

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：31303

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H03629

研究課題名（和文）半導体SPECTの急速的普及を果たすTlBrガンマ線イメージングアレイの開発

研究課題名（英文）Development of TlBr gamma-ray imaging array for the growth in semiconductor 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） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：ガンマ線検出器に用いるプレート状TlBr結晶としてプレス成型技術の検討を進めた。プレス成型は、結晶性の低下が懸念されたが、一部の領域（面内および深さ方向）には配向性が高いTlBr結晶が含まれることが分かった。約2mmの厚さを持つTlBr結晶を用いて製作したピクセル型ガンマ線検出器は、ガンマ線に対して明確な応答を示した。光電ピークは得られなかったが、エネルギー弁別を要求しないX線イメージング検出器等への応用は期待できる。また、本検討で完全に解決できなかったプレス時に生じるTlBr結晶とパンチプレートとの固着を克服することで大面積を要求するガンマカメラ用TlBr結晶の製造方法として期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TlBrは、ガンマ線のエネルギー弁別に優れる半導体の特長と高原子番号、高密度に由来する高い検出感度を併せ持つ新規の半導体材料である。本研究は、半導体材料として稀となるTlBrの可塑性の注目した新たな結晶製造技術の開発であった。本研究で試作したTlBr結晶は、ガンマ線検出器として十分な品質に及ばなかったが、X線イメージング等の応用など新たな展開先も見出すことができた。本研究で明らかとしたTlBrの品質を低下させる要因の解決を集中的に実行することでTlBrの特長を引き出し、当初の目標と設定した先端医療分野への応用に繋がると考えられる。

研究成果の概要（英文）： Press mold techniques has been studied for obtaining plate shape TlBr crystals used in gamma-ray detectors. The molded TlBr crystals consists of oriented domains and polycrystals. TlBr pixelated gamma-ray detectors with 1 mm x 1mm anodes were fabricated from molded TlBr crystals with 2 mm thick. Although the pixelated detectors exhibited no photoelectric peaks, the detectors obviously responded for irradiation of 662-keV gamma-rays from a Cs-137 source. These results mean that radiation detectors fabricated from molded TlBr crystals may useful for application of X-ray imaging detectors. Further works is necessary for development of techniques for preventing TlBr crystals sticking on punch plates after the mold process.

研究分野：ガンマ線検出器

キーワード：TlBr SPECT 核医学 ガンマ線検出器

1. 研究開始当初の背景

アルツハイマー型認知症や心疾患の早期発見と予防にとって単一光子断層撮影 (SPECT) を用いた生体機能は高齢者人口の増大に直面する日本にとって欠かせない先端医療技術である。最新の SPECT として半導体テルル化カドミウム亜鉛 (CdZnTe) を検出器とする装置が登場し、高解像度化と多核種同時投与が可能となったが、CdZnTe の半導体育成コストが高いため採用可能な医療機関は一部に限られている。本研究で採用する新規半導体である臭化タリウム (TlBr) は、物性的特長から CdZnTe では乗り越えられない圧倒的なガンマ線検出感度と高解像度化が実現可能であり、CdZnTe 比で半分以下のコストで育成可能である。

2. 研究の目的

本応募では、高温高压成形技術を導入してプレート状の TlBr 結晶を実現することで診断薬核種のエネルギー弁別に必要な検出器性能と更なる低コスト化を両立する SPECT に特化した TlBr ガンマ線検出器を実現することで将来に亘る日本の最先端医療技術の普及に役割を果たす。

