

高輝度放射光の為の軟 X 線をサブナノ秒で高感度 に検出する 12 族金属錯体ナノ粒子分散プラスチック シンチレータの開発

独立行政法人国立高等専門学校機構 仙台高等専門学校 総合工学科

鈴木 龍樹

1. はじめに

最新の新材料や触媒、医療・創薬等の開発においては、物質の機能や化学反応の過程を的確に理解するため、物質の構造を解析するだけでなく、物質中の電子の動的挙動や材料物性を詳細に解析するニーズが高まっており、近年の目覚ましい科学技術の進歩は、軟 X 線など放射光を用いた分析技術の発達による貢献が非常に大きい。放射光計測の更なる技術革新の中でも、特には放射線検出器となるシンチレータの研究開発が精力的に推進されている。シンチレータは放射線励起により発光する材料であるが、その性能（シンチレーション特性）を表すパラメータのうち特に重要となるのは、吸収した放射線の単位エネルギー当たりに発生する光子の数で定義される発光強度[光子/MeV]と、発光の減衰時定数で表される応答速度[ns]である。すなわち、理想的なシンチレータは、「明るさ」と「速さ」をどちらも備えていることが求められているが、この2つの性能指標にはトレードオフが存在する。そのため、目的に応じて種々のシンチレータを使い分けて対応している状況ではあるものの、近年の核医学や高エネルギー物理学などの先端の放射線計測分野では、「明るさ」と「速さ」を兼ね備えた高機能シンチレータの開発が強く望まれている。例えば、がんの診断などに用いられる陽電子断層撮影（PET）検査は、被験者に投与された陽電子放出核種で指標されたがんマーカーを、被験者の周りに配置したシンチレータで検出することで、がん細胞の分布を得る技術である。シンチレータの強い発光は、放射線を精度良く捉えることで良質な診断画像の取得に貢献し、一方、速い応答は、時間分解能の向上によりノイズが大幅に低減して病変の検出能が高くなることで、投薬量・被曝量の低減や撮影時間の短縮が期待される。すなわち、シンチレータの「明るさ」と「速さ」は、放射線検出の「高感度化」と「高速化」に繋がる。

2. 現行シンチレータの現状と課題

現行のシンチレータは、発光強度に優れるが応答速度に劣る無機物のシンチレータと、応答速度に優れるが発光強度に劣る有機物のシンチレータに大別される。代表的なシンチレータについて、発光強度[光子/MeV]と発光減衰時定数[ns]の関係を図1に示した。無機物のシンチレータは、 $>20,000$ 光子/MeV の発光強度ではあるが、発光減衰時定数は非常に遅く、数 10 ns 程度が限界となっている。これに対し、有機物のシンチレータは発光減衰を利用することで無機シンチレータより 1 桁以上早い 2~10 ns 程度の発光減衰時定数による高速応答性が期待できるが、軽元素で構成される有機物は放射線との相互作用確立が低く、十分な発光強度が得られ

ず高感度化の観点では不利である。さらに近年では、ハロゲン化物を用いたより速い 1 ns 程度の発光減衰時定数を持つオージェフリー発光に起因するシンチレータも開発が進められるが、現状、その発光強度は 1,000 光子/MeV 程度に留まっており、発光減衰時定数と発光強度のトレードオフを打破する材料開発の新機軸発案が求められている。

