

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19066

研究課題名（和文）構造化シンチレータによる高エネルギー用高空間分解能・高感度画像検出器の開発

研究課題名（英文）Development of high-spatial-resolution and high-sensitivity X-ray detector using high-aspect-ratio structured scintillator

研究代表者

矢代 航（Yashiro, Wataru）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10401233

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：高エネルギーの硬X線による高空間分解能の高感度イメージングを実現するための、構造化シンチレータの開発につながる加工技術の探索を目的とした。研究分担者らが近年開発した非常に高感度かつ高速応答性を有するシンチレータであるGAGG（Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂）の高アスペクト比微細加工について、高アスペクト比マスクによるアルゴンイオンミリング、異方性ウェットエッチング、鋳型を利用したキャストリング、および超遠心充填法の4通りの方法について検討を行い、**超遠心充填法**が将来最も有望であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高エネルギーX線による高空間分解能・高感度X線イメージングにより、例えば、高度な医療診断、特殊環境下の非平衡現象の学術研究、オペランド観察による製品開発が飛躍的に加速されるなど、医学、材料科学、生物学から産業応用に至る様々な分野への波及効果が期待される。しかしながら、高アスペクト比構造化シンチレータという、既存の技術では作製が困難な光学デバイスが必須であり、本研究で行った様々な検討を通して、将来に向けた研究の道筋が明らかになった。特に、超遠心充填法という新しい技術の開発につながったことで、高エネルギーX線イメージングの実現に向けた別の新たな展望も拓けた。

研究成果の概要（英文）：We performed feasibility study on fabrication of high-aspect-ratio structured scintillator, which enables us to realize a high-sensitivity and high-spatial resolution X-ray imaging detector for high-energy hard X-rays. We used single crystalline Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (GAGG) scintillator with a short decay time and explored four microfabrication techniques (argon ion milling with high-aspect-ratio mask, wet etching, casting to high-melting-point mold, and ultra-centrifugal filling) and found the ultra-centrifugal filling technique is the most promising in the four techniques.

研究分野：X線光学

キーワード：X線 イメージング シンチレータ 高アスペクト比 微細加工 高エネルギー 高空間分解能 GAGG

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般に、硬X線イメージングに用いられる画像検出器の空間分解能は、感度とトレードオフの関係にある。例えば、図1に示すような、シンチレータ（X線照射に対して可視光などを発光する物質）とレンズを組み合わせたX線-光変換型の画像検出器は、X線を固体デバイスにより直接電気信号に変換する画像検出器に比べて、空間分解能が高くでき、かつ大視野撮像も安価に実現できるという利点があるが、空間分解能と感度はシンチレータの厚さによって主に決まる。すなわち、薄いシンチレータで高空間分解能化できる反面、X線がシンチレータを透過する際に光電吸収される確率が小さくなるため、低感度になる。硬X線のエネルギーが高くなれば、感度の低下はさらに顕著になる。そのため現状は、数10 keV以下の硬X線に対して、数10 μm （低感度にすれば数 μm ~10 μm ）程度の空間分解能の画像検出器が一般的に用いられている。

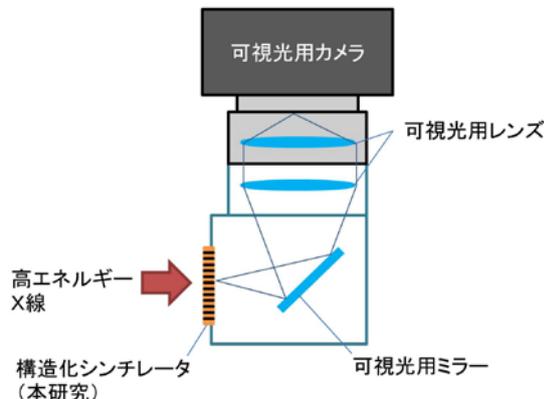


図1 シンチレータを利用したレンズカップリング型硬X線画像検出器。

2. 研究の目的

本研究では、高エネルギーの硬X線（以下、「X線」と呼ぶ）による1 μm より高い空間分解能の高感度イメージングを実現するための、構造化シンチレータの開発につながる加工技術の探索を目的とした。高エネルギー・高空間分解能・高感度化により、例えば、特殊環境下の非平衡現象の学術研究や、オペランド観察による製品開発が飛躍的に加速されるなど、材料科学、生物学、医学から産業応用に至る様々な分野への波及効果が期待される。