3. 研究の方法

プレート状 TlBr 結晶を製作するため、図 1 に示す雰囲気制御可能なホットプレス装置 (三庄インダストリー社製) を導入した。本装置は、真空またはガス導入可能なチャンバを備え、最大加熱温度は 600 である。また、ハンドプレスによる加圧は、最大 50 kN まで可能であり、付属のデジタル圧力計により圧力を正確に設定可能な仕様であり。図 2 は、TlBr 結晶の成形に使用した金型および組み立て時の外観である。成型時に TlBr に接するパンチプレート (2 cm x 2 cm x 2 mm) は、試料との固着を防ぐための表面処理を施した ELMAX とした。その他の金型は、経済性と加熱温度を考慮し SUS316 とした。成形には TlBr 原料は、公称純度 99.99% の粉末原料または同粉末を帯域精製法により独自に精製しインゴット化した TlBr 結晶を使用した。2 枚のパンチプレートで TlBr 原料を挟み込み金型内に封入した後、図 1 が示すジルコニア製のロッドで挟み込んだ。チャンバ内をロータリーポンプを用いて 1 Pa 程度まで廃棄した後、Ar を約 1 atm. まで封入した。成形で得られた TlBr 結晶 (2 cm x 2 cm) をダイヤモンドワイヤソーを用いて 5 mm x 5 mm に切り出した後、結晶性評価およびデバイス評価した。結晶性評価では、X線回折、SEM および EBSD、デバイス評価はガンマ線応答特性等である。デバイス評価では、切り出した TlBr 結晶の両面を機械研磨により適切な厚さまで研磨し、両面に Au 電極を形成した。



図 1. ホットプレス装置の外観および内部構造

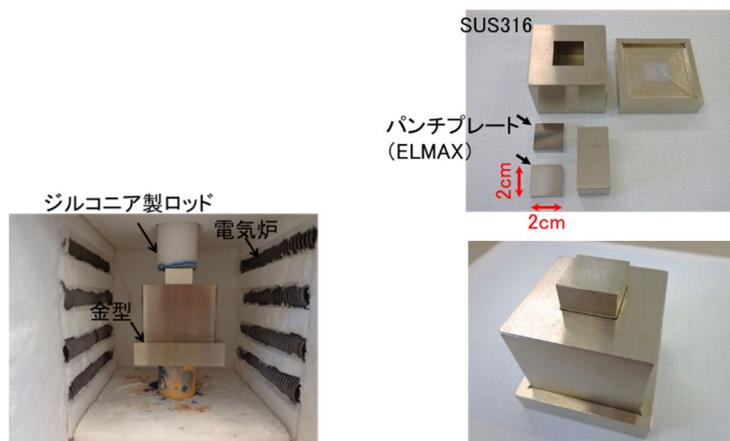


図 2. 試料作製に用いた金型

4. 研究成果

(1) 成形圧力と相対密度

TlBr の成型に必要な圧力を判断するため、TlBr 粉末 (約 6 g) をプレス成型し、TlBr 結晶が持つ密度に対するプレス圧力の関連性を実験的に見出した。図 3 は、TlBr 粉末のプレス成型により得られた TlBr 試料である。図が示すように、パンチプレートとの固着がなく均質な試料が得られることが分かった。図 4 は、プレス成型後の TlBr 結晶の体積および重量から算出した試料の密度に対するプレス圧力の関係である。TlBr の文献値だけでなく結晶成長させた TlBr との相対密度を算出した結果、ともに 50 kN ($1.25 \times 10^6 \text{ N/m}^2$) のプレス圧力時にプレス成型で得られる TlBr は、約 95% まで達成可能となることが分か

