

ナノワイヤ ZnO 光ガイド層を有する X 線イメージング用シンチレータの開発

Development of Scintillator for X-ray Imaging with Light-guiding Effect of Nano-wire ZnO

中西 梓^a, 篠崎 順一^a, 伊崎 昌伸^b, 小林 正和^b, 品川 勉^c, 上杉 健太郎^d
Azusa Nakanishi^a, Junichi Shinozaki^a, Masanobu Izaki^b, Masakazu Kobayashi^b, Tsutomu Shinagawa^c,
Kentaro Uesugi^d

^a(株)三ツ矢, ^b豊橋技術科学大学, ^c(地独)大阪市立工業研究所,
^d(公財)高輝度光科学研究センター

^aMITSUYA CO., LTD, ^bToyoashi University of Technology,

^cOsaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ^dJASRI

ZnO ナノワイヤの光ガイド機能と発光強度の高い CaS を組み合わせたシンチレータを試作した。投影型 X 線 CT において 1 マイクロメートルの分解能が確立している SPring-8 のイメージングビームラインにて、試作品の発光強度および分解能を評価した。試作シンチレータにおいて、 $\sim 10 \mu\text{m}$ の分解能が得られることが確認できた。

キーワード： 電解析出，発光，X 線イメージング，シンチレータ，2D 検出器，分解能

背景と研究目的：

CT システムは、生体の医療診断などの医療用から、電子部品の非破壊検査などの産業用まで幅広く活用されている。シンチレータは CT 装置には不可欠であり、線源である X 線や陽電子などの高エネルギー線を検出器が検出する可視光に変換する X 線光学素子で、その性能が得られる画像情報に大きな影響を及ぼす。しかしながら、シンチレータに求められる高空間分解能を更に向上させるには既存の素材では今まで以上の発光効率、変換速度ならびに減衰速度を得ることに限界があった。

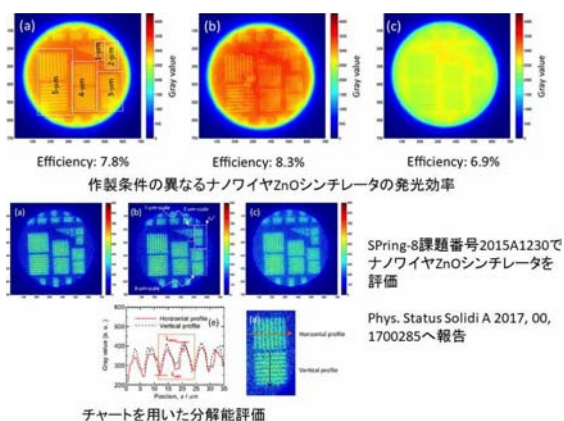


図 1. ZnO ナノワイヤシンチレータの評価結果

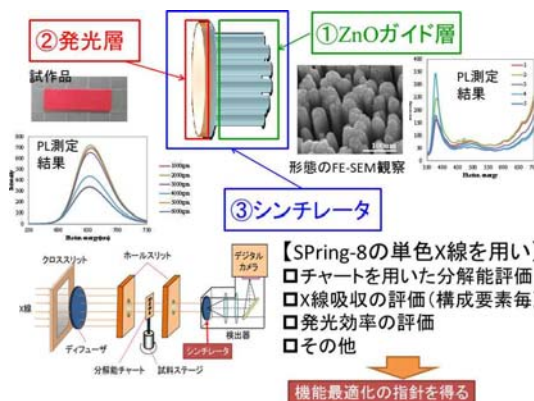


図 2. ナノワイヤ ZnO 光ガイド層を有する X 線イメージング用シンチレータ

次世代のシンチレータ材料として高い空間分解能と時間分解能が実現しうる ZnO ナノワイヤが期待されており、2015 年豊橋技術科学大学にて ZnO 直立ナノワイヤシンチレータの電気化学的形成（すなわち、電気めっき技術）に成功し、図 1 のように $3 \mu\text{m}$ 空間分解能シンチレータとして機能することを実証し、詳細を報告した[1, 2]。形成された ZnO ナノワイヤは直径 40-60 nm、長さ約 440 nm である。この製造方法は豊橋技術科学大学と株式会社三ツ矢の共願で特許を出願している