3. 研究の方法

本研究では、図2右のように、微細加工によって高アスペクト比化したシンチレータ（「構造化シンチレータ」）によって、感度を犠牲にすることなく、空間分解能を向上させることを目指した。高アスペクト比微細加工には、通常の半導体デバイスに用いられる微細加工技術とは異なる技術が必要であり、MEMS（Micro Electro Mechanical System）の分野では、シリコンの高アスペクト比微細加工技術が確立されているが、他のほとんどの材料ではノウハウが確立されておらず、本研究で目指すシンチレータの高アスペクト比化は、それ自身が挑戦的研究課題であった。また、高エネルギーX線によるイメージングについても、産業応用などで非常に需要が高いにも関わらず、空間分解能数 μm あるいはそれ以下を目指

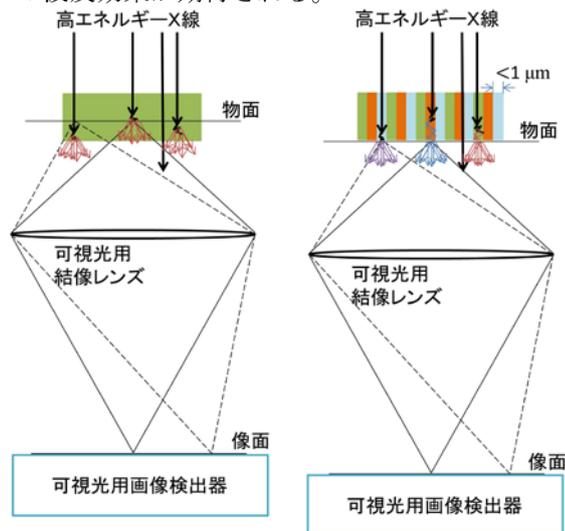


図2 (左) 通常のシンチレータによるシンチレーション光の発光と可視光用レンズによる結像。(右) 構造化シンチレータによる高空間分解能化の原理。

した高感度イメージングの研究はほとんど行われていなかった。本研究の研究代表者は、X線の位相を利用することにより、従来から用いられてきたX線の吸収を利用する方法に比べて感度を数桁向上させるイメージング技術の開発を過去10年以上にわたって行ってきた。本研究の構造化シンチレータは、じつは高エネルギーでX線の位相を利用したイメージングを実現する解を与えるものでもあり、近い将来は新しいスタンダードとして普及すると期待された。

本研究では主に、研究分担者らが近年開発した非常に高感度かつ高速応答性を有するシンチレータであるGAGG（ $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ）の高アスペクト比微細加工を目指した。

4. 研究成果

シンチレータの高アスペクト比化には、図3の三つの方法、すなわち、①高アスペクト比マスクによるアルゴンイオンミリング、②異方性ウェットエッチング、および③鋳型を利用したキャストによる方法を試みた。作製プロセス①は、高アスペクト比のマスクパターンによって、アルゴンイオンミリングを行うものである。まずはミリングレートの評価を行ったところ、毎時

1 μm という極めて低い値であることが分かった。②の方法は、GAGG のような単結晶シンチレータのみに適用可能な方法で、ウェットエッチングのレートが結晶面方位によって異なることを利用するものである。Si では異方性ウェットエッチングにより高アスペクト比構造の作製が可能であることがよく知られているが、他の材料についてはほとんど報告がなく、GAGG については全く例がない。本研究では、フォトリソグラフィによって GAGG 単