った。この結果より、以降の試料作製ではプレス圧力を50kNと設定した。

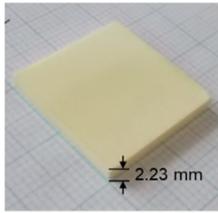


図3. TlBr粉末のプレス成型により得られたTlBr

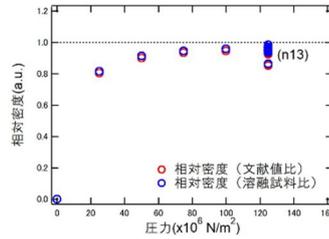


図4. TlBr結晶および文献値に対するプレス成型で得られるTlBrの相対密度およびプレス圧力

(2) TlBrの加熱プレス成型

(1)の予備実験で得られた知見をもとにデバイス化を目指したTlBr結晶の成型を試みた。試料は、粉末原料を石英管内で熔融後、冷却し直径12.3mmの円筒試料を得た後、厚さ6.67mmに切り出したTlBr結晶である(図6)。50kNまで加圧した状態で図5が示す昇温工程に従い試料を加熱、徐冷し、図6に示すTlBr結晶を製作した。目標厚さ2mmのTlBr原料に対して概ね想定通りの厚さ(2.18mm)が実現できた。図7が示すように試料を5mm×5mmに切り出した後、厚さ約1mmまで研磨しX線回折による結晶性を評価した。

図8は、成型前の円筒状TlBr結晶および成型後のTlBr結晶のX線回折パターンである。図が示すように、成型前は(100)に配向した単結晶であったが、成型により配向が崩れている。しかしながら、主面には(110)または(211)が現れる傾向があり、体心立方構造を示すTlBrの面内である(110)と面内密度が高い(111)が作用したためと考える。

図9は、プレス成型で得られたTlBr結晶を用いて製作したガンマ線検出器から得られた¹³⁷Csのガンマ線応答スペクトルである。TlBr結晶の厚さは約0.7mmであった。印加電圧の増加に伴いTlBr検出器からの波高値が増加しており、ドリフト距離の延伸が確認できた。しかしながら、662keVの光電ピークが得られていないため、TlBrの単結晶と比較してプレス成型により得られたTlBrの担体の輸送特性は、著しく低いといえる。輸送特性の低下は、試料の多結晶化だけでなく原料に含まれる不純物によると考え、新たなプレス用原料として独自に精製したTlBrを使用することとした。

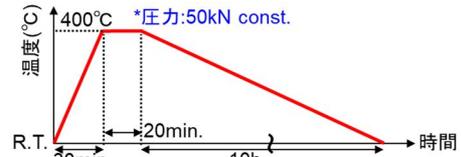


図5. TlBr粉末の成型におけるプレス成型条件

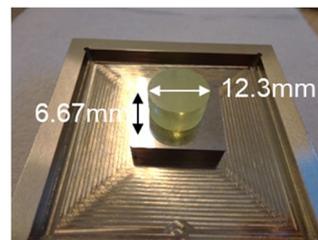


図6. プレス成型前のTlBr結晶

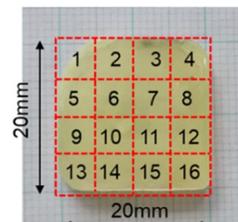


図7. TlBr粉末を用いて得られた試料

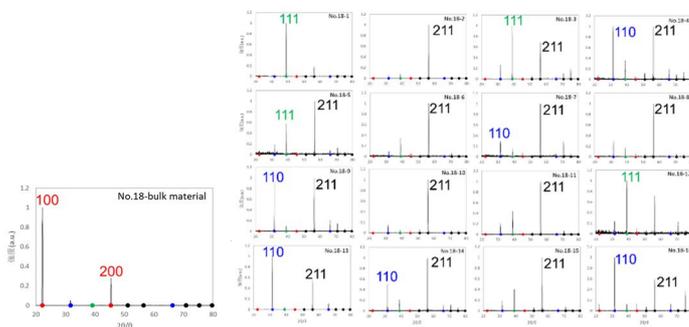


図8. 成型前後のTlBr結晶のX線回折パターン (左: 成型前、右: 成型後)