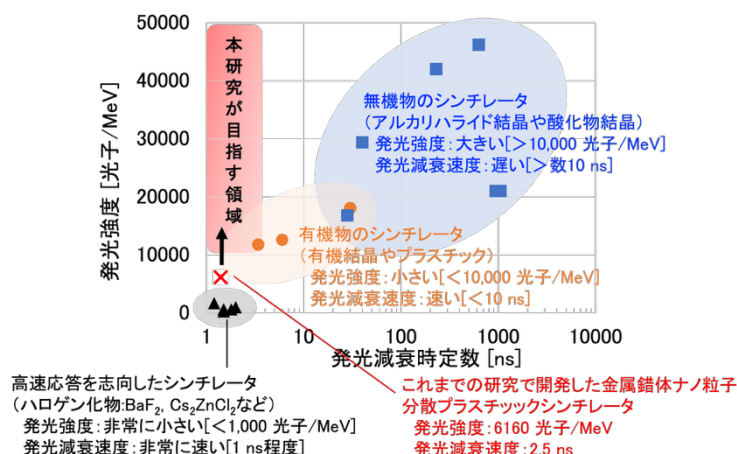


図 1 本研究が目指すシンチレータの性能

その一環として、短い発光寿命を持つ有機シンチレータについて発光強度を上げる検討が進められている。有機シンチレータの 1 種であるプラスチックシンチレータは、ポリスチレンなどのプラスチックに蛍光剤を添加して用いられ、低コストで大容量化が容易であることから近年注目されている。しかし、従来の有機蛍光体では高濃度化、凝集により消光するという課題があるため、凝集誘起発光 (AIE) 特性を持つ蛍光剤の利用が検討されている。一方で、放射線との相互作用確率を向上させるために重金属ナノ粒子を添加したプラスチックシンチレータの検討もされてきた。これまで報告されている世界最高特性は、Bi を含む PVK プラスチックシンチレータの発光強度: 5,600 光子/MeV、発光減数時定数: 1.6 ns であるが¹、非発光性の重金属ナノ粒子を過剰に添加することは消光に繋がり、発光強度は頭打ちになってしまう。したがって、高い発光強度と短い発光寿命を併せ持つプラスチックシンチレータを実現させるためには、短い発光寿命と大きな原子番号を兼ね備えた新しい固体発光性蛍光剤の提案が必要である。

3. 発光性 12 族金属錯体

本研究では短い発光寿命と大きな原子番号を兼ね備えた新しい蛍光剤として、12 族金属錯体に着目した (図 2)。AIE 特性を持つ代表的な分子であるテトラフェニルエチレンに 4 つのピリジン環を持たせて配位能を付与した TPPE は、発光量子収率が 76.0% と高く、さらに発光寿命が 2.68 ns とシングルナノ秒の高速発光を示す²。この TPPE を 12 族金属と配位させると、12 族金属の d 軌道電子がコア電子のようにふるまうという性質により、TPPE の HOMO、LUMO が d 軌道と離れたエネルギー順位に存在することができる。これによって金属-配位子間での電荷移動が起きにくくなり、配位子単独の時に起こる電子遷移が錯体状態でも同様に生じることで短い発光寿命が維持される (図 3)²。また、TPPE に原子番号の大きい金属が導入されることで実行原子番号が大きくなり、発光強度の向上が期待できる。実際、我々の先行研究にお

いて、亜鉛と TPPE の錯体ナノ粒子を分散したプラスチックシンチレータがシングルナノ秒の発光寿命を示しながら 6160 光子/MeV の発光量を示すことを見出しており（図 1）、より原子番号の大きい Cd を用いることでさらなる発光強度の向上が期待できる。よって、本研究では TPPE を Cd と配位させた金属錯体 Cd(TPPE) を蛍光剤として用いることとした。

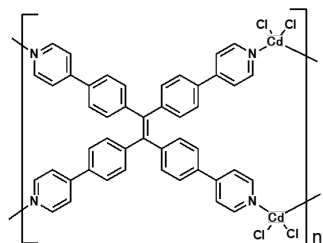


図 2 Cd(TPPE)の化学構造

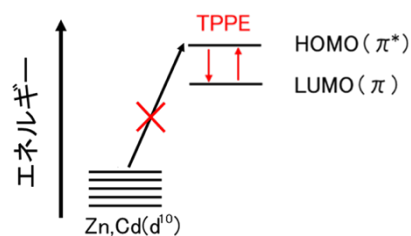


図 3 12 族金属錯体の発光機構

4. 本研究の目的

本研究では、固体状態で高速発光を示す TPPE を 12 族金属カドミウム Cd と配位させた錯体を蛍光剤として用いることで、放射線との相互作用確率の向上によって高い発光量を得られることが期待でき、一方で、TPPE は 12 族金属と錯化しても配位子-金属間の電荷移動が起きにくいため、錯体においても有機物である配位子由来の短い発光寿命が維持される。したがって本研究では、TPPE と Cd の金属錯体ナノ粒子 Cd(TPPE)NPs をプラスチックに分散させることで高い発光強度と短い発光寿命を併せ持つ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。

