【研究論文】 【平成29～30年度 県単研究】

セラミックスシンチレータに関する研究開発

曽根 宏，氏家 博輝
材料開発・分析技術部

近年，シンチレータに用いることができる材料が数十年ぶりに開発され，医療用検査装置のポジトロン放射断層撮影装置に利用されることが期待されているが，材料を単結晶で作らざるを得ず，生産効率と生産コストが問題となっている。平成27年から，生産効率を大幅に向上させつつ生産コストを下げ，且つその材料をポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質の透光性セラミックスを作製することを目的として焼結に関する研究を行っている。平成28年までの研究で，パルス通電焼結法を用い，焼結温度等の検討を行ったところ，特定の温度域，加圧域，加熱時間域である程度の透光性が得られることが分かった。一方で焼結型から移行したと考えられる不純物の存在が明らかになり，実用化に関しては新たな課題が出た。本研究では新たな上記課題に加え，発光中心濃度の調整，焼結体中の微小欠陥の解消を課題とし，ポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質の透光性セラミックスを作製することを目的として検討した結果，焼結時，バリアの配置を最適化することで，不純物の進入を防止する方法を確立し，結晶中のイオン半径をコントロールすることで，発光しつつ直線透光性のある試料が試作できた。近い将来，新規シンチレータ材料の透光性セラミックスが実用化されることが期待される。

キーワード：焼結，シンチレータ

1 緒言

放射線検出器はポジトロン放射断層撮影装置，X線コンピュータ断層撮影等の核医学装置に多く使われており，次いで，放射線モニタリング等の自然放射線計測分野に使われている。近年では航空機搭乗時の手荷物検査機器等のセキュリティ機器への応用が成長分野になっている他，炭化水素系燃料，鉱物資源探査装置，工業製品，歴史的埋蔵物の非破壊検査装置等広範な分野で応用されている。放射線検出器は，放射線を可視光等の放射線よりも低エネルギーの光に変換するシンチレータとその光を電気信号に変換する受光素子とからなっており，放射線検出器の応用製品の性能は放射線検出器部分の性能に依存する。

シンチレータは広範な応用を持ち，材料分野で一定程度の安定した市場規模を有する。最初に工業化されたTl:NaIは1948年にHofstadter[1)]によって発明された。1937年のBGO（ゲルマニウム酸ビスマス）の発明以降，X線コンピュータ断層撮影装置やポジトロン放射断層撮影装置等の医療画像装置の開発や欧州原子核研究所のLarge Hadron ColliderのCompact Muon Solenoidにおける高精度カロリメータ用のシンチレータの仕様からPWO（タングステン酸鉛），GSO（ケイ酸ガドリニウム），LSO（ケイ酸ルテチウム）等の新しいシンチレータ材料が開発されてきた。その後，20年程度の停滞期を経て，2011年画期的なシンチレータ材料が鎌田らによって発明された[2)]。

その材料は$Ce:Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}$（以後Ce:GAGGと略す）単結晶で，高い化学的安定性を有し，発光量56,000photon／MeV，エネルギー分解能4.6から6.2%という優れたシンチレーション特性を示す上，発光波長が520nmという長波長発光のため，半導体受光素子との組み合わせに優れており，コンプトンカメラや食品放射線モニタ等に用いられ始めている。発明当初は蛍光寿命が90から170nsと他のCe系シンチレータに比して長いため，時間分解能が悪く放射線検出器はポジトロン放射断層撮影装置が応用の候補になることはなかったが，その後添加剤の工夫により，発光量を損ねることなく蛍光寿命を40ns未満にすることができ，同装置への応用が期待される材料となった。

Ce:GAGGはチョクラルスキー法を用いて単結晶として製造され，放射線量測定装置のガンマ線検出器に応用されている。しかし同法による製造は，Cz装置1台あたり年間で10Lしか製造できない上，貴金属製のルツボを熱負荷の大きい状態で使うことから数回の使用で改鋳することや，材料の融点で長時間保持するためのエ

ネルギー等で高コストである。ポジトロン放射断層撮影装置1台あたり，Ce:GAGGが25L必要とされており，Ce:GAGGのシンチレータとしての性能がポジトロン放射断層撮影装置に利用できるものであっても，工業製品として利用するには要求量を安定的に供給する必要がある。

そこで，Ce:GAGGをセラミックスにすることができれば，結晶成長速度に影響されることなく，焼結型や焼結炉の大きさに応じ，単結晶に比較して大量に，安価に供給することができると目論み，平成 27 年から Ce:GAGG の焼結条件を調べることとした。平成 27 年から平成 28 年まで行った研究[3)]で透光性があるCe:GAGGが得られたものの焼結型から移行したと考えられる不純物が透光性を阻害していること,焼結体に割れが生じることが明らかになった。また，同研究で発光中心の濃度が製法の違いから単結晶と異なることが分かった。本研究では新たな課題を解決し，Ce:GAGG の発光波長である 520nm に透光性があり，高エネルギーの光を 520nm の光に変換する特性を維持しているセラミックス，つまりポジトロン放射断層撮影装置に用いることができる品質のシンチレーターセラミックスの焼結条件を探索することを目的とした

