

蛍光材料を利用した各種センサの開発

-温度センサ、破壊センサ、
X線センサへの応用-

東洋大学 理工学部 応用化学科
教授 勝亦 徹

結晶からの発光現象を利用したセンサ開発

通常の蛍光

紫外線など
短波長の光



結晶



蛍光、燐光

蛍光センサ、ディスプレイ
照明

X線、 γ 線など
高エネルギーの
放射線



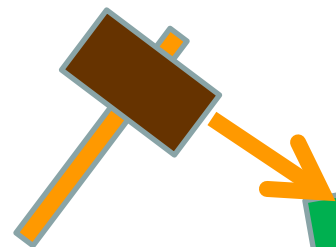
結晶



シンチレーション

X線センサ、放射線検出器
医療応用(CT、X線)

破壊、変形など
チカラ(応力)



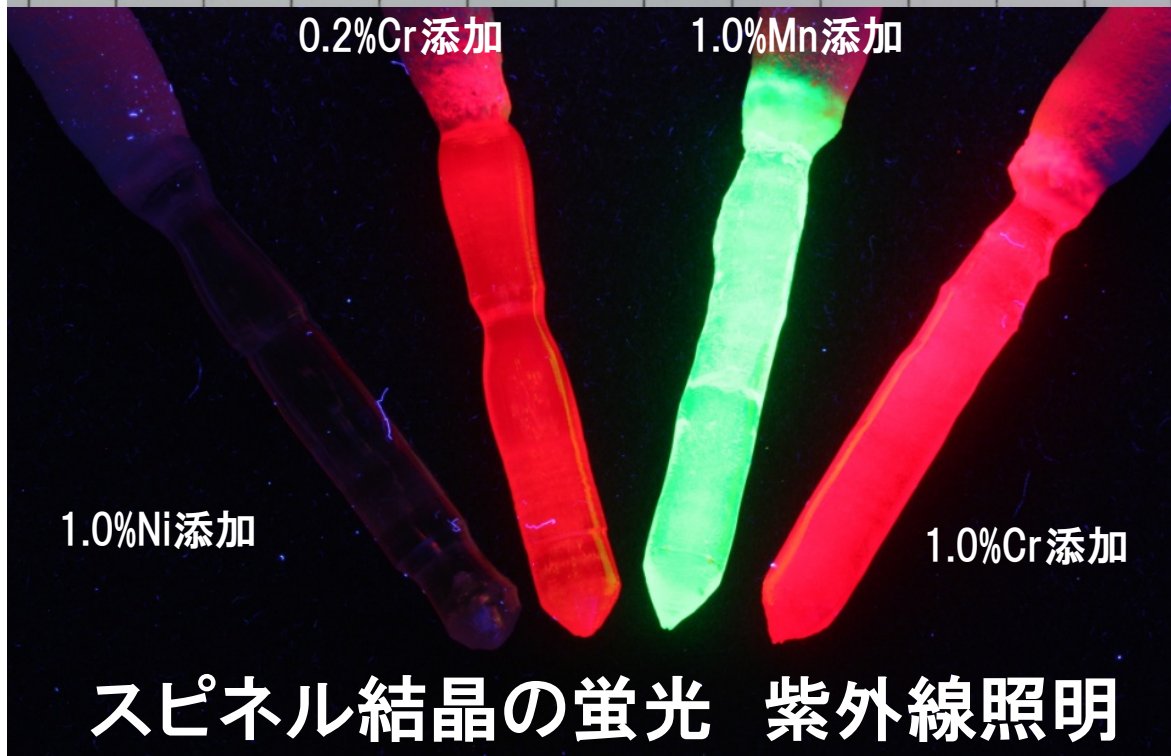
結晶

結晶



メカノルミネッセンス
破壊光
応力発光

破壊センサ、応力検出

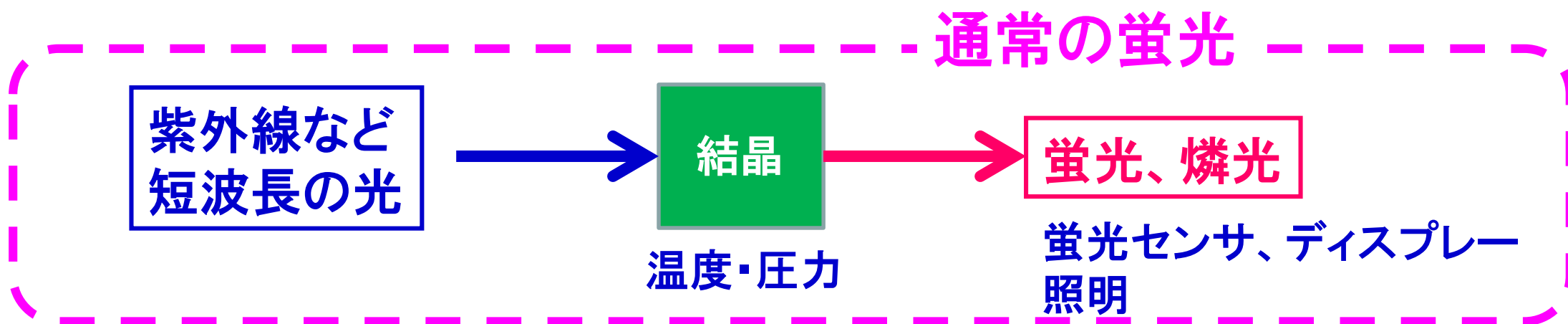


FZ法で育成したスピネル結晶と結晶育成装置



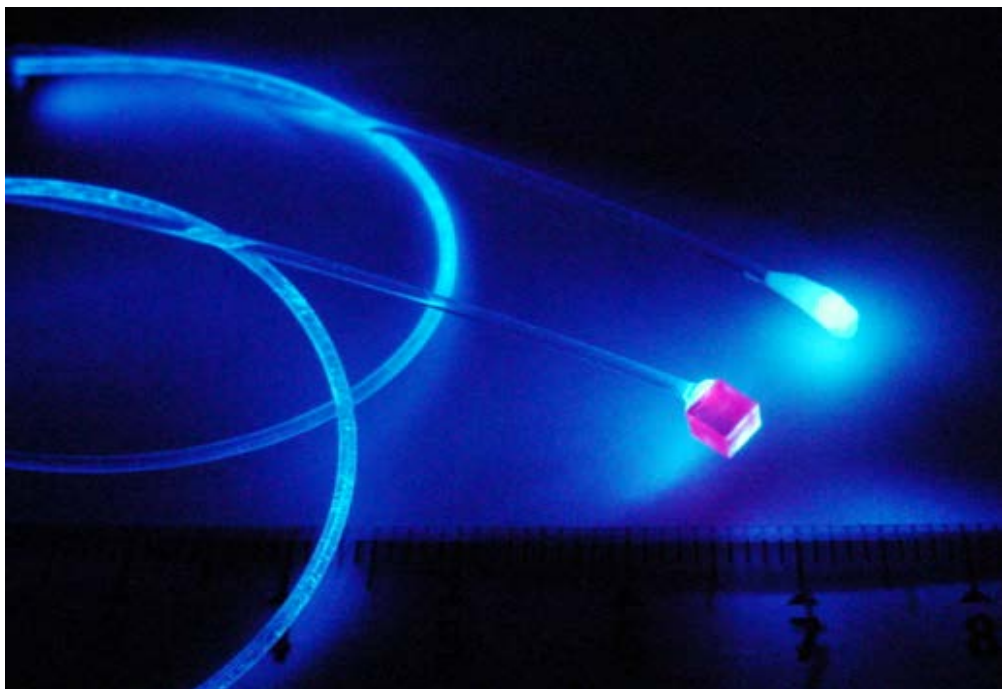
FZ法結晶育成装置

結晶からの蛍光を利用した温度センサの開発

