

## II. 分担研究報告

厚生労働科学研究費補助金（医療機器開発推進研究事業）  
（分担）研究報告書

GAGG系シンチレータの高感度・短寿命化、結晶作製、シンチレータアレー作製  
研究分担者 鎌田 圭 東北大学・准教授

## A. 研究目的

PET装置に用いるシンチレータ結晶の高感度化・短寿命化に関する研究および高精度アレー作製に関する研究を行う。本年度は、PET装置の高性能化に向けた以下の開発を行った。

本PET装置開発の目的である500  $\mu\text{m}$ の分解能を有するPET装置の開発には新規の光センサアレイの開発が必要である。500  $\mu\text{m}$ 程度の分解能を持つ独立読出型の光センサアレイを世界ではじめて開発を行う。同時にこの光センサアレイからの独立読出が可能な時間幅方式の多チャンネル集積回路の開発を行う。想定するPET装置はチャンネル数としては10000チャンネル程度が想定されるため、ASIC (Application Specific Integrated Circuit 特定用途向け専用集積回路)を使用することなく構築することができない。本研究においてはデジタル信号処理技術を用いて多チャンネルの並列信号処理を容易に実現する時間幅 (Time over Threshold)方式を用いたシステムを構築する。本装置の開発によりサブミリメートルの分解能が達成可能であることを確認する。

## B. 研究方法

**GAGG系シンチレータの高感度・短寿命化**

PrおよびCe添加(Y, Gd, Lu)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の組成について結晶組成とバンドギャップ、4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup>準位の位置を計算し、物質設計を行う。設計指針を元に $\mu$ -PD法という従来法の50～1000倍高速な単結晶作製が可能な融液成長法を駆使し、単結晶作製を行う。シンチレーション特性を測定し、結晶作製、評価、バンド理論計算のフィードバックを行い、高密度かつ蛍光寿命の短い組成を検討する。

**結晶作製、シンチレータアレー作製**

最適組成についてCZ法あるいは透明セラミックス作製法によりバルク結晶作製を行う。結晶組成に合わせ、各種結晶作製条件を最適化する。アレーの作製には、微細かつ高精度な結晶加工技術と高速かつ安価なアレー作製を実現する組立治具の開発が必要となる。既存の切断、研磨設備を用い、加工プロセスを改善することで、結晶の微細化は可能である。結晶作製、加工、アレー組立については、GAGGシンチレータの結晶量産、加工技術、設備を有する古河機械金属の協力を適宜仰ぐ。

## C. 研究結果

**GAGG系シンチレータの高感度・短寿命化**

平成25年度は(Y, Gd, Lu)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>ガーネットシンチレータにおいて、PrおよびCe添加の各結晶ホスト組成において、 $\mu$ -PD法によるサーベイを行い単寿命化の検討を行った。初めに、Pr1%添加(Y, Gd, Lu)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の各結晶組成において、 $\mu$ -PD法により単結晶を作製した。図1に得られた結晶の例を示す。3mm程度の緑色透明な単結晶が得られた。得られた結晶を3mm x 1mm厚に加工研磨したのち、662keVガンマ線励起による発光量、蛍光寿命といったシンチレーション特性を評価した。図2にX線励起の発光スペクトルを示す。320nmにPr<sup>3+</sup> 4f5d由来の発光が確認され、310nmにGd<sup>3+</sup> 4f4f由来、450-600nmにPr<sup>3+</sup> 4f4f由来の発光を確認した。各組成におけるシンチレーション特性を表1に示す。Ga置換量3.0付近で発光量が最大となり、Lu, Y置換量が大きいほど発光量が大きくなった。Pr:Lu1Gd2Ga3Al2012の組成において、5.7ns(5%)38.7ns(31%), 187ns(63%)と早い蛍光寿命成分を確認し、密度6.89g/cm<sup>3</sup>の高密度化を達成した。一方で、発光量は3000photon/MeV程度となった。