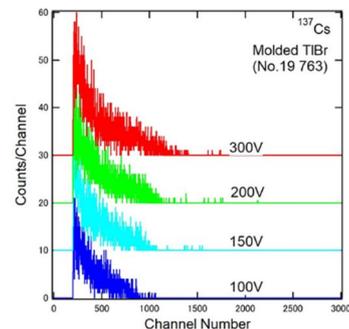


図9. プレス成型で得られたTlBr検出器から得られた¹³⁷Csガンマ線スペクトル

(3) 精製済み TlBr 原料を用いた TlBr 結晶の加熱プレス成型

TlBr 粉末を石英管に入れ臭化水素雰囲気中で封入した後、帯域精製法を用いて精製した。得られた試料の精製部を取り出し内径 15 mm の石英管に真空封入し溶融、自然冷却により固化させ円筒状の TlBr 結晶を得た。図 10 が示すようにインゴットを厚さ約 4.5 mm に切り出しプレス成型に使用する試料とした。

図 11 は、プレス成型した TlBr から製作したガンマ線検出器から得られた ^{137}Cs ガンマ線スペクトルである。TlBr 結晶の厚さは、約 0.6 mm であった。662 keV の光電ピークと Tl のエスケープピークの分離は達成できなかったが、(2) で得られた未精製の TlBr を原料として製作した TlBr 検出器と比較して明らかに電荷輸送特性が向上した。図 12 は、プリアンプから得られた出力波形である。立ち上がり時間から電子および正孔の移動度を算出した結果、単結晶の TlBr から得られる移動度と同等である一方、相互作用した位置により一つのイベントにも関わらず電子の移動度が複数存在することが示唆され、ドリフト方向対して横断する粒界または結晶性の差により生じていると考えた。

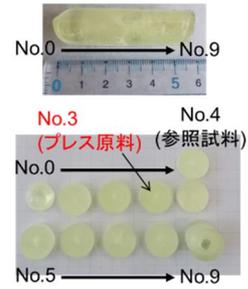


図 10 . 帯域精製法で精製した TlBr 原料

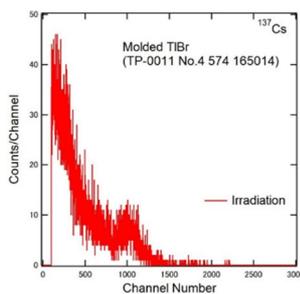


図 11 . プレス成型で得られた TlBr 検出器から得られた ^{137}Cs ガンマ線スペクトル

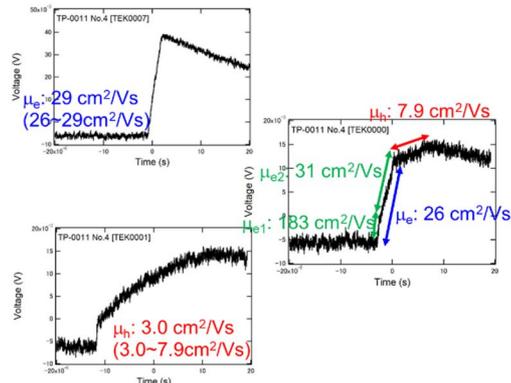


図 12 . プレス成型で得られた TlBr 検出器からのプリアンプ出力波形

(4) クラックの抑制による結晶性の改善

TlBr 結晶との固着防止として処理したパンチプレート表面の特殊加工は、繰り返しの使用により劣化することが分かった。その結果、プレス成型後の試料との固着により取り出し時に試料にクラックが発生していることが分かった。本検討では、50 kN で成型した後の圧力の減少およびプレス時の試料温度を可能な限り低下させることでパンチプレートの劣化を抑えることを目標とした。図 13 は、試料の加熱温度を 500、圧力を 50 kN として徐冷時の圧力を 50 kN 維持、25 kN または 0 kN に減少させて製作した TlBr の外観である。図が示すように圧力を開放することでクラックが大幅に減少することが分かる。クラックが最も少ない試料 (成型後 0 kN) の結晶性を評価するため、5 mm x 5 mm に切り出した試料の電子後方散乱回折 (EBSD) を測定した。その結果、図 14 が示すように得られた TlBr 結晶は、完全にランダムな方位ではなかったが複数のドメインが分布していることが分かった。

