

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：31303

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H05076

研究課題名（和文）狭ピッチピクセル集合体構造を持ったSPECT用高感度ガンマ線検出器の開発

研究課題名（英文）Development of narrow-pitch TlBr gamma-ray detectors for SPECT

研究代表者

小野寺 敏幸 (Onodera, Toshiyuki)

東北工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10620916

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,000,000円

研究成果の概要（和文）：TlBr半導体結晶を用いた高解像度の単一光子断層撮影装置（SPECT）を実現するために必要な要素技術の研究を行った。

微細電極の形成に有望な新たな方法としてネガ型、ポジ型、リフトオフ型レジストを用いたフォトリソグラフィによるTlBrへの電極形成プロセスを実施した。アルミナおよび石英を基板材料中にTlBr結晶を育成させた。その結果、アルミナ基板および石英基板中に直径3mm、直径1mm×5の独立したTlBr単結晶を育成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SPECTに搭載されるガンマ線センサーとしてTlBr半導体は、他の半導体を大きく凌ぐ優れた特長を持っているため、実現できれば従来の診断機器よりも高解像度化や低被曝化などの恩恵が期待出来るが、未だに実用化は果たしていない。本研究は、TlBr検出器のSPECTへの実用化を加速させるため装置開発に有益な新たな技術を従来の常識にとらわれることなく多角的な方面から検討を進めた。得られた知見が今後の研究開発に活かされることにより、多くの国民が享受できる先進医療の促進が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, gamma-ray detector fabrication techniques have been developed for realizing a high resolution single photon emission tomography (SPECT) using a thallium bromide (TlBr) semiconductor crystal.

Photolithography techniques has been studied using negative, positive and liftoff type resist and electrode formation process using liftoff type resist was most promising for fine pitch electrode formation on TlBr crystals. TlBr crystals were grown inside substrates made from aluminum oxide and quartz. 3 mm diameters and 1 mm diameters for fifth single TlBr crystals were successfully grown in the substrates.

研究分野：ガンマ線検出器

キーワード：TlBr 化合物半導体 ガンマ線検出器

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

体内に投与した放射性核種から放出されるガンマ線の検出により脳疾患、心疾患の早期発見を果たす単一光子断層撮影装置（SPECT）は、最先端医療を支える基盤技術である。近年、半導体検出器を搭載したSPECTの導入が進み、シンチレーション検出器を用いた従来型と比較して高機能診断が可能となってきたが、半導体材料自身が持つ物性的限界のため、高解像度化と低価格化は困難である。本研究で用いる半導体である臭化タリウム（TlBr）は、ガンマ線に対するエネルギー分解能が高く、SPECT診断に使用するガンマ線に対する検出感度が既存半導体と比較して2倍以上高いことが分かっている。よって、SPECTにTlBr検出器を応用することで高感度化と低被曝化が達成可能であり、核医療技術のさらなる発展と普及が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、TlBr検出器をSPECTに応用する際に要求される高解像度化と診断領域の拡大に有益な技術として微細電極構造化および狭ピッチでアレイ化を可能とする関連技術の検討を目的とした。

3. 研究の方法

（1）微細電極構造化に有益なフォトリソグラフィを用いた電極形成法の検討

過去のTlBr検出器の検討では、SPECTのような微細電極かつアレイ状の検出器構造を要求する応用を検討してこなかったため、TlBr結晶への電極形成は金属マスクを使用した真空蒸着法に限られてきた。本研究では、一般的な半導体素子の製作工程では主流であるがTlBr検出器に対しては初めての試みとなるフォトリソグラフィを用いた一連の電極形成工程の検討を進め、TlBrに対して適切な諸条件を実験的に見出した。本検討で使用した試料は、TlBr粉末原料を帯域精製法により精製した後、TMZ法により育成したTlBr結晶から切り出した。切り出し後、電極形成面を研磨した。TlBr試料のサイズは、約5mm x 5mm x 0.4mmであった。本研究では、レジストのタイプによるTlBr検出器の特性への影響および剥離性を広範囲に評価するため、ネガ型、ポジ型およびリフトオフ型のレジストを選定した。本研究で使用したレジストは、OMR100（ネガ型、東京応化工業）、S1818G（ポジ型、ダウケミカル）、NPR9730（ポジ型リフトオフ、ナガセケムテックス）である。図1は、本検討における各レジストの実験工程である。ネガ型の現像、リンス、剥離には同社の専用溶液を使用した。ポジ型の現像液は、CD-26（ダウケミカル）を共用した。S1818Gのリンス、剥離にはIPA、アセトンを使用した。NPR9730のリンス、剥離には、純水、NMPを使用した。マスクには現像後の開口部が約3mmφとなるSUS製治具を使用した。検討した諸条件は、塗工条件、露光条件、現像時間、リンス時間、剥離条件である。各レジストを現像した後、金を全面に真空蒸着し不要部のレジストを剥離し電極とした。また、従来型のSUS製マスクを使用した試料も同時に金蒸着した。各種、各条件における電極形成法の評価は、TlBr検出器の電気的特性および放射線応答特性により判断した。