5. Cd(TPPE)ナノ粒子の作製と物性評価

Cd(TPPE)のナノ粒子化は、再沈法と反応晶析を応用して作製した。激しく攪拌した 0.6 mM TPPE トルエン溶液に 3 当量 (eq.) の 10 mM CdCl₂ エタノール溶液を注入することで Cd 錯体を生成した。本手法では、生成した Cd 錯体が溶媒に不溶であり、急激に析出することでナノ粒子として得られる。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、Cd 錯体は粒径約 20 nm の球状ナノ粒子として得られた（図 4）。トルエンまたはジクロロメタンを用いて作製した Cd(TPPE)NPs 分散液について、吸収、発光スペクトルを測定した（図 5）。トルエン分散液では 340 nm に最大吸収波長、470 nm に最大発光波長を持つことが分かった。さらに、吸収、発光スペクトルピークの差について、トルエン分散液の場合は 130 nm とストークスシフトが大きく自己吸収が少ない効率的な発光を示すことが分かった。

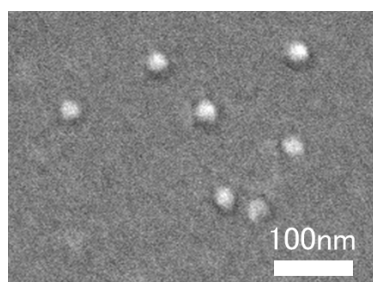


図 4 Cd(TPPE)NPs の SEM 像

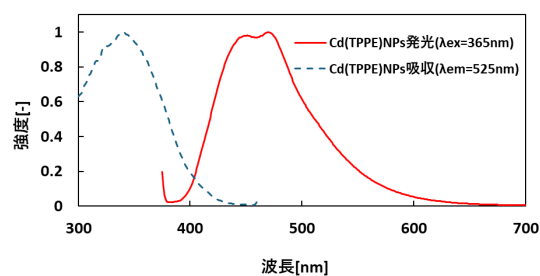
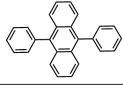
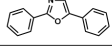


図 5 Cd(TPPE)ナノ粒子の吸収、発光スペクトル

6. プラスチックシンチレータの作製と物性評価

研究のシンチレータはポリスチレンに Cd(TPPE)NPs を分散させることで、放射線に励起されたポリスチレンからエネルギー移動を経て錯体ナノ粒子が発光することを想定した。しかし、ポリスチレンの発光波長 328 nm に対し、錯体の吸収波長が 407 nm と離れているため、エネルギー移動を効率的に行えず、発光量の低下につながってしまう。そこで、エネルギー移動を効率化するために吸収波長が 300~400 nm、発光波長が 350~420 nm の波長転換剤を添加した。検討した波長転換剤は 9,10-Diphenylanthracene(DPA)、2,5-diphenyloxazol(DPO)、p-Terphenyl(p-Ter)の 3 種類であり、それぞれ吸収、発光波長と分子サイズが異なっている(表 1、図 6)。また、Cd(TPPE)の結晶には細孔が存在し、この中に波長転換剤が侵入することで分子間距離が縮まり、エネルギーの移動がより効率的に進むことが期待できる。

表 1 検討した波長転換剤

		
9,10-Diphenylanthracene (DPA)	2,5-diphenyloxazol (DPO)	p-Terphenyl (p-Ter)
極大吸収波長	374	280
極大発光波長	434	365
分子サイズ	大	小