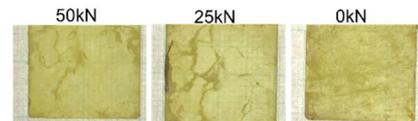


図 13 . プレス成型後の圧力と TlBr 結晶の外観

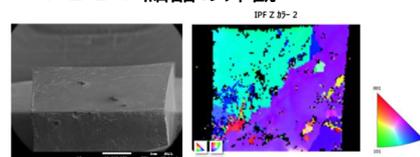


図 14 . クラックの発生を抑制した TlBr の EBSD

図 15 は、プレス成型時の試料温度を従来の 500 から 455 に低下させて得られた TlBr 結晶の深さ方向の結晶方位の分布である。5 mm x 5 mm に切り出した試料に対し研磨と X 線回折測定を繰り返し深さ方向の方位分布を評価した。図が示すように、概ね (100) (200) が主要な方位である一方、深さによっては回折強度が弱く、面内だけでなく深さ方向でも結晶性が不均一な領域が存在することが分かった。

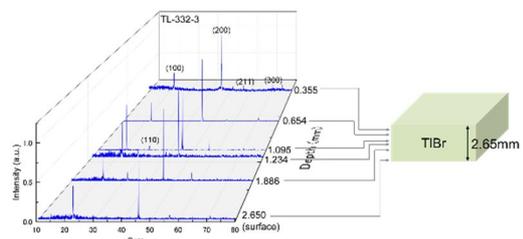


図 15 . プレス成型で得られた TlBr 結晶の深さ方向の X 線回折パターン

(5) プレス成型 TlBr 結晶を用いたピクセル型ガンマ線検出器の製作

プレス成型で得られる TlBr 結晶の SPECT への応用を評価するため、ピクセル型検出器を製作し、ガンマ線応答特性を評価した。図 16 は、ピクセル型 TlBr 検出器のピクセル電極(陽極)および陰極の構造である。プレス成型により厚さ約 3 mm の TlBr 結晶を製作した後、切断および両面研磨により 5 mm × 5 mm × 2 mm とした。その後、陽極側には 3 行 3 列からなる 1 mm × 1 mm のピクセル電極および幅 0.3 mm のガード電極、陰極側には 4.8 mm × 4.8 mm の電極を真空蒸着法により形成した。陰極は、導電性ペーストを用いて読み出し電極と接続した。ピクセル電極は、先端に導電ゴム(直径 0.5 mm × 1 mm)が付属されている 3 行 3 列のコンタクトプローブを接触させて読み出した。ガード電極の接続には直径 0.1 mm の Pd 線と導電性ペーストを使用した。図 17 が示すように、ピクセル型 TlBr 検出器をアルミニウム製容器の格納し ^{137}Cs からのガンマ線を陰極側から照射した。印加電圧は 400 V、波形成形時間は 30 μs とした。読み出しは、1 つずつのピクセル電極とし、他 8 つのピクセル電極は接地とした。図 18 は、ピクセル型 TlBr 検出器から得られた ^{137}Cs ガンマ線応答スペクトルである。1 つのピクセル電極は、コンタクトプローブと電極の接触不良が推測され動作しなかったが、他 8 ピクセルからはガンマ線の照射による出力が明確に得られた。本来、スモールピクセル効果により、ピクセル型検出器は、高エネルギー分解能を実現できるはずであったが、プレス成型により製作した TlBr 結晶では、電子の電荷輸送特性が低いいため、本実験では 662 keV に相当する光電ピークの取得には至らなかったといえる。