[3]。ZnO ナノワイヤを電気めっき技術で形成することができた一方で、CT 装置に組み込める実用化のためには、解決すべき開発課題があることも明らかになった。具体的には、ZnO ナノワイヤの規則正しい配列かつ更なる伸長化、面積の大型化、結晶格子欠陥、不純物の除去などの製造技術、そして、高空間解像力を評価する技術と CT 装置に搭載した時の撮像素子、結像光学系を含めたシステムとしての空間分解能、時間分解能などの課題である。本研究開発は、「電気化学的形成による ZnO ナノワイヤ構造の高空間分解能シンチレータの開発」と題し、産学官連携にて、高空間分解能を迫及しているマイクロ CT 用シンチレータを第 1 ステップのターゲットとして開発を行うものである。

現在、図 2 のように、ZnO ナノワイヤの形成技術の確立を進め、ZnO ナノワイヤの光ガイド機能と発光強度の高い CaS:Eu を組み合わせた高空間分解能シンチレータを試作している。現状、試作品の性能・特性は、フォトルミネッセンス測定によって行っているが、開発が進み、高性能構造への最適化のためには、実際に X 線を使った評価を行う必要がある。しかしながら、高性能な X 線用シンチレータを評価する市販検査装置はない。そこで、現在、市販の X 線透過装置ベースの評価装置開発の検討を進めている。一方で、評価装置開発は、十分な X 線および光学設計がなされなければ、シンチレータを評価しているのか、カメラを評価しているのか、評価結果が正しいのかどうか分からなくなってしまう恐れがある。そこで、産業用マイクロフォーカス X 線装置よりも高分解能であり、投影型 X 線 CT において 1 マイクロメートルの分解能が確立している SPring-8 のイメージングビームラインにて、一度は試作品を評価すべきと考え、実験を行った。

実験：

分解能評価の実験を行うビームラインは、高分解能イメージングが可能である BL20XU を選定した。X 線エネルギーは 17 keV を基本とし、59 keV でも測定した。セットアップは、モノクロメータで単色化し、スリット、ディフューザを通過させた後、図 3 のように、分解能チャート近傍に設置した 2 つの円形スリットで散乱光の少ないビーム領域（ビームサイズ $\phi 1$ mm 程度）を得るようにする。既存のビームモニタのシンチレータ部を取り外し、そこに試作シンチレータ（石英基板上に発光層 (CaS:Eu 入り樹脂, 70 μm 厚程度) と光ガイド層 (ZnO ナノワイヤ, ワイヤ径: 数十 nm ~ 数百 nm) を製膜したもの) を設置することで、分解能評価を行った。入力ビーム強度はイオンチェンバーで計測し、試作シンチレータの発光効率を求める。また、分解能チャートの代わりに基盤材などの部材（石英基板、それに厚みを変えた発光層を付けた試料等）を置き、検出器の代わりにイオンチェンバーを設置することで、部材の線吸収量を測定した。フォトルミネッセンス測定は持ち込んだ PL 測定装置の検出器を試料シンチレータ脇に設置し、試料を 45°回転させた位置にて測定した。