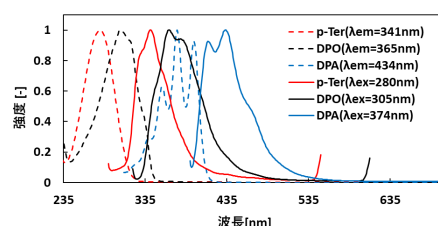


図 6 波長転換剤の吸収、発光スペクトル

続いて、プラスチックシンチレータを作製した。Cd(TPPE)ナノ粒子分散液をロータリーエバポレーター、コンビニエバポレーターを用いて 20 ml 程度まで溶媒を蒸発させた。その後、DPA または p-Ter を錯体に対して 0.5 eq、DPO の場合は 1.0 eq になるように添加、さらにポリスチレンを 0.3g 添加して攪拌した。続いて、ナノ粒子の凝集や沈殿を軽減するために 15 分のソニケーションを行った後、トルエンの場合は 70℃で 5 日間静置、ジクロロメタンの場合は 40℃で 3 日間静置することで溶媒を留去し、乾燥させた。錯体濃度は仕込み量で全体の約 14wt.% となり、得られたプラスチックシンチレータはやすりで表面を磨き、縦横約 5.0 mm、厚さ約 0.4 mm に成形してシンチレーション測定を行った。

作製したサンプルについて、PL での発光スペクトル (図 7) と、X 線ラジオルミネッセンス (XRL) スペクトル (図 8) を測定した。XRL スペクトル測定時、X 線発生器は CuKα ターゲットを 40 mA および 40 kV で動作させた。PL での発光スペクトルと X 線励起における発光スペクトルはどちらも約 520 nm の位置に発光ピークが見られ、作製したプラスチックシンチレータは X 線励起においても発光を示すことが分かった。また、添加した波長転換剤の種類によってピーク位置には数 nm 程度の違いが見られ、錯体に吸収されなかった波長転換剤の発光がわずかにノイズとして現れていることが考えられる。

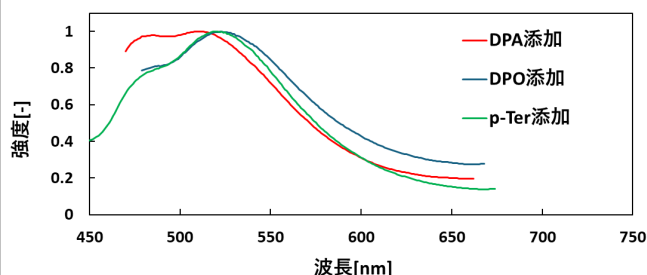


図 7 PL 発光スペクトル ($\lambda_{ex}=365nm$)

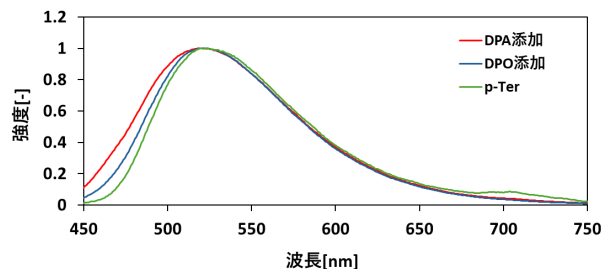


図 8 XRL スペクトル

各サンプルについて ($\lambda=300\text{ nm}$) の光による励起条件での発光量子収率 (PLQY) を測定した。各サンプルの PLQY をまとめた表を表 3.2 に示す。発光量子収率は DPO を添加した場合で 79.3% と最も高いことが分かった。DPO は発光ピークが 365 nm であり、Cd(TPPE)NPs の吸収ピーク 340 nm と近いこと、エネルギー移動時のロスが少なく、高い発光量子収率につながったと考えられる。

続いて、作製したサンプルについて γ 線励起 (γ 線源: ^{22}Na 511 keV) における発光減衰曲線を測定し、発光寿命 τ を求めた。発光減衰曲線を図 9 に示す。DPO、p-Ter を添加したサンプルの減衰曲線は類似しており、どちらもシングルナノ秒オーダーの優れた発光寿命を示したが、特に DPA を添加した場合には発光寿命が 1.6 ns と非常に優れた応答速度であった。これまでの研究で得られた Zn(TPPE)NPs 分散プラスチックシンチレータの発光寿命は 2.5 ns であり、本研究で作製した Cd(TPPE)NPs 分散プラスチックシンチレータはこれより優れた応答速度を示した。また、オージェフリー発光を用いるハロゲン化物のシンチレータなど、高速応答を志向したシンチレータと同程度の発光寿命であり、非常に優れた応答速度であるといえる。