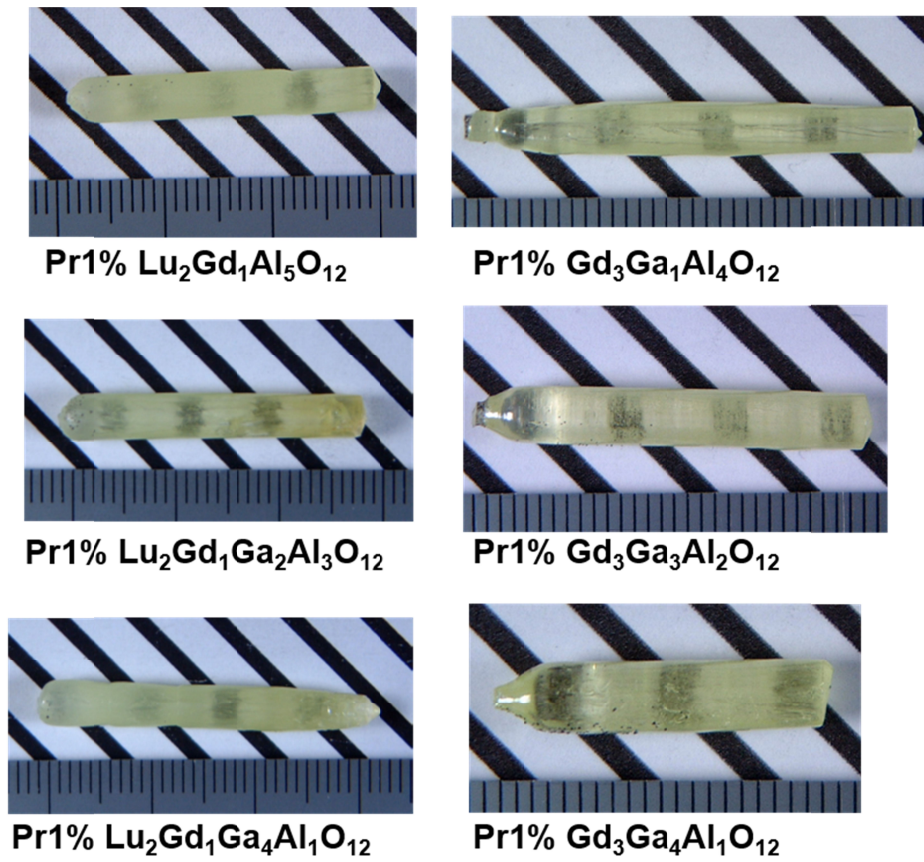


図1  $\mu$ -PD法を用いて作製した  $\text{Pr}:(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$  結晶の例

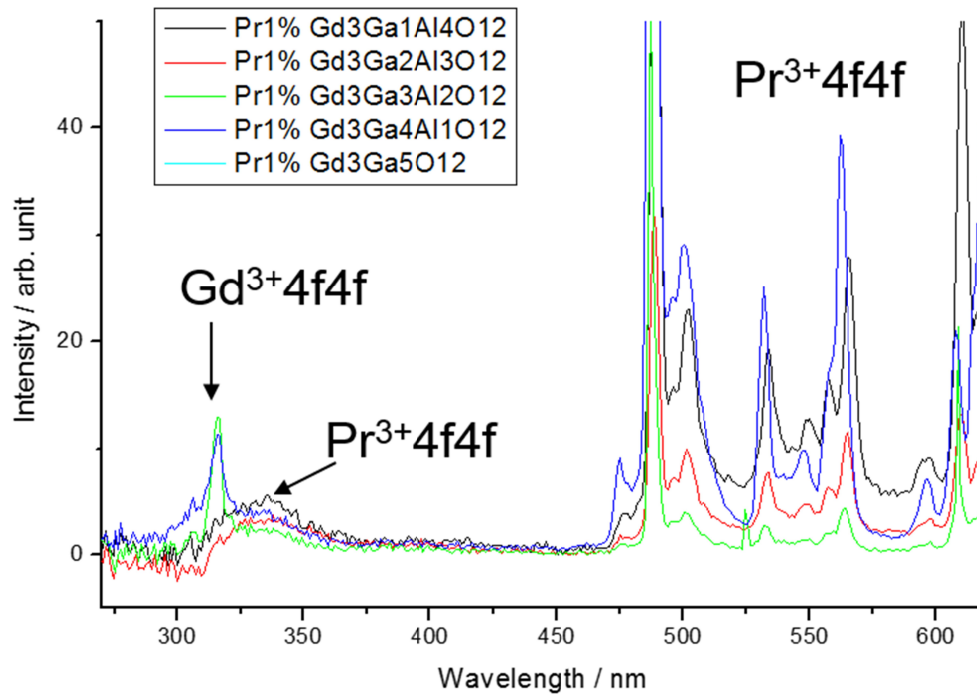


図2 作製した結晶について測定したX線励起発光スペクトル

表1 Pr:(Gd, Y, Lu)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の特性一覧

a)

	Pr	density g/cm <sup>3</sup>	L.Y. photon/MeV	Decay time / ns	
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>1</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.2	1542		
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.42	793		
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.65	3119	4.3 35.2 132	8% 22% 70%
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.87	1762	11.1	100%
Lu <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.21	88		
Lu <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Ga <sub>1</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.43	0		
Lu <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.66	264		
Lu <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.89	2965	5.73 38.7 187	5% 31% 63%
Lu <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	1%	7.11	0		
Lu <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.46	88		
Lu <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>1</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.68	352		
Lu <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>3</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	1%	7.13	3262		
Lu <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	1%	7.36	0		

b)