2 実験方法

本実験はCe:GAGGの焼結方法を探索することが目的であるので，Ce:GAGGの合成，焼結，Ce:GAGGの透光率測定を行い，透光率を焼結品質の指標とした。

図1にパルス通電焼結装置の概略図を示す。パルス通電焼結法は機械的な加圧とパルス通電加熱とによって，被加工物の焼結・接合・合成を行う加工法で， 一般的な焼結に用いられる熱的および機械的エネルギーに加えて，パルス通電による電磁的エネルギーや被加工物の自己発熱および粒子間に発生する放電プラズマエネルギーなどを 複合的に焼結の駆動力としている点に大きな特徴があると言われている[4)]。

本研究では加圧と加熱が同時に行えること，焼結型が加熱するため，ヒーターの損耗がなく，炉体の痛みが少ない特徴を享受するために焼結にはパルス通電焼結法を用いた。Ce:GAGGは絶縁体で，直流パルスもミリ秒単位でのON,OFFなのでCe:GAGGが通電加熱することはなく，パルス通電焼結法で特徴と解説されている例がある自己発熱や粒子間に発生する放電プラズマエネルギー等理解が困難な現象の考慮が不要と考えられ，単純に温度，圧力のみをパラメーターとすることができることもパルス通電焼結法を用いた理由である。

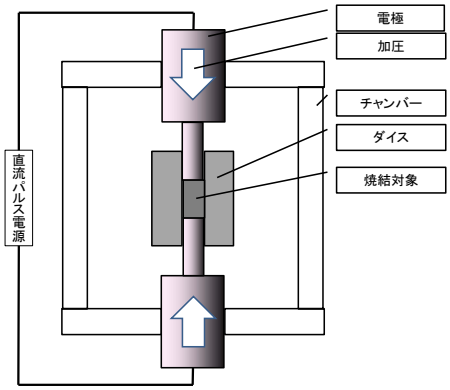

図１ パルス通電焼結装置概略図

2.1 Ce:GAGGの合成

酸化ガリウム，酸化ガドリニウム，酸化セリウム，酸化アルミニウム，条件によってはそれ以外の希土類をCe:GAGG化学量論比から外れない割合で均一に混合し，その混合体を電気炉内で加熱し，高温合成を行った。これら前駆体固相間の反応は固相内の原子またはイオンの拡散によって成されるため，一般に数百度から千数百度の高温を要する[5)]。本実験でも同様の温度帯で加熱した。電気炉はネムス製SS1700B4Sを用い，外部からのガス導入や置換をせず大気雰囲気で高温合成した。

2.2 焼結温度プロファイル

2.1で合成したCe:GAGGを東洋炭素製のISO-68素材，内径20mmのダイス，同素材の直径20mmのパンチを組み合わせ焼結型としたものにパッキングし，パルス通電焼結装置（住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40：図2）に装填した。焼結温度はパルス通電焼結装置の電流量で制御した。焼結温度，加圧力，焼結時間をそれぞれ独立に制御した。各条件で焼結後，焼結サンプルを板状に切断し両面を研磨し，焼結体の亀裂の有無を確認した。

図2 住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40

2.3 不純物バリア

Ce:GAGGを焼結型にパッキングする際，パンチと焼結対象の間に焼結型の主成分である炭素をブロックできるバリアを入れ，そのバリアの結晶構造を焼結前後で分析した

3 実験結果及び考察

3.1 Ce:GAGGの合成

図3に高温合成前後の試料のX線回折パターンを示す。合成後はガーネット構造単相になっており，Ceを単結晶と同等程度に置換できる量でCe:GAGGを合成することができたと考えられる。

