

氏 名 戸田 明宏

学位(専攻分野) 博士(学術)

学位記番号 総研大乙第 281 号

学位授与の日付 2023 年 9 月 28 日

学位授与の要件 学位規則第6条第2項該当

学位論文題目 金属酸化物ナノ粒子充填プラスチックシンチレータの開発

論文審査委員 主 査 熊井 玲児
物質構造科学コース 教授
野澤 俊介
物質構造科学コース 准教授
丹羽 尉博
物質構造科学コース 助教
五十嵐 教之
物質構造科学コース 教授

博士論文の要旨

氏 名 戸田 明宏

論文題目 金属酸化物ナノ粒子充填プラスチックシンチレータの開発

シンチレータと受光素子から構成される放射線検出器であるシンチレーション検出器は、医療・産業分野では X 線 CT 検査装置、学術分野では素粒子探索などの幅広い領域で用いられてきた。近年、X 線 CT 検査では、さらなる低被曝化が求められており、フォトンカウンティング型の X 線 CT 装置では、より高計数率での測定への要求が高まっていた。また、放射光 X 線を用いた研究では、高エネルギー X 線のパルス性を活かし、原子核からナノ秒時間領域で放出される核共鳴線を検出するような放射光原子核共鳴散乱測定が行われるようになってきた。観測する核種の半減期がナノ秒程度で特に短い場合には、サブナノ秒時間分解能を有する検出器構成が必要であった。こうした高計数率測定への要求や高い時間分解能への要求を満足するために、シンチレータには X 線に対する高い検出効率、大きな発光量だけでなく、ナノ秒レベルの短い発光減衰時間が必要とされた。しかしながら、無機シンチレータは検出効率、発光量には優れるものの発光減衰時間が長く、プラスチックシンチレータは減衰時間が短く高い時間分解能が得られるものの検出効率には劣るという課題があった。課題を克服するためのプラスチックシンチレータのアプローチとして、X 線や γ 線に対する感度が大きい重元素をプラスチックシンチレータに含有させるという試みが、2000 年代以降になって世界的に多く報告されるようになってきた。プラスチックシンチレータに重元素を含有させるための方法は大きく分けて 2 つあり、1 つ目の方法は、プラスチックシンチレータとの混和性が良好な有機金属化合物の形態で重元素を含有させる方法があった。この方法は、添加する有機金属化合物自体がしばしば消光中心としても機能するため、プラスチックシンチレータ中の有機金属化合物の含有量の増加とともに発光量も大きく低下してしまうという課題があった。もう 1 つの方法は金属酸化物ナノ粒子をプラスチックシンチレータに充填するという方法であった。この方法で得られるプラスチックシンチレータに高い透明性を確保するためには、金属酸化物ナノ粒子にはシングルナノメートルレベルの粒子径でプラスチックシンチレータ媒体中に均一に分散していることが求められた。これまでの検討では、金属酸化物ナノ粒子がプラスチックシンチレータ中で凝集することによって、得られるプラスチックシンチレータの透明性が低下してしまうという課題があった。金属酸化物ナノ粒子が凝集することなくプラスチックシンチレータと混和するためには、金属酸化物ナノ粒子表面に適切な表面設計を施す必要があった。

そこで、本研究では後者の重元素を金属酸化物ナノ粒子としてプラスチックシンチレータに充填する方法に注目し、プラスチックシンチレータとの混和性に優れるような適切な表面設計を施した ZrO_2 、 HfO_2 、 Bi_2O_3 ナノ粒子を合成し、これらナノ粒子をプラスチックシンチレータの透明性を維持しながら高濃度に充填させることで、実用上十分な発光量を持った、高検出効率・高速応答性を有するプラスチックシンチレータを開発することを目

的とした。目標としては、67.41keVの放射光X線に対して10%以上/1mm厚の検出効率、0.5ナノ秒以下の時間分解能、3800 ph/MeV以上の発光量とした。

ZrO₂、HfO₂、Bi₂O₃ナノ粒子の合成手法として、各種金属酸化物の前駆体を出発物質としたビルドアップ合成を行った。各種金属酸化物ナノ粒子には表面処理剤のリシノール酸由来の水酸基が付与されており、プラスチックシンチレータのモノマー成分としてカルボキシル基を有するモノマーを用いることで、水酸基とカルボキシル基のエステル化反応によって金属酸化物ナノ粒子の表面に重合性官能基が組み込まれる設計が施されていることを特徴とした。これによってプラスチックシンチレータ媒体中に表面処理ZrO₂、HfO₂ナノ粒子で最大60wt%の充填、Bi₂O₃ナノ粒子で最大50wt%充填しても高い透明性を持った金属酸化物ナノ粒子充填プラスチックシンチレータの作成に成功した。