	Pr	density g/cm <sup>3</sup>	L.Y. photon/MeV	Decay time / ns	
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>1</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.2	1542		
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.42	793		
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.65	3119	4.3 35.2 132	8% 22% 70%
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.87	1762	11.1	100%
Y <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1%	5.50	2940		
Y <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Ga <sub>1</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1%	5.73	250		
Y <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1%	5.96	400		
Y <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	1%	6.2	5000	5.73 38.7 187	5% 31% 63%
Y <sub>1</sub> Gd <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	1%	5.73	0		
Y <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1%	5.03	750		
Y <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>1</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	1%	5.27	4740		
Y <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		5.51	3280		
Y <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	1%	5.75	4270		
Y <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Ga <sub>4</sub> Al <sub>1</sub> O <sub>12</sub>	1%	5.99	4020		

さらに、Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (GAGG)へのMgおよびCa共添加による、蛍光寿命の短寿命化の検討を行った。各種MgおよびCa共添加濃度でのマイクロ引下げ法による単結晶を作製した。作製結晶の例を図3に示す。3mm程度の黄色透明な単結晶が得られた。得られた結晶のX線励起発光スペクトルを測定したところ、520nmにCe<sup>3+</sup> 4f5d由来の発光が確認され、Mg置換量が500ppm以下の場合に、共添加なし結晶に比べ高い発光強度を確認し、共添加量が1000ppm以上になると発光強度が低下した。さらに、662keVガンマ線励起による発光量、蛍光寿命を測定した。測定結果を図5, 6に示す。Mg添加量が増加するほど発光量は低下した。また、Mg添加により、共添加なしのCe:GAGGに比べ、発光強度が35%増加し、蛍光寿命が短寿命化された。表2にシンチレーション特性をまとめた。Mg100ppm共添加Ce0.5mol%GAGGにおいて、蛍光寿命は、39.6ns(53%), 132ns(47%)に短寿命化することを確認した。