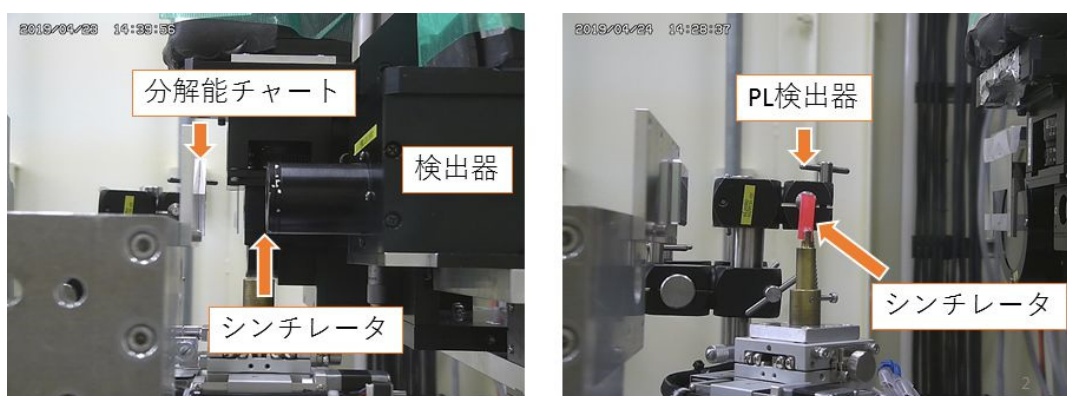


図 3. 実験セットアップ

結果および考察：

図 4 に分光光度計を用いて、17 keV にて CaS 発光層のフォトルミネッセンスを測定した結果を示す。ソーダ石灰ガラス (SLG) および石英 (Quartz) 基板による違いは少ない。これは実験室でのフォトルミネッセンス測定結果とも一致する。そして、発光層の厚さを厚くすると、発光光は強くなり、650 nm のピーク強度が増加することが分かる。図 5 に試作シンチレータの分解能チャー

ト図を示す。測定には JIMA 製のチャートを用いた。なお、図はダイレクトビーム像をチャート像から差し引くバックグラウンド処理を施している。図の上側のチャートラインは $15\ \mu\text{m}$ ピッチ、下側は $10\ \mu\text{m}$ ピッチである。Quartz および SLG を基盤とした試作シンチレータにおいて、 $\sim 10\ \mu\text{m}$ の分解能が得られることが確認できた。線吸収係数測定においては、 $17\ \text{keV}$ の X 線エネルギーにおける評価で、SLG および Quartz 基盤の線吸収係数は、おおよそ $11\ \text{cm}^{-1}$ 程度、CaS は、 $25\ \text{cm}^{-1}$ 程度であることが分かった。透過率は基盤の厚みに依存して $15\sim 30\%$ であった。 $59\ \text{keV}$ においては、基盤の線吸収係数は、 $0.8\ \text{cm}^{-1}$ 程度、CaS の線吸収係数は、 $1.2\ \text{cm}^{-1}$ 程度と小さく、透過率はおよそ 90% となった。

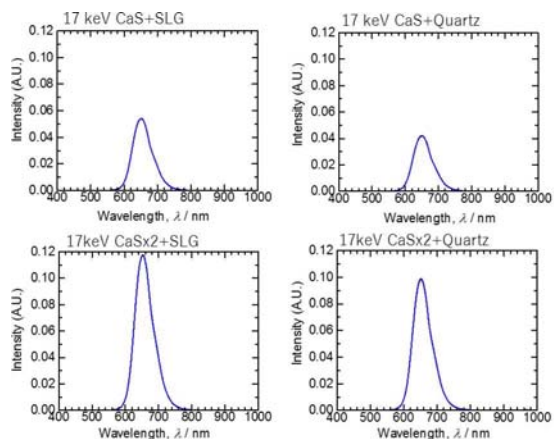


図 4. 発光層のフォトルミネッセンス

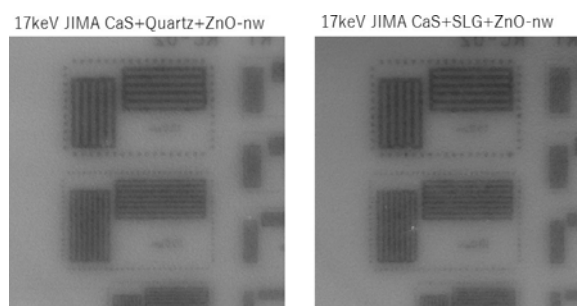


図 5. 試作シンチレータにおける分解能チャート像

今後の課題：

実験結果の詳細な分析により、最適な積層構造に向けての設計方針が得られ、今後、シンチレータ構造を修正することで、電気化学的形成による ZnO ナノワイヤ構造の高空間分解能シンチレータ製品の開発を目指す。

参考文献：

- [1] M. Kobayashi et al. : Applied Physics Letters, 106 (2015) 081909
- [2] M. Izaki et al. : Physica Status Solidi A, (2017) 1700285
- [3] 特願 2017-083466