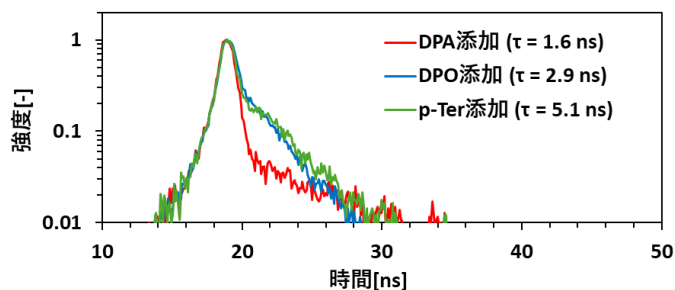


図 9 発光減衰曲線

続いて、作製したプラスチックシンチレータの波高 (PH) スペクトルを測定した (図 10)。また、発光量が既知である市販の鉛化合物添加プラスチックシンチレータ NE142 の波高スペクトルも測定し、NE142 のピーク位置とサンプルのピーク位置を比較することでサンプルの発光量を算出した (表 2)。DPO を添加した場合にはピークが見られず、発光量を算出することが出来なかったが、DPA、p-Ter を添加したサンプルでは 2750 光子/MeV の発光量を得ることができた。高速応答を志向したハロゲン化物のシンチレータの発光量は 1000 光子/MeV 未満であり、これと比較すると DPA、p-Ter を添加したサンプルは高速応答志向のシンチレータとして良好な発光量が得られたといえる。一方で、Zn(TPPE)NPs 分散プラスチックシンチレータや NE142 の発光量は 5000 光子/MeV 以上であり、これらの性能には劣る。そのためさらなる発光強度の向上を目指して波長転換剤の濃度や錯体ナノ粒子作製時の温度など、作製条件の最適化を行っていくことが今後の課題である。

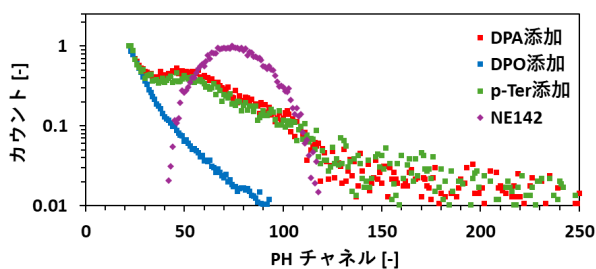


図 10 波高スペクトル

表 2 発光量

検討した波長転換剤	発光量[光子/MeV]
DPA	2750
DPO	-
p-Ter	2750

7. まとめ

高い発光強度と短い発光寿命を両立するシンチレータの実現を目指し、Cd 錯体ナノ粒子 Cd(TPPE)NPs を蛍光剤とするプラスチックシンチレータを作製した。実際、作製した Cd(TPPE)NPs 分散プラスチックシンチレータは、1.6 ns の高速応答を示しながら 2750 光子/MeV の発光量が得られ、高速応答志向のシンチレータとして良好な発光強度を示す有用なシンチレータ材料として期待できる。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) Atsushi Sato, Arisa Magi, Masanori Koshimizu, Yutaka Fujimoto, Shunji Kishimoto, Keisuke Asai, Photoluminescence and Scintillation characteristics of Bi-Loaded PVK-based plastic scintillators for the high counting-rate measurement of high-energy X-rays, *RSC Advances*, 2021, **11**, 15581-15589.
- 2) S-S. Zhao, Li Chen, Lei Wang, Zhigang Xie, Two tetraphenylethene-containing coordination polymers for reversible mechanochromism, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 7048-7051.