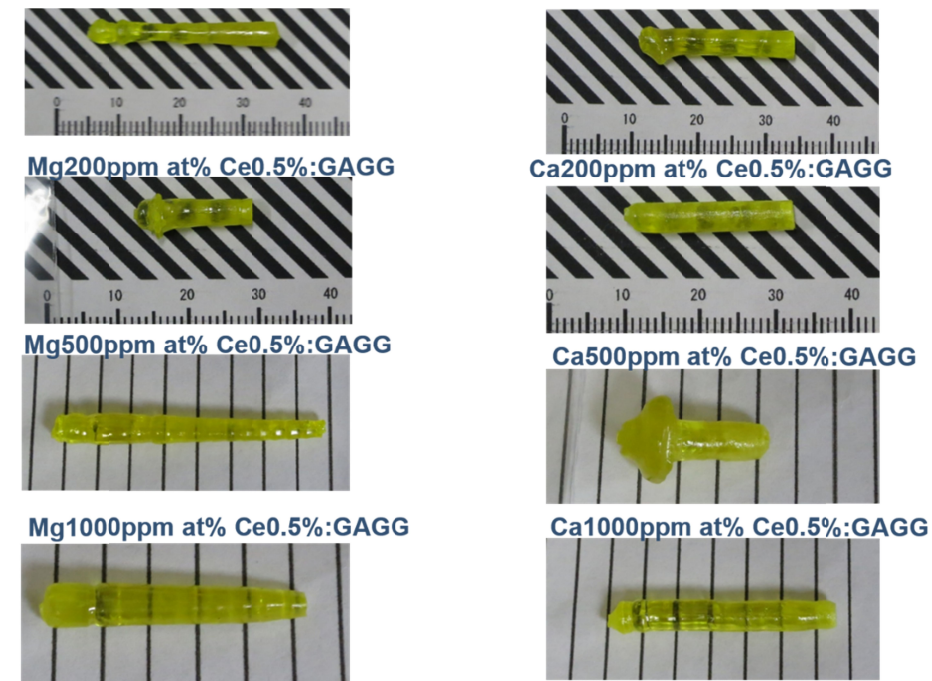


図3  $\mu$ -PD法により作製したMg, Ca共添加Ce:GAGG結晶の例

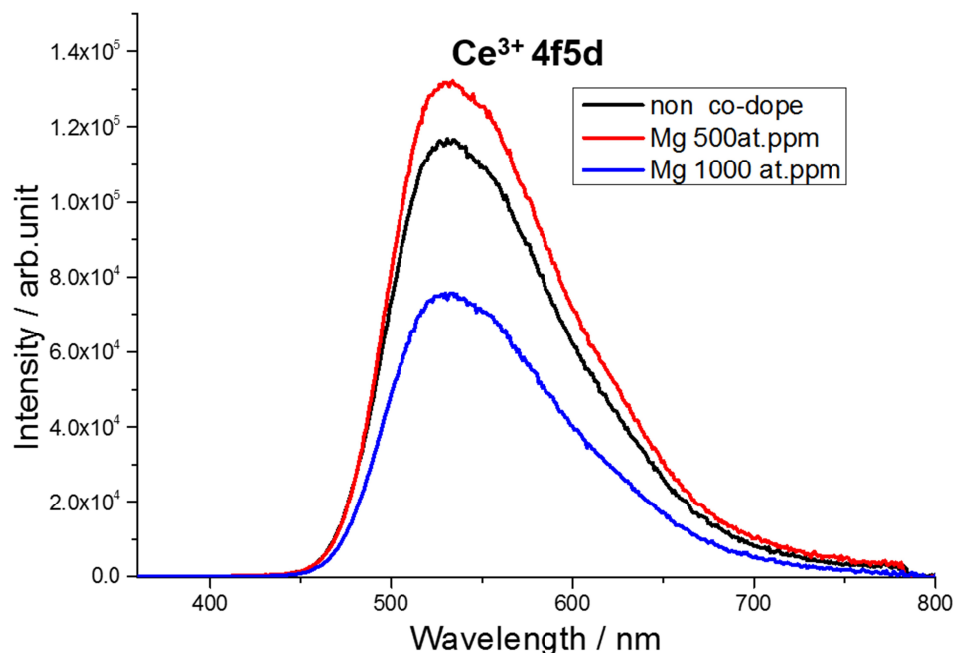


図4 作製した結晶のX線励起発光スペクトル



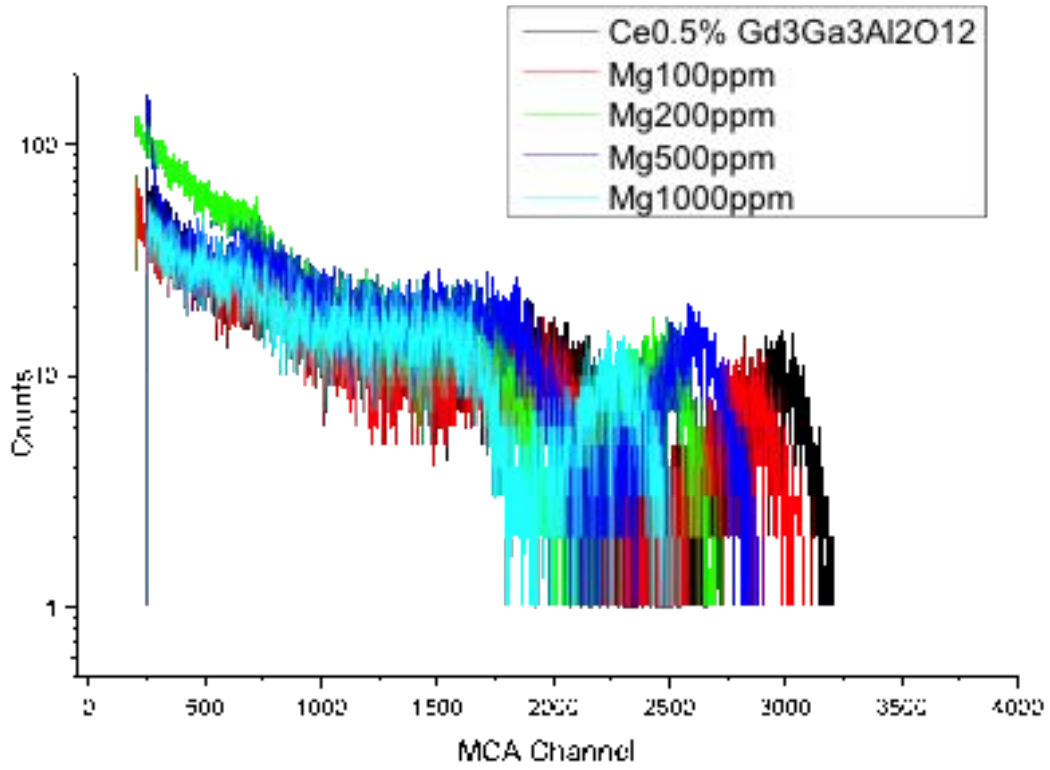


図5 Mg共添加Ce:GAGGの 線励起エネルギースペクトル

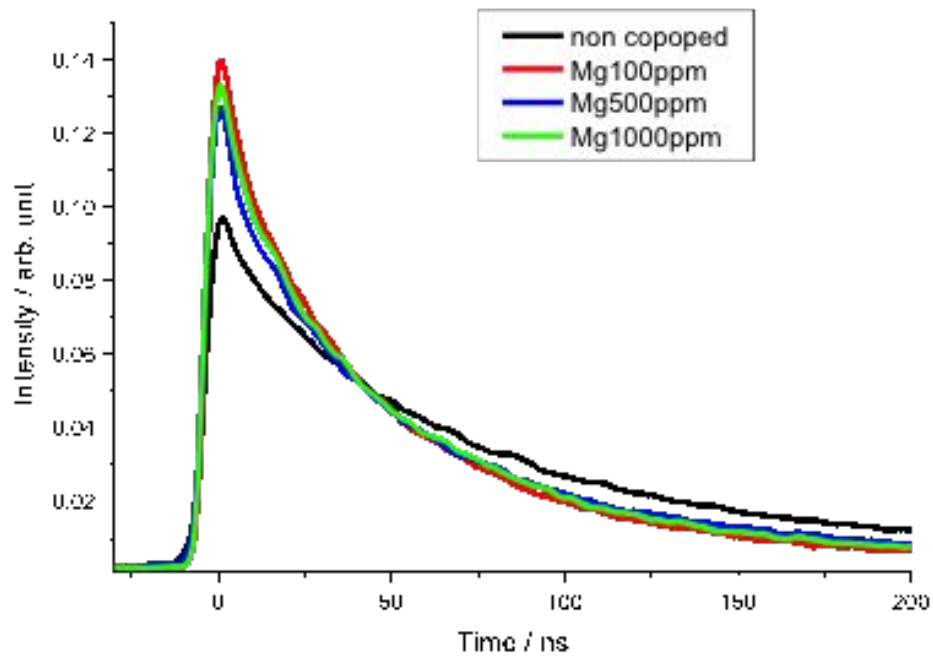


図6 Mg共添加Ce:GAGGの 線励起蛍光寿命スペクトル

表2 Mg,Ca共添加Ce:GAGGのシンチレータ特性一覧

	Light output /%	1st decay time /ns	%	2nd decay time /ns	%
Non -codope	100.0	61.5	52%	225	48%
<b>Mg 100 at.ppm</b>	<b>93.5</b>	<b>39.6</b>	<b>53%</b>	<b>132</b>	<b>47%</b>
<b>Mg 200 at.ppm</b>	<b>86.1</b>	<b>39.7</b>	<b>50%</b>	<b>140</b>	<b>49%</b>
<b>Mg 500 at.ppm</b>	<b>87.5</b>	<b>39.8</b>	<b>49%</b>	<b>144</b>	<b>50%</b>
<b>Mg 1000 at.ppm</b>	<b>76.4</b>	<b>39.5</b>	<b>55%</b>	<b>131</b>	<b>44%</b>