結晶表面にワゴンホイール状の微細パターンを作製し、様々な液体でウェットエッチングレートの異方性の評価を行ったが、有意な異方性は認められなかった。なお、GAGG 表面への微細加工パターンの作製については、Cr 表面コートが有効であることが明らかになった。③の方法は、鑄型に熔融 GAGG を流し込む方法であるが、高融点材料である GAGG に用いることができ、かつ GAGG との反応性が低いイリジウムなどの材料で鑄型を作製する必要がある。イリジウムはたいへん高価なため、本研究では予算の範囲内で高アスペクト比構造作製の道筋が立てられるか検討した。まず、鑄型については、シリコンでは不十分で、高融点材料が必要である。しかしながら、シリコン以外の材料では高アスペクト比微細加工を作製する技術がほとんど存在しない。本研究では SiC 基板で高アスペクト比構造を作製する方法を確立した。イリジウムについては、ALD (Atomic Layer Deposition) が可能であるという報告があるため、上記の鑄

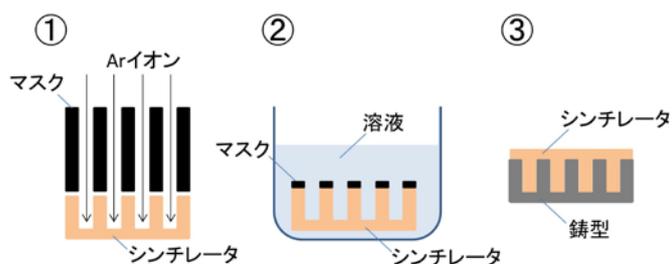


図 3 構造化シンチレータの作製方法の例。

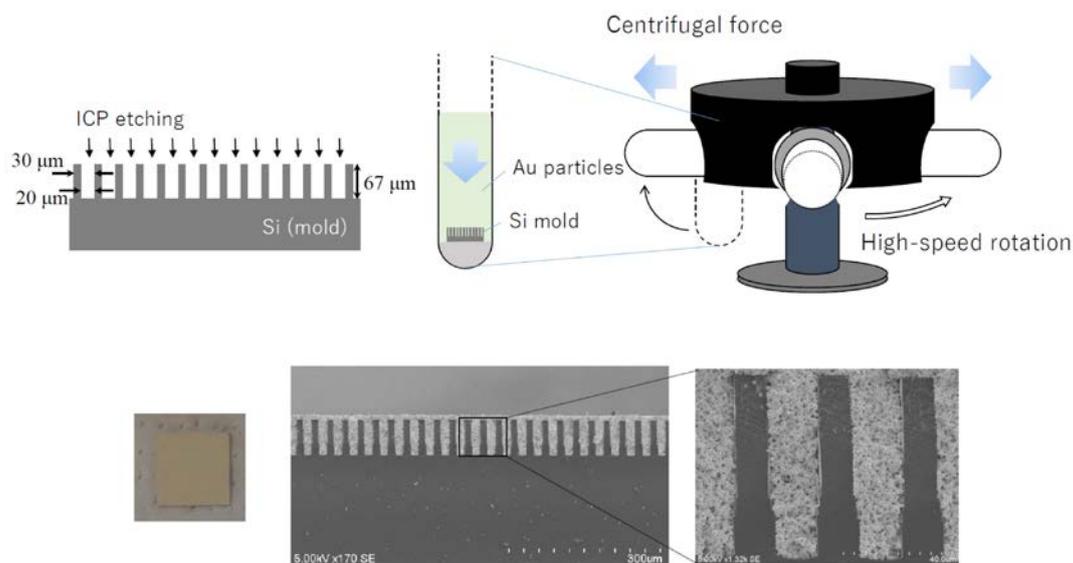


図 4 超遠心充填法の原理（上）と、超遠心充填法により作製された高アスペクト比構造の例 [3]。

型に対してイリジウムコーティングを行えば、鑄型として用いることができることになる。

上記①～③について、いずれも研究予算内で構造化シンチレータを作製することが困難であることが明らかになったため、さらに安価に高アスペクト比化を実現する方策として、超遠心分離機を用いて高アスペクト比鑄型に充填する方法について検討した[2,3]。図 4 は原理検証のため、マイクロメートル径の金の粒子を高アスペクト比の鑄型に充填した結果である。X線を用いた評価結果から、溝中に粒子がランダム充填されていることが明らかになった。この方法は、粉末状にしたシンチレータや酸化ガドリニウムをはじめ様々な材料に適用できることも明らかになった。X線の撮像に使用するためには、屈折率整合のためのバインディングをいかに行うかという課題が残っているが、本手法は本研究で試した方法の中でもっとも有効な方法として期待できることが分かった。

[1] K. Kamada, A. Yoshikawa et al., Crystal Growth & Design 11 (2011) 4484.
 [2] 特願 2018-087478.

[3] D. Hojo, C. Kamezawa, K. Hyodo, and W. Yashiro, "Fabrication of X-ray absorption grating using an ultracentrifuge machine", *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 (2019) 088003.

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 0件）

1. 著者名 W. Yashiro, C. Kamezawa, D. Noda, and K. Kajiwara	4. 巻 11
2. 論文標題 Millisecond-order X-ray phase tomography with a fringe-scanning method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Express	6. 最初と最後の頁 122501
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/APEX.11.122501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 9件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 矢代航
2. 発表標題 高度画像解析技術との融合によるX線イメージング技術のフロンティアの開拓
3. 学会等名 第17回SPring-8ユーザー協同体顕微ナノ材料科学研究会・第14回日本表面科学会放射光表面科学研究部会・第3回プローブ顕微鏡研究部会合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢代航
2. 発表標題 超圧縮センシングによるミリ秒X線トモグラフィ法の開発と将来展望
3. 学会等名 第5回放射光連携研究ワークショップ「先端計測とインフォマティクスによる可視化物質科学の発展」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Yashiro