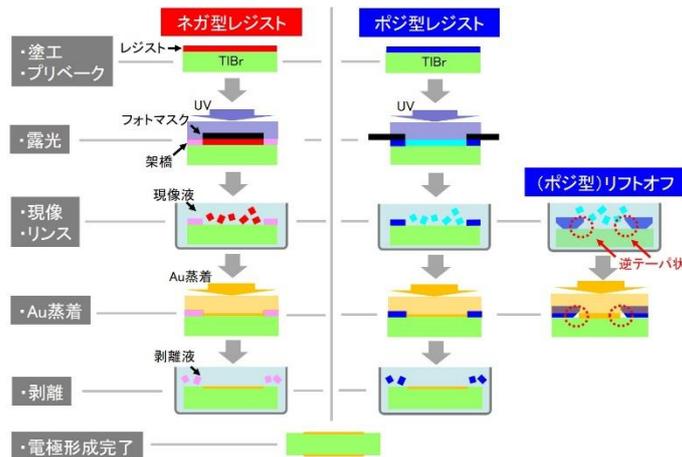


図1. フォトリソの実験工程

（2）狭ピッチピクセル集合体構造を実現する絶縁基板内へのTlBr結晶の柱状育成の検討

図2に示すように、同一のTlBr結晶上に形成したピクセル電極により画素を構成するのではなく、基板内に個々の画素となるTlBr結晶を独立に配置することで基板が強固な筐体となり軟弱なTlBr結晶の性質を補うことができるだけでなく、画素間のチャージシェアによる取得像の低画質化を防ぐことができると考えられる。本研究では、アルミナや石英を材質とする絶縁基板内にTlBr結晶を独立に成長させるため、本研究ではブリッジマン炉および雰囲気置換型電気炉を用いた2種類の育成法を検討した。絶縁性基板内に育成したTlBr結晶は、ダイヤモンドワイヤースを用いて厚さ1mm程度に切り出し、切断面を研磨した後、電極を形成し評価用の検出器とした。また、X線回折およびEBSDを用いて成長軸に沿った成長面の結晶性を評価した。

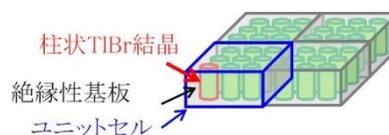


図2. 絶縁性基板中に独立配列させたTlBr検出器の概略図

①ブリッジマン炉を用いたTlBr結晶の絶縁基板中への育成

図3は、ブリッジマン炉を用いたアルミナ基板内へのTlBr結晶の育成方法の概略である。基板には王水を用いて洗浄した内径4mm、外径6mm、直胴部100mmのアルミナ製の空洞管を用いた。石英管にアルミナ管を挿入し、TlBr原料(公称純度99.999%)とともに真空封入した。アルミナはTlBrと比較して密度が低いため、TlBrを熔融させた際に融液中で浮遊しないよう石英管の上部に窪みをもたせた。石英管をブリッジマン炉に設置し、5mm/hの速度で降下させアルミナ管内にTlBr結晶を育成させた。また、アルミナ管の代わりに内径1mm x 10mmの5本の空洞を持つ石英材を用いて同様の実験を行い、石英基板内への柱状TlBr結晶の育成を試みた。