<b>Ca 100 at.ppm</b>	<b>88.7</b>	<b>51.1</b>	<b>51%</b>	<b>248</b>	<b>49%</b>
<b>Ca 200 at.ppm</b>	<b>86.1</b>	<b>51.4</b>	<b>60%</b>	<b>205</b>	<b>40%</b>
<b>Ca 500 at.ppm</b>	<b>72.8</b>	<b>42.5</b>	<b>70%</b>	<b>147</b>	<b>30%</b>
<b>Ca 1000 at.ppm</b>	<b>56.3</b>	<b>39.7</b>	<b>58%</b>	<b>137</b>	<b>42%</b>

### 結晶作製、シンチレータアレー作製

シンチレータアレーの作製に向け、2インチサイズCe:GAGGの結晶作製技術の確立を行った。100mm x100mmのIr製ルツボを用い、Ar+30%CO<sub>2</sub>の雰囲気のもと、チョコラスルキー法結晶作製装置を用い結晶作製を行った。その結果、図7に示すように、2インチx100mmLのクラックのない単結晶の作製に成功した。得られた結晶を0.5 mm x 0.5 mm x 20 mmの六面研磨た。さらに図8に示すように、GAGG結晶アレー製作に必要な治具を整備しアレーの試作を行った。図9に治具を用いて試作したアレーの写真を示す。0.5 mm x 0.5 mm x 20 mmの六面研磨した結晶ピクセルを48x48chに0.1mm厚の硫酸バリウム系白色反射材を用いてアレー化を行った。作製した結晶は東大高橋研にて評価を行った。