2. 発表標題 Recent Advance and Future Potential in X-ray Phase-Contrast Imaging with Gratings
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢代航
2. 発表標題 X線イメージング
3. 学会等名 第2回SPring-8秋の学校（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢代航
2. 発表標題 可干渉性とイメージング
3. 学会等名 第10回日本放射光学会放射光基礎講習会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Yashiro
2. 発表標題 X-ray phase-contrast imaging with gratings future potentials for material sciences
3. 学会等名 International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications (THERMEC'2018)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢代航
2. 発表標題 放射光分析概要3 手法と事例紹介（X線イメージング）
3. 学会等名 ナノテクキャリアアップアライアンス第7回KEK放射光利用技術入門コース（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Yashiro
2. 発表標題 Recent advance and future potential in X-ray imaging with gratings
3. 学会等名 International Conference on X-ray optics and applications 2018 (XOPT ' 18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Yashiro, Chika Kamezawa, Daiji Noda, Ryosuke Ueda, Hiroyuki Kudo, Wolfgang Voegeli, and Kentaro Kajiwara
2. 発表標題 Millisecond-order X-ray phase tomography for biomaterials with a fringe-scanning method
3. 学会等名 International Symposium on Biomedical Applications of X-ray Phase Contrast Imaging (IMXP 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Wataru Yashiro, Kosuke Kato, Susumu Ikeda, Yasuo Wada, Yoshio Suzuki, and Akihisa Takeuchi
2. 発表標題 Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering Imaging using X-ray Grating Interferometry Toward Less Than 100 Nanometer Scale
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢代航、亀沢知夏、野田大二、梶原堅太郎
2. 発表標題 縞走査法による高空間分解能ミリ秒X線トモグラフィ
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢代航
2. 発表標題 量子ビームイメージング技術のフロンティア開拓
3. 学会等名 極限コヒーレント光科学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 波面制御素子の製造方法	発明者 矢代航、北條大介、 加藤秀実	権利者 東北大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-087478	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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	吉川 彰 (Yoshikawa Akira) (50292264)	東北大学・金属材料研究所・教授 (11301)	