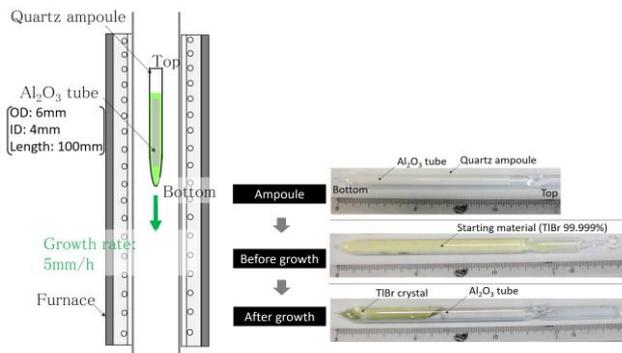


図3. ブリッジマン炉を用いたアルミナ管状基板中へのTlBr結晶の育成方法

②雰囲気置換型電気炉を用いたTlBr結晶の絶縁基板中への育成

図4は、アルミナ基板とカーボンステージを用いたTlBr結晶の育成に用いた炉内雰囲気が置換可能な電気炉である。実験では、凸型の断熱材の上にTlBr原料を入れた基板とステージを設置した後、上部に設置されている電気炉へ挿入した。図5は、育成に用いた(a)アルミナ基板および(b)カーボンステージの例である。アルミナ基板にはTlBr結晶を独立に育成できるように直径1mmの孔がある。アルミナ基板とカーボンステージを組み合わせた後、パラジウム線を用いて両者を固定しTlBr原料を基板内に入れた。炉内をロータリーポンプを用いて真空廃棄した後、窒素を用いてフラッシングした。なお、原料の熔融および結晶育成時はアルゴンを約1気圧導入した。炉内を約500℃まで昇温しTlBrを熔融させた後、設定温度を-20℃~-100℃/hの範囲内で降下させた。炉内は電気炉中央部から下部にかけて生じているわずかな温度勾配を利用し、冷却とともにカーボンステージ側から上部にかけてのTlBr結晶の育成を試みた。

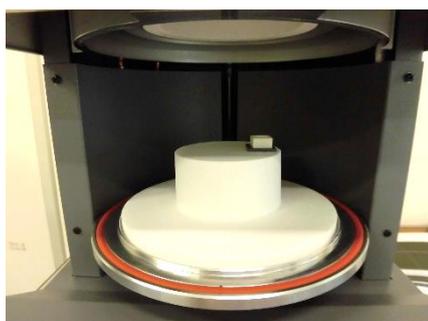


図4. TlBr結晶の育成に用いた雰囲気置換型電気炉の内部

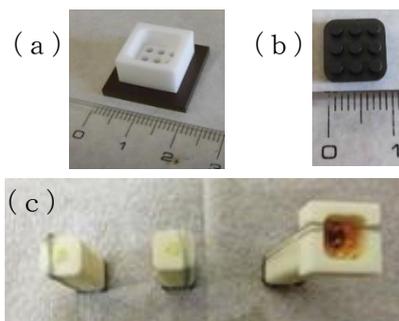


図5. TlBr結晶の育成に用いたアルミナ基板、カーボン製ステージおよび組合せ

4. 研究成果

(1) 微細電極構造化に有益なフォトリソグラフィを用いた電極形成法の検討

TlBr結晶に対するネガ型レジスト、ポジ型レジスト、リフトオフ(ポジ型)レジストの検討結果について順を追って述べる。なお、いずれの検討においても研磨後にアセトンで超音波洗浄したTlBr結晶を試料とした。

ネガ型レジストでは、スピナーの回転数を1000rpm(10s)、3000rpm(10s)として試料にレジストを塗工した後、90℃に加熱したホットプレートを用いて20分間プリベークした。試料に直径3mmのSUS板を乗せ、水銀ランプを用いて6秒間露光した。現像、リンスした後、金を真空蒸着した後、120℃に加熱したレジスト剥離液(502A、東京応化工業)に試料を浸漬させて余分な金をレジストとともに除去した。図6は、剥離後の試料の外観である。現像までは良好なレジストの開口部が形成されたが、電極周辺のレジストがTlBr上の金電極とともに剥離されやすかったことが分かった。蒸着では金とTlBrの密着性が低い一方、レジスト膜がTlBr上に強固に形成されたためであると考えられる。レジストの剥離後もTlBr上に金電極が残存した試料の電流電圧特性を評価したが、線形を示す正常時とは異なる