図7 2インチサイズCe:GAGG単結晶の写真

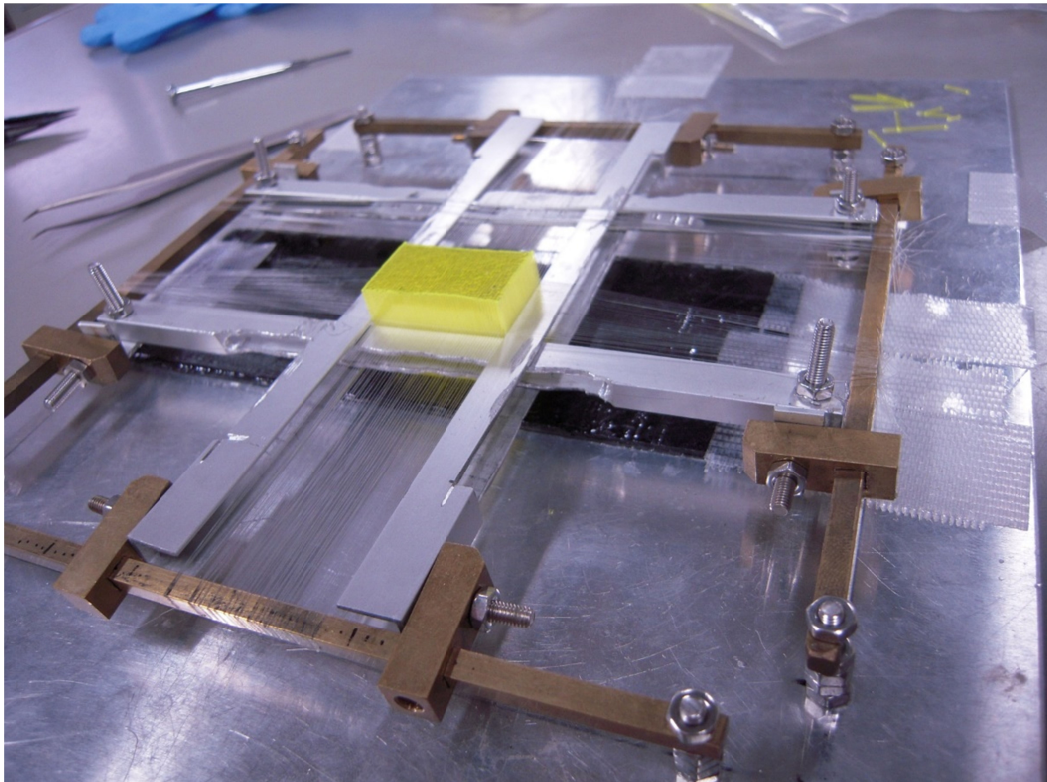


図8 アレー作製用治具の写真



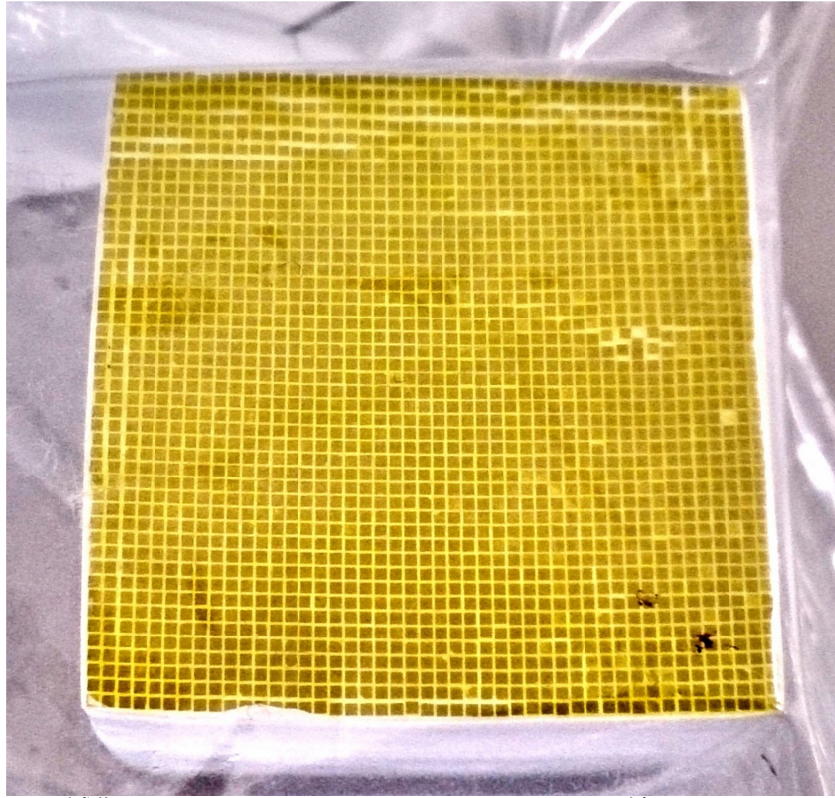


図9 試作した500 μm (厚み20 mm) の48×48 GAGG結晶アレー

#### E . 結論

(Y, Gd, Lu)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>ガーネットシンチレータにおいて、PrおよびCe添加の各結晶ホスト組成において、マイクロ引下げ法によるサーベイを行い単寿命化の検討を行った。Pr:Lu<sub>1</sub>Gd<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>の組成において、5.7ns (5%)38.7ns (31%), 187ns (63%)と早い蛍光寿命成分を確認し、密度6.89g/cm<sup>3</sup>の高密度化を達成した。一方で、発光量は3000photon/MeV程度となった。Ce:GAGGにおける、Mg共添加により短寿命化、発光強度の増加を確認した。Mg100ppm共添加Ce0.5mol%GAGGにおいて、共添加なしのCe:GAGGに比べ、発光強度が35%増加し、蛍光寿命は、39.6ns (52%), 132ns (48%)に短寿命化することを確認した。今後、チョクラルスキー法によるMg添加添加Ce:GAGG単結晶の作製を検討し、最適なMg, Ce添加量の検討を行う。

さらに、Ce:GAGG結晶の2インチ作製技術を確認し、GAGG結晶アレー製作に必要な治具を整備し試作を行った。図9に治具を用いて試作したアレーの写真を示す。0.5mm×0.5mm×20mmの六面研磨した結晶ピクセルを48x48chに配列し、0.1mm厚の硫酸バリウム系白色反射材を用いてアレー化を行った。今後、検出器の仕様に合わせ治具の改良を行い、高精度アレー作製技術を向上させる予定である。

#### D . 考察

Pr添加(Y, Gd, Lu)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>では、Ce:GAGGにくらべ、蛍光寿命が短寿命化するものの発光量が1/10以上低下する。一方、Ce:GAGGにおけるMg共添加では、発光量は92.5%に低下するものの、発光強度が35%増加し、蛍光寿命は、39.6ns (52%), 132ns (48%)に短寿命化することを確認した。今後、チョクラルスキー法による、最適なMg, Ce添加量を検討することで、シンチレータ特性の向上が期待できる。さらに最適なMg, Ce添加量におけるCe:GAGGの2インチサイズ結晶作製を検討し、今後のPET装置試作に向けた、十分な数量の高性能アレー作製に備える。

#### F . 健康危険情報

特に該当なし

#### G . 研究発表

##### 1. 論文発表

K. Shimazoe, H. Takahashi, K. Kamada, A. Yoshikawa, K. Kumagai, J. Kataoka, S. Itoh, H. Sato, Y. Usuki, Development of a prototype of time-over-threshold based small animal PET scanner, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research

Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment,  
Volume 753, 21 July 2014, Pages 84-90

Kamada, K.; Shimazoe, K.; Ito, S.; Yoshino, M.; Endo, T.; Tsutsumi, K.; Kataoka, J.; Kurosawa, S.; Yokota, Y.; Takahashi, H.; Yoshikawa, A., "Development of a Prototype Detector Using APD-Arrays Coupled With Pixelized Ce:GAGG Scintillator for High Resolution Radiation Imaging," Nuclear Science, IEEE Transactions on , vol.61, no.1, pp.348,352, Feb. 2014

K. Kamada, T. Yanagida, S. Kurosawa, Y. Yokota, T. Endo, K. Tsutsumi, A. Yoshikawa "Czochralski growth and scintillation properties of Ce:(Gd,Y,Lu)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals" Nuclear Science, IEEE Transactions on , vol.61 (2014) 293 - 296

Kei Kamada, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota , Takayuki Yanagida , Martin Nikl and Akira Yoshikawa "Fundamental study of inorganic-organic hybrid scintillator using Pr:Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and plastic scintillator" Jpn. J. Appl. Phys. (2014) 53 04EH10

Kei Kamada, Takayuki Yanagida, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Takanori Endo, Kousuke Tsutsumi and Akira Yoshikawa "Read Out Test of Pr:LuAG Scintillator Coupled to Organic Wavelength Shifter Using Si Based Photodetectors" IEEE Trans. Nucl. Sci., 61 (2014) 452 - 455