次に、作成した各種金属酸化物ナノ粒子充填プラスチックシンチレータが実際に高エネルギーX線測定に適しているかを評価するために、直径8mm、厚さ3mmの各PLS試料を搭載したテスト用シンチレーション検出器に67.41keVの放射光X線を入射して、エネルギースペクトルから発光量と検出効率、時間スペクトルから時間分解能を求めた。エネルギースペクトルの測定では、表面処理ZrO₂ナノ粒子を60wt%充填したプラスチックシンチレータでは同じ寸法のEJ-256(市販の鉛5wt%含有プラスチックシンチレータ)と比べ約6.4倍の43.7 ± 0.5%、表面処理HfO₂ナノ粒子を60wt%充填したプラスチックシンチレータでは約10倍の67.1 ± 0.5%、表面処理Bi₂O₃ナノ粒子を50wt%充填したプラスチックシンチレータで36.8 ± 0.5%の高い検出効率を得られた。時間スペクトルの測定では、各種金属酸化物ナノ粒子充填プラスチックシンチレータのいずれについてもEJ-256よりも1.2倍から1.9倍高い時間分解能が得られ、表面処理Bi₂O₃ナノ粒子を20wt%充填したプラスチックシンチレータでは0.21 ± 0.06 nsの高い時間分解能が得られた。表面処理HfO₂ナノ粒子を40wt%充填したプラスチックシンチレータでは検出効率・発光量・時間分解能の全ての指標について達成することができた。本研究の表面処理金属酸化物ナノ粒子充填プラスチックシンチレータであれば、10%以上の検出効率と、0.2-0.3 nsの高い時間分解能が得られ、励起準位エネルギーの高い元素に対する核共鳴散乱研究において画期的な影響をもたらすと考えられる。また、本プラスチックシンチレータが持つ高速応答性を活かし、高エネルギーX線から得られる散乱・回折像のサブナノ秒変化を連続記録する高感度・放射光X線時間分解イメージングの展開も期待できる。X線CT装置などの医療・産業用途への展開については、本PLSは100 keV程度までの高エネルギーX線領域であれば高感度が期待でき高計数率測定による短時間照射と合わせ、より低被曝化が可能なフォトンカウンティング型X線CT装置への適用も期待できる。

博士論文審査結果

Name in Full
氏名 戸田 明宏

Title
論文題目 金属酸化物ナノ粒子充填プラスチックシンチレータの開発

本論文は、高エネルギーX線などの計測に用いられるシンチレータに関するもので、とくに減衰時間が短くナノ秒時間分解能が得られるプラスチックシンチレータ (PLS) について、重元素を金属酸化物ナノ粒子として充填する方法に注目し、従来の無機シンチレータ並の検出効率性能を有し、かつナノ秒～サブナノ秒オーダーの高速応答ができる、これまでに無い特性を持つ新しい種類のシンチレータの開発研究である。

シンチレーション検出器は、医療・産業分野では陽電子断層撮像(PET)装置やX線CT検査装置、学術分野では素粒子探索や量子ビーム検出など、基礎研究から応用まで幅広く活用されている。放射光X線を用いた研究でも、数十keV以上の高エネルギー領域の放射光X線の検出器として広く用いられている。近年、放射光X線のパルス性を活かし、ナノ秒時間分解能が要求される測定が盛んになってきており、X線やγ線に対する高い検出効率、大きな発光量、短い発光減衰時間を持つシンチレータが求められていた。しかし、無機シンチレータは検出効率、発光量には優れるものの発光減衰時間が長く、PLSは減衰時間が短く高い時間分解能が得られるものの、検出効率には劣るため、すべての性能を十分に満足するシンチレータは実現できていなかった。そこで、PLSに重金属を充填して高エネルギー光子に対する検出効率を高める取り組みが進められてきた。しかしながら、有機金属化合物を用いる方法では原理的に金属充填量に限界があり、また、金属ナノ粒子を充填させた場合には、重合時の凝集によってシンチレーション光が吸収あるいは遮蔽され発光量が減少するなど、従来の方法では十分な金属充填量の確保とPLSの特徴である高速性を発揮させるための発光量の確保を両立させることが困難だった。それに対して、申請者は、重元素を金属酸化物ナノ粒子としてPLSに充填する方法に注目し、PLSとの混和性に優れるような適切な表面設計を施した、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Bi_2O_3 ナノ粒子を合成し、これらナノ粒子をPLSの透明性を維持しながら高濃度に充填させる方法を開発した。