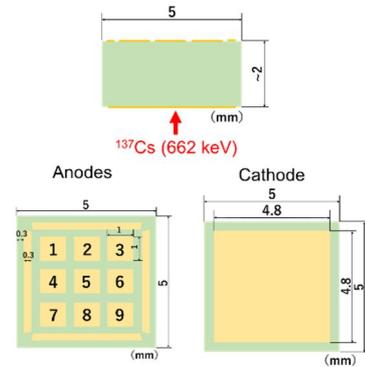


図 16.ピクセル型 TlBr 検出器の電極構造

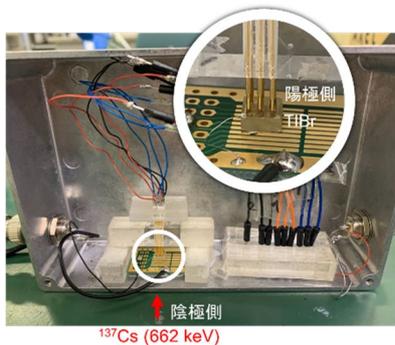


図 17.ピクセル型 TlBr 検出器の構造

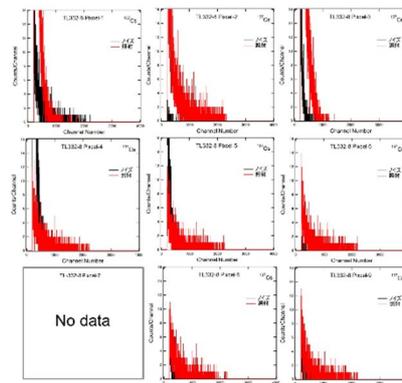


図 18.プレス成型で得られた TlBr 結晶を用いて製作したピクセル型 TlBr 検出器の ^{137}Cs ガンマ線応答スペクトル

(6) 総括

ガンマ線検出器に用いるプレート状 TlBr 結晶としてプレス成型技術の検討を進めた。プレス成型は、半導体結晶の製造に用いられる通常の結晶成長法とは異なるため、結晶性の低下が懸念されたが、一部の領域(面内および深さ方向)には配向性が高い TlBr 結晶が含まれることが分かった。結晶性が高い TlBr 結晶を用いてガンマ線検出器を製作したが、単結晶の TlBr 検出器から得られる特性には及ばなかった。ただし、2 mm 程度の厚さを持つ TlBr 検出器であってもガンマ線に対する明確な応答を示すことが明らかになったため、エネルギー弁別を要求しない X 線イメージング検出器等への応用は期待できる。また、本検討で完全に解決できなかったプレス時に生じる TlBr 結晶とパンチプレートとの固着を克服することで大面積を要求するガンマカメラ用 TlBr 結晶の製造方法として展開できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 T.Onodera and K.Hitomi
2. 発表標題 Press molded TlBr semiconductor crystals for flat panel gamma-ray imaging detectors
3. 学会等名 Ninth international conference on radiation in various fields of research (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野寺敏幸、人見啓太郎
2. 発表標題 プレス成型によるTlBr結晶の作製(2)
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野寺敏幸、人見啓太郎
2. 発表標題 プレス成型によるTlBr結晶の作製(3)
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畑林宇宙、及川眞輝、小野寺敏幸
2. 発表標題 ガンマ線イメージングプレートに用いるTlBr結晶のプレス成型
3. 学会等名 令和4年度東北地区若手研究者発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小野寺敏幸、人見啓太郎
2. 発表標題 プレス成型によるTlBr結晶の作製
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小野寺敏幸、人見啓太郎
2. 発表標題 プレス成型によるTlBr結晶の作製(4)
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T.Onodera and K.Hitomi
2. 発表標題 Thallium bromide crystals formed by the hot press mold technique for flat panel gamma-ray detectors
3. 学会等名 Tenth international conference on radiation in various fields of research (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T.Onodera and K.Hitomi
2. 発表標題 Crystal evaluation and gamma-ray detection performance of press mold thallium bromide semiconductors
3. 学会等名 Eleventh international conference on radiation in various fields of research (国際学会)
4. 発表年 2023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 分 担 者	人見 啓太郎 (Hitomi Keitaro) (60382660)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------