図6. ネガ型レジストを用いたTlBrへの電極形成の結果

り、急激な漏れ電流の上昇や不安定な挙動を示すなど T l B r と電極界面の接触不良が疑われる結果となった。

ポジ型レジストでは、スピンの条件を 1 0 0 0 r p m (1 0 s)、4 2 0 0 r p m (1 0 s) として塗工し、プリベークは 8 0 ° C で 5 分間行った。水銀ランプによる露光には直径 3 m m の開口部を持つ S U S 製のリングを使用し、露光時間は 1 8 0 s とした。図 7 は、現像後の試料に金電極を形成しレジストを剥離した試料の外観である。図が示すようにネガ型レジストの結果とは異なり、T l B r 結晶上の金電極の剥離が少ないことが分かった。しかしながら、蒸着した金がレジストの端面も含めた全体に分布しているため、剥離液に使用しているアセトンに接するレジストの表面積が極めて低く、剥離に 1 時間以上要するだけでなく、長時間の浸漬による T l B r 結晶上の金電極のわずかな剥離も観察された。図 8 は、直径 3 m m の開口部を持つ S U S 製のマスクを使用して金を真空蒸着して作成した T l B r 検出器とポジ型レジストを用いた一連の電極形成法で作成した T l B r 検出器の電流電圧特性である。図が示すように、従来型の T l B r 検出器は、極性に関わらず線形特性が得られたが、ポジ型レジストを用いて製作した T l B r 検出器は、電界の上昇とともに漏れ電流の上昇が激しいことが分かる。

リフトオフレジストの塗工では、レジストの塗工性を改善させるため、レジストを滴下する前に H M D S を T l B r 結晶表面にスピンコート (5 0 0 r p m、5 s、1 0 0 0 r p m、3 0 s) し疎水性化させた。その後、ホットプレートを用いて 1 0 0 ° C で 2 分間プリベークした。レジストは T l B r 結晶にシリンジを用いて滴下させ、スピンの条件を 5 0 0 r p m (5 s)、3 0 0 0 r p m (3 0 s) の条件で塗工した。1 0 0 ° C で 5 分間プリベークした後、直径 3 m m の開口部を持つマスクを用いて 1 8 0 s 間露光させた。現像、リンスした後、試料の全面に金を真空蒸着し、試料を 7 0 ° C に加熱した N M P に浸漬させてレジストを剥離した。図 9 は、レジスト剥離後の T l B r 結晶の外観と現像後の T l B r 表面の実体顕微鏡像である。リフトオフでは図 7 と同様に金電極の剥離もなく円形電極が明瞭に得られていることが分かる。また、現像後の画像では、露光領域の境界箇所ではマスクの輪郭に沿ってレジストの色がわずかに薄い領域が確認できた。この領域はリフトオフの特徴である露光方向に対して逆テーパ状にレジストが抉れた状態になっていると推測できる。図 1 0 および 1 1 は、リフトオフレジストで製作した T l B r 検出器の抵抗率と $\mu \tau$ 積の分布である。いずれも従来型の S U S マスクを使用して電極形成した T l B r 検出器と同等の特性が得られているため、本プロセスはバルクの特性を劣化させることなく良好な電極界面が形成していることが分かる。図 1 2 および 1 3 は、製作した T l B r 検出器に $^{109}C d$ からの X 線を照射し得られたエネルギースペクトルである。図が示すように、リフトオフレジストで製作した T l B r 検出器は、漏れ電流による顕著なエネルギー分解能の劣化もなく、従来の電極形成法で製作した T l B r 検出器と同等



図 7. ポジ型レジストを用いた T l B r への電極形成の結果

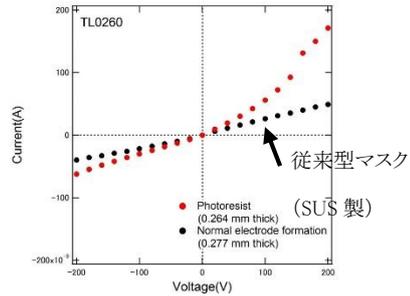


図 8. ポジ型レジストを用いて電極形成した T l B r 検出器の電流電圧特性 (従来型の電極形成法との比較)

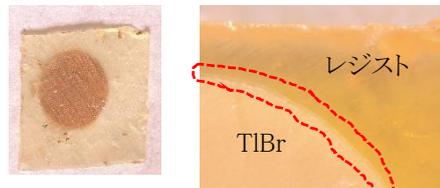


図 9. リフトオフレジスト (ポジ型) で製作した T l B r 検出器の外観およびレジスト端面の実体顕微鏡像

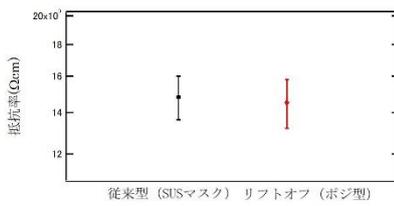


図 10. リフトオフレジスト (ポジ型) で製作した T l B r 検出器の抵抗率の分布 (従来型の電極形成法との比較)