また、PLSの透明性を維持するために必要な数ナノメートルサイズの金属酸化物ナノ粒子の合成法として各種金属酸化物の前駆体を出発物質としたビルドアップ合成を行った。合成したナノ粒子はXRD測定や熱重量測定、FT-IR分析などで評価し、概ねどれも数ナノメートルサイズで、カルボン酸で被覆された金属酸化物ナノ粒子が生成していることがわかった。次に、合成された金属酸化物ナノ粒子を、PLSに様々な濃度で充填し、それぞれ熱重量測定やTEM観察、透過スペクトルや透過率の測定を行い、分散性や光学特性について評価した。これらの結果から、PLS媒体中に ZrO_2 、 HfO_2 ナノ粒子で最大60 wt%の充填、 Bi_2O_3 ナノ粒子で最大50 wt%充填した、高い透明性を持った各種金属酸化物ナノ粒子充填PLSの作成に成功したことが示された。

作成した各種金属酸化物ナノ粒子充填PLSが実際に高エネルギーX線計測に適してい

るかを評価するために、67.41 keV の放射光 X 線を用いて、エネルギースペクトルから発光量と検出効率を、時間スペクトルから時間分解能を求めた。エネルギースペクトルの測定では、ZrO₂ ナノ粒子を 60wt% 充填した PLS では、市販品である EJ-256 と比べ約 6.4 倍の 43.7±0.5 %、HfO₂ ナノ粒子を 60wt% 充填した PLS では約 9.2 倍の 62.4±0.7 %、Bi₂O₃ ナノ粒子を 50 wt% 充填した PLS では 36.8±0.5 % の高い検出効率を得られた。時間スペクトルの測定では、各種金属酸化物ナノ粒子充填 PLS のいずれについても EJ-256 の時間分解能よりも改善し、表面処理 Bi₂O₃ ナノ粒子を 20 wt% 充填した PLS では 0.21 ±0.06 ns の高い時間分解能を得られた。20 wt% 程度の表面処理金属酸化物ナノ粒子充填量であれば、EJ-256 の 2 倍以上の検出効率を持ちながら EJ-256 と同等の発光量を維持できていることが確認でき、高検出効率・高速応答 PLS として実用上十分期待できる結果を得られた。

以上のように、申請者は、反応性官能基を有する表面処理金属酸化物ナノ粒子と反応性モノマーを併用した新規手法により重合時もナノ粒子の凝集を抑え、これまでの研究を上回る金属充填量を確保しながら透明性の高い金属酸化物ナノ粒子充填 PLS の開発に成功した。このシンチレータは、X 線・γ 線計測・イメージングの高速化だけでなく、バックグラウンドの γ 線感度をおさえたまま荷電粒子線の感度向上などの可能性をもち、今後基礎科学での計測技術の高度化に貢献するとともに、医療、工業利用への応用も期待でき、非常に優れた成果だと評価できる。これらの研究結果は国際的な英文学術雑誌に 4 報、筆頭著者及び最終著者として論文掲載済みであることから、研究成果をとりまとめて英語で発信する実績も能力も十分と認められた。公開発表会では、本研究で得た知見に関して明瞭な報告が行われた。また、予備審査での指摘事項、(1) これまでの先行研究における課題、及びこの研究の意図と取り組みの説明を明確にすること、(2) まとめとして、この研究で新たにわかったことや研究の意義の記述を追加し、開発報告ではなく学術論文としてまとめること、(3) 独創的であるシンチレータの合成手法についての説明を適切に加えること、(4) 今後の展開の説明や回答で不明確であった測定技術について今一度見直すこと、にも適切に対応したことが示され、これらを反映した発表が行われた。質疑への応答も的確であり、研究内容及び関連する分野に関する十分な知見があることを示した。

以上の理由により、審査委員会は全員一致で、本論文が博士(学術)の学位の授与に値すると判断した。