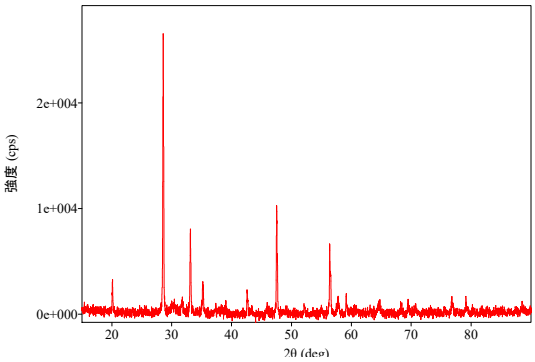

図3a 高温合成前 XRD パターン

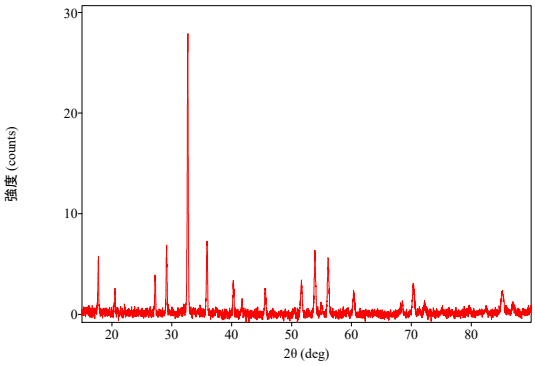

図3b 高温合成後 XRD パターン

3.2 焼結温度プロファイル

図4に焼結後の温度コントロールをしたものとしなかった焼結体の写真を示す。

割れのないCe:GAGセラミックスを焼結するための温度プロファイルを得ることができた。

図4 左：温度コントロールなし
右：温度コントロールあり

3.3 不純物バリア

図5にバリア材料の焼結対象側とパンチ側のXRDパターンを示す。焼結対象側はバリア材料のみが検出されたのに対し，パンチ側はグラファイトとバリア材料の炭化物が検出された。焼結対象側まで炭素が到達していないことから，バリア材料が焼結対象への炭素の侵入を防いでいることが分かった。

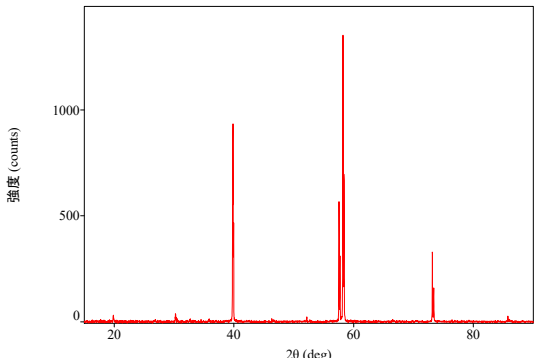

図5a 焼結対象側 XRD パターン

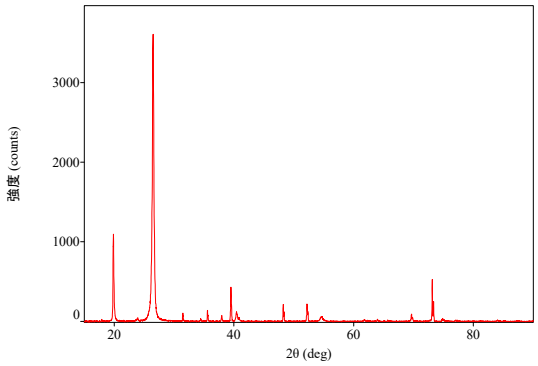

図5b 赤：パンチ側 XRD パターン

3.4 結晶中のイオン半径制御

図6に結晶中のセリウムの量を単結晶と同等で，セリウム置換サイトのイオン半径のコントロールをしたものとしなかった焼結体の写真を示す。

図7にイオン半径のコントロールをした試料の直線透光率を示す。520nm の直線透光率が 30%を超えており，単結晶の特性に接近していることが分かった。

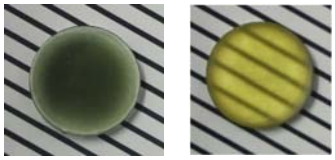

図6 左：イオン半径コントロールなし
右：イオン半径コントロールあり

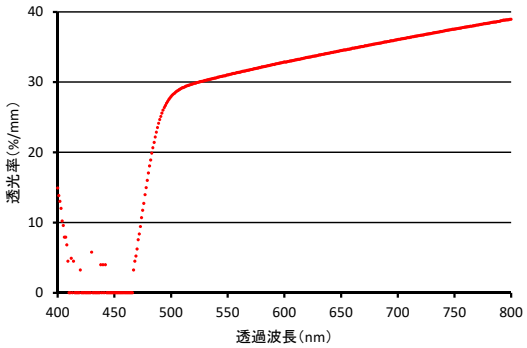

図7 イオン半径コントロール試料の直線透光率

4 結言

本研究により，以下のことが明らかになった。

(1) Ceを単結晶と同程度置換できる量でCe:GAGGを合成できることが分かった。
(2) 焼結後の温度をコントロールすることで亀裂のないCe:GAGGセラミックスが得られることが分かった。
(3) 焼結時バリア材料を用いることで焼結型由来の炭素のGAGGへの侵入を防止できることが分かった。
(4) セリウム置換サイトのイオン半径をコントロールすることで，セリウムの置換量を単結晶と同等としつつ直線透光性を得られることが分かった。

参考文献

1) R.Hofstadter,Phys. Rev. 74(1948) p.100
2) K. Kamada.et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 505104 (2011)
3) 曽根ら 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告 No14(2006) p.45
4) 鴇田正雄 第20回通電焼結研究会 講演要旨集 1.
5) (公社)日本セラミックス協会偏 セラミック工学ハンドブック第2版 116. 技報堂出版