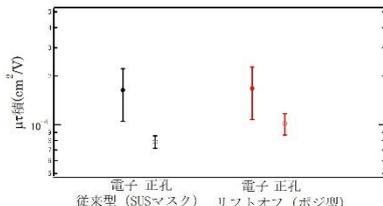


図 11. リフトオフレジスト (ポジ型) で製作した T l B r 検出器の $\mu \tau$ 積の分布 (従来型の電極形成法との比較)

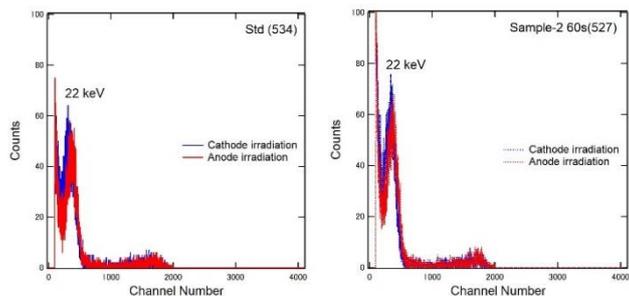


図 12. ポジ型レジストで製作した T l B r 検出器から得られたエネルギースペクトル (従来型の電極形成法との比較)

はバルクの特性を劣化させることなく良好な電極界面が形成していることが分かる。図 1 2 および 1 3 は、製作した T l B r 検出器に $^{109}C d$ からの X 線を照射し得られたエネルギースペクトルである。図が示すように、リフトオフレジストで製作した T l B r 検出器は、漏れ電流による顕著なエネルギー分解能の劣化もなく、従来の電極形成法で製作した T l B r 検出器と同等

のエネルギー分解能を示した。以上の結果は、NMPによりレジストの端面から容易に剥離が生じたため、最小限の時間で剥離されたためTlBr結晶内部の劣化が抑えられただけでなく、清浄な結晶界面を露出させることができたためであると推測できる。

(2) 狭ピッチピクセル集合体構造を実現する絶縁基板内へのTlBr結晶の柱状育成の検討

①ブリッジマン炉を用いたTlBr結晶の絶縁基板中への育成

図13(a)は、アルミナ製の空洞管内に育成したTlBr結晶および成長方向に対して厚さ約1mm間隔で切り出したTlBr結晶の外観である。また、同図(b)は、直径1mmの5つの石英製空洞管を用いて育成したTlBr結晶の断面である。

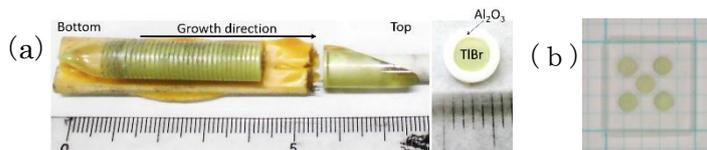


図13. (a)アルミナおよび(b)石英を基板として育成したTlBr結晶

の石英製空洞管を用いて育成したTlBr結晶の断面である。いずれの図からもアルミナ、石英を筐体として内部にTlBr結晶が隙間なく育成されていることが分かる。図14は、図13(a)に示すアルミナ基板内に育成したTlBr結晶の成長方向の結晶性を示す電子後方散乱回折(EBSD)像である。観察試料には2000番の研磨紙で処理した表面を用いた。この結果から、基板内のTlBr結晶は、ほぼ均一に配向しており、空洞状の素材が挿入された成長環境においても柱状成長させたTlBrは、全体に亘り単結晶であることが分かる。図15は、アルミナ基板内のTlBr結晶に金電極を形成し製作したガンマ線検出器にSPEC Tで使用されるガンマ線のエネルギーに近い ^{57}Co からのガンマ線(122keV)を照射して得られたガンマ線エネルギースペクトルである。図が示すように、製作したTlBr検出器は、電界の極性を問わずガンマ線に対して明確な応答を示したが、122keVの光電ピークが得られず、通常の溶液成長で育成したTlBr結晶から製作した従来型のTlBr検出器と比較すると明らかに $\mu\tau$ 積が減少していることが分かる。

