源探査検出器などを始めとした新規放射線検出器のプロトタイプの開発が進められており、近くそれらの測定装置が実用化した際には、当該装置に搭載するシンチレータ結晶の需要も大幅に高くなることが予想される。しかし、その高性能放射線測定装置を広く世界的に普及させるためには、装置の製造コストの低減が必要であり、シンチレータ結晶の低価格化も同時に求められることになる。そこで、本事業ではその製造プロセスにおけるコストを低減させるため、単結晶製造プロセスにおける高効率化を行い、単結晶素子自体の低価格化を実現するとともに、東北大発の各種シンチレータの実施許諾権を有しているC&A社から川下企業に既存のシンチレータアレイ、デバイスとしてより低価格で販売する。シンチレータアレイに対する要求値は、アドバイザーである浜松ホトニクス社の指導に基づき、事業実施中においても要求値の達成が実現可能になるよう開発を行う。シンチレータアレイを販売するのは各種シンチレータの実施許諾権を有するC&A社であり、並木精密宝石はC&A社に順次製品仕様の結晶ピクセルを販売する。さらに、シンチレータは、C&A社や浜松ホトニクス社、およびこれらの企業がこれまでに構築した販売ネットワークを活用し、かつ国内・国際会議や各種展示会を通して製品アピールを行い、販路開拓を行う。



以下に各シンチレータの事業化の展開の詳細を示す。

・高エネルギー物理分野（L u A G, Y A G）

300mmLまでの長尺化が可能となる場合、高エネルギー物理用途にも応用することができるため、これらの市場においても一定のシェア獲得が期待できる。32年度までにCERN・Inteliumプロジェクトへの試作検出器10個程度向けの販売が1000万円程度見込め、正式採用された場合には当該検出器が1000～10000個程度必要となることから33年度以降に3～5年程度かけて分納することが予想され総計10～100億円程度の売り上げが見込む。

環境放射線計測分野（Y A P）

ガンマカメラを製造販売する浜松ホトニクス社からの販売価格に関する要求として、2000円/ccを求められている。現在4000円/ccの結晶コストをユーザー希望価格以下に低減できる見込みであり、低価格帯のNaIシンチレータの市場を一定量奪うことが予想される。EFG法による結晶作製では5x50x300L mm結晶（体積75cc）のサイズで量産可能である。板状結晶から製品結晶ピクセルへの加工の後、出荷する計画である。また、YAPは、EDX等の組成分析装置用の結晶として用いられており、一定の市場を有する。YAPでは34年度時点で1億円程度の売り上げを想定している。