Kei Kamada, Petr Prusa, Martin Nikl, Vladimir V. Kochurikhin, Takanori Endo, Kousuke Tsutsumi, Hiroki Sato, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Kazumasa Sugiyama, Akira Yoshikawa "Cz grown 2-in. size Ce:Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystal; relationship between Al, Ga site occupancy and scintillation properties" Optical Materials(2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.001>

Kenji Shimazoe, Tadashi Orita, Yasuaki Nakamura, Hiroyuki Takahashi, Time over threshold based multi-channel LuAG-APD PET detector, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 731, 11 December 2013, Pages 109-113

## 2. 学会発表

(発表誌名巻号・頁・発行年等も記入)

小型ToT方式APD-PET装置の開発と評価, 島添 健次、高橋 浩之、伊藤 繁紀、薄 善行、鎌田 圭、吉川 彰、片岡 淳 (東京大学、古河機械金属、東北大学、早稲田大学) 2013年9月16-20日 同志社大学

Blood Activity Measurement Using 4 Modules High Resolution PET Tomograph The University of Tokyo Azhar Huusan Malik , Kenji Shimazoe , Hiroyuki Takahashi 2013年9月16-20日 同志社大学

Design of asymmetric PET detector using APD and SiPMs with DOI capability 東大院工 Jia nyong Jiang , Kenji Shimazoe , Hiroyuki Takahashi 2013年9月16-20日 同志社大学

Design of Asymmetric PET Detector Using APD and SiPMs with DOI Capability J. Jiang, K. Shimazoe, H. Takahashi IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference 2013 Souel

Cz Grown 2-Inch Size Ce:Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Single Crystal; Relationship Between Al,Ga Site Occupancy and Scintillation Properties K. Kamada, P. Prusa, M. Nikl, V. V. Kochurikhin, T. Endo, K. Tsutsumi, H. Sato, S. Kurosawa, Y. Yokota, A. Yoshikawa, IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference 2013 Souel

Development of a Proto Type Detector Using APD-Arrays Coupled with Pixelized Ce:GAGG Scintillator for High Resolution Radiation Imaging, K. Kamada, K. Shimazoe, I. Shigeki, M. Yoshino, J. Kataoka, S. Kurosawa, Y. Yokota, A. Yoshikawa, H. Takahashi, IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference 2013 Souel

Kei kamada, Shunsuke Kurosawa, Yuui Yokota, Martin Nikl, Akira Yoshikawa, Yasuhiro Shoji Growth and scintillation properties of Pr doped (Lu,Y,Gd)<sub>3</sub>(Ga,Al,Sc)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single crystals American Association for Crystal Growth-19 2013/7/21-26 Keystone, Colorado, USA



Ce: Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>単結晶におけるGa置換量とシンチレータ特性の関係 鎌田圭, Petr Prusa, Martin Nikl, 遠藤貴範, 堤浩輔, 佐藤浩樹, 関真冬, 黒澤俊介, 横田有為, 庄子育宏, 吉川彰, 杉山和正 第74回応用物理学会秋季学術講演会 2013/09/16-20 同志社大学(京田辺)

Ce: (Lu,Gd,Y)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>における結晶組成とシンチレータ特性の関係 鎌田圭, ピエトロ プルサ, マーチン ニクル, 遠藤貴範, 堤浩輔, 関真冬, 黒澤俊介, 横田有為, 吉川彰 第74回応用物理学会秋季学術講演会 2013/09/16-20

ガーネット型シンチレータ単結晶の開発と放射線検出器への応用 鎌田 圭 日本結晶成長学会, バルク成長分科会 第89回研究会開催「放射線計測用結晶材料の現状と展望」 2013/10/5 北海道大学東京オフィス

2インチサイズCe:Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>シンチレータの単結晶作製～結晶構造とシンチレーション特性の関連性の検討～ 鎌田圭, Petr Prusa, Martin Nikl, 遠藤貴範, 堤浩輔, 関真冬, 黒澤俊介, 横田有為, 庄子育宏, 吉川彰, 杉山和正 第43回結晶成長国内会議 (NCCG-43) 2013/11/6-8 長野市生涯学習センター

GAGGシンチレータの開発と放射線検出器への応用 鎌田 圭 (第11回日本結晶成長学会奨励賞 講演) 第43回結晶成長国内会議 (NCCG-43) 2013/11/6-8 長野市生涯学習センター

鎌田圭, Petr Prusa, Martin Nikl, 遠藤貴範, 関真冬, 黒澤俊介, 横田有為, 佐藤浩樹, 庄子育宏, 吉川彰 Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>シンチレータにおけるCe、Ga添加量の放射線応答特性に与える影響 2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会 2014/3/17-20 青山学院大学