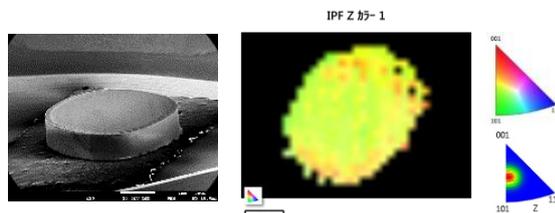


図14. アルミナ基板内に育成したTlBr結晶のSEM像およびEBSD像

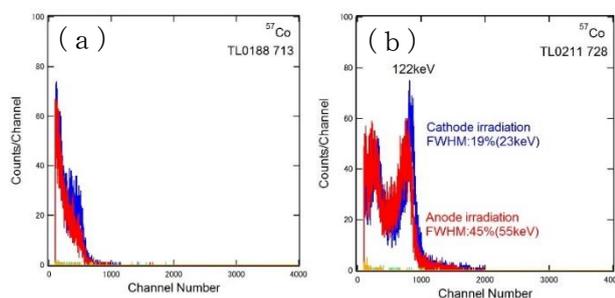


図15. (a)アルミナ基板を筐体とするTlBr検出器のガンマ線スペクトル(b)従来型のTlBr検出器との比較)

②雰囲気置換型電気炉を用いたTlBr結晶の絶縁基板中への育成

アルミナおよび石英からなる管状基板にTlBr原料を入れ、雰囲気置換型電気炉を用いてTlBr結晶を育成した結果、図16のようにTlBr結晶の中央に沿った気泡の残存が生じることが分かった。同図に示すX線回折パターンで示すように育成したTlBr結晶は、気泡の影響を強く受け全体に亘り単結晶が得られにくいといえる。炉内の上下方向にはわずかな温度勾配が生じているが、管壁からの冷却効果が無視できないため内壁面からの結晶化が多結晶化の原因と考えられる。この影響は、アルミナを用いた際にも同様に観察された。管壁の断熱を高めることで垂直方向の成長を促すよう試みたが顕著な改善は見られなかった。

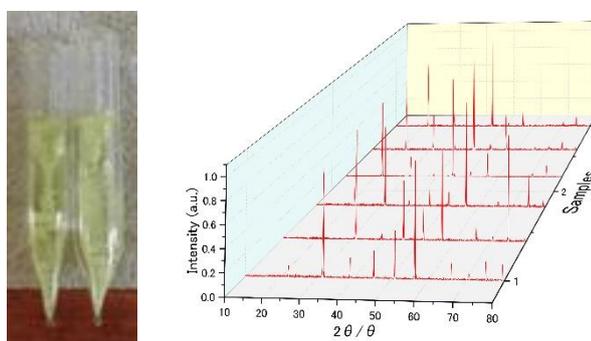


図16. 雰囲気置換型電気炉を用いて石英製管状基板中に育成したTlBr結晶の外観およびX線回折パターン

(3) 総括

TlBr検出器のアレイ化に必要な結晶育成からデバイス化に関連する要素技術の開発を進めた結果、基板内にTlBrの単結晶が育成可能であることを見出し、電極のさらなる微細化にも期待が高まった。今後は、本研究で得られた知見を活かし、従来の溶液成長と並行して開発を進めることでTlBr検出器の強みを活かしたさらに高精細なイメージング応用技術の発展につながると思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Onodera Toshiyuki, Baba Koei, Hitomi Keitaro	4. 巻 2018
2. 論文標題 Evaluation of Antimony Tri-iodide Crystals for Radiation Detectors	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Science and Technology of Nuclear Installations	6. 最初と最後の頁 1~7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1155/2018/1532742	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 T. Onodera, K. Hitomi, T. Shoji
2. 発表標題 Growth of TlBr semiconductor crystals in ceramic substrates for gamma-ray detector fabrication
3. 学会等名 Sixth international conference on radiation and applications in various fields of research (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野寺敏幸、人見啓太郎
2. 発表標題 TlBrガンマ線検出器の移動度と寿命時間
3. 学会等名 秋季第79回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Onodera, K. Hitomi, T. Shoji
2. 発表標題 Experimental results from purification of TlBr semiconductor crystals by the filter method for Use as gamma-ray detectors
3. 学会等名 CSI 2017 Pisa 40th Colloquium Spectroscopicum Internationale (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小野寺敏幸、人見啓太郎、庄司忠良
2. 発表標題 狭ピッチTlBrガンマ線検出器の初期検討
3. 学会等名 秋季第78回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Onodera and K. Hitomi
2. 発表標題 Photoresist on thallium bromide crystals for gamma-ray detector fabrication
3. 学会等名 Seventh international conference on radiation and applications in various fields of research (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野寺敏幸、人見啓太郎
2. 発表標題 フォトリソグラフィを用いたTlBr検出器の電極形成
3. 学会等名 秋季第80回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	人見 啓太郎 (Hitomi Keitaro)		