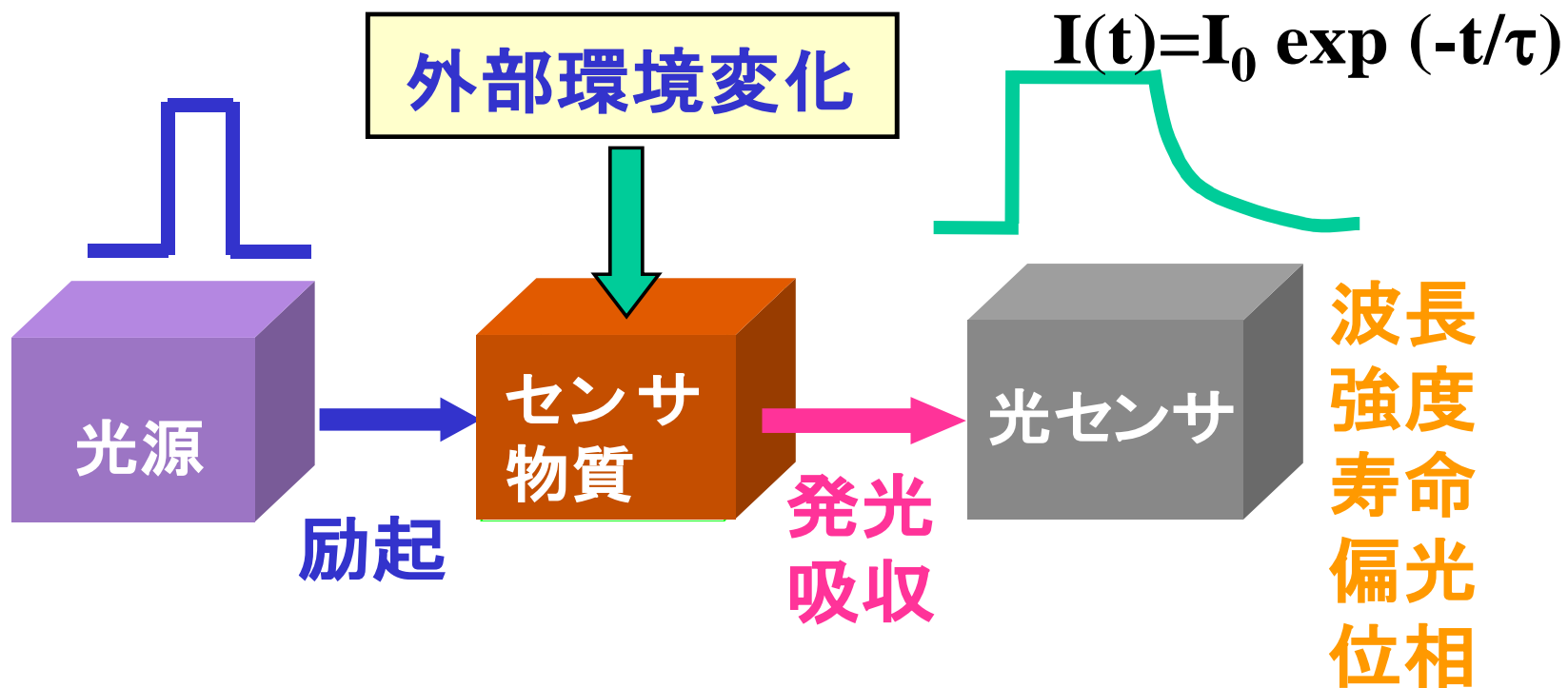


想定される用途

- ・ 熱電対やサーミスターに代わる特殊環境での温度センサとして蛍光温度センサが利用できる。
- ・ LEDを光源として利用することにより、小型で性能の良い蛍光温度計が開発できる。



蛍光を使ったセンサの動作原理

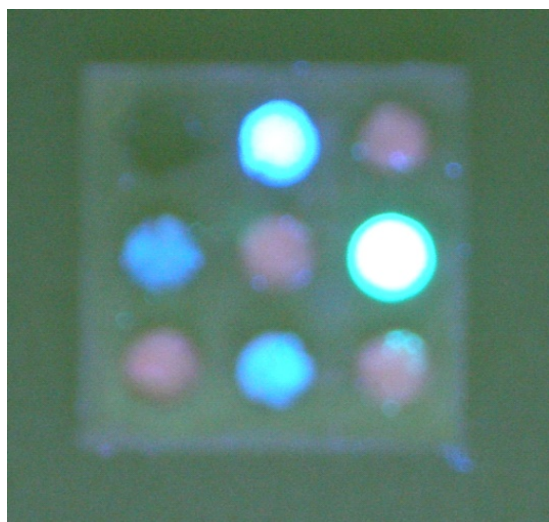
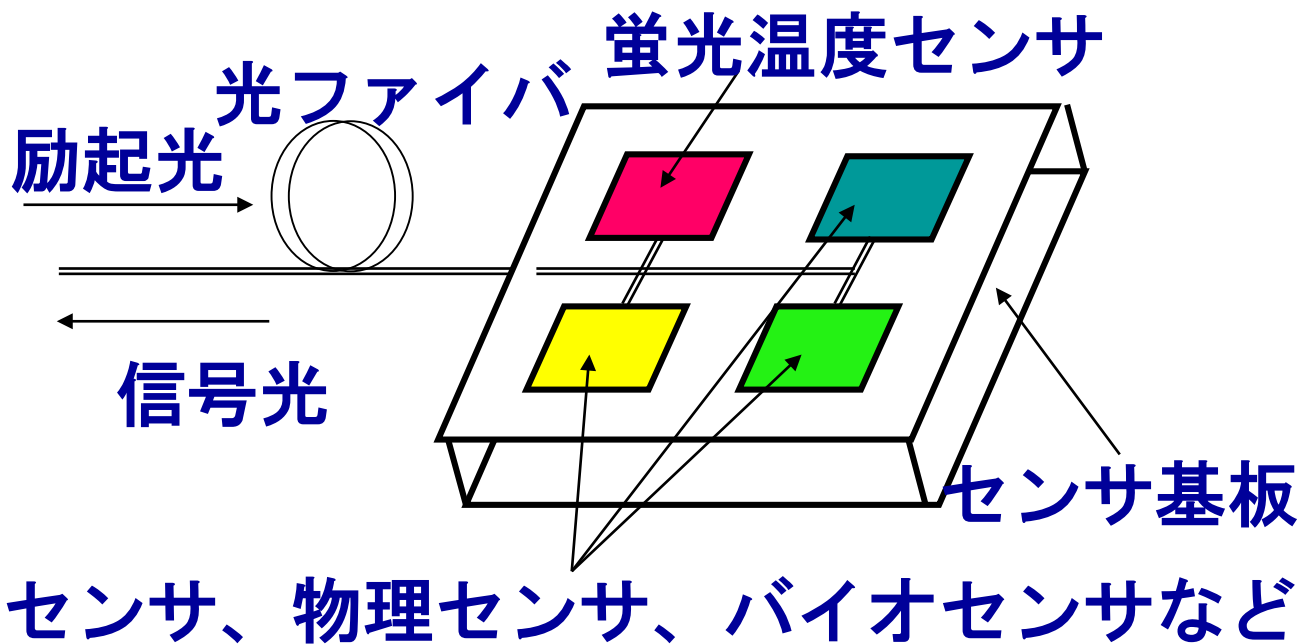


結晶からの蛍光を利用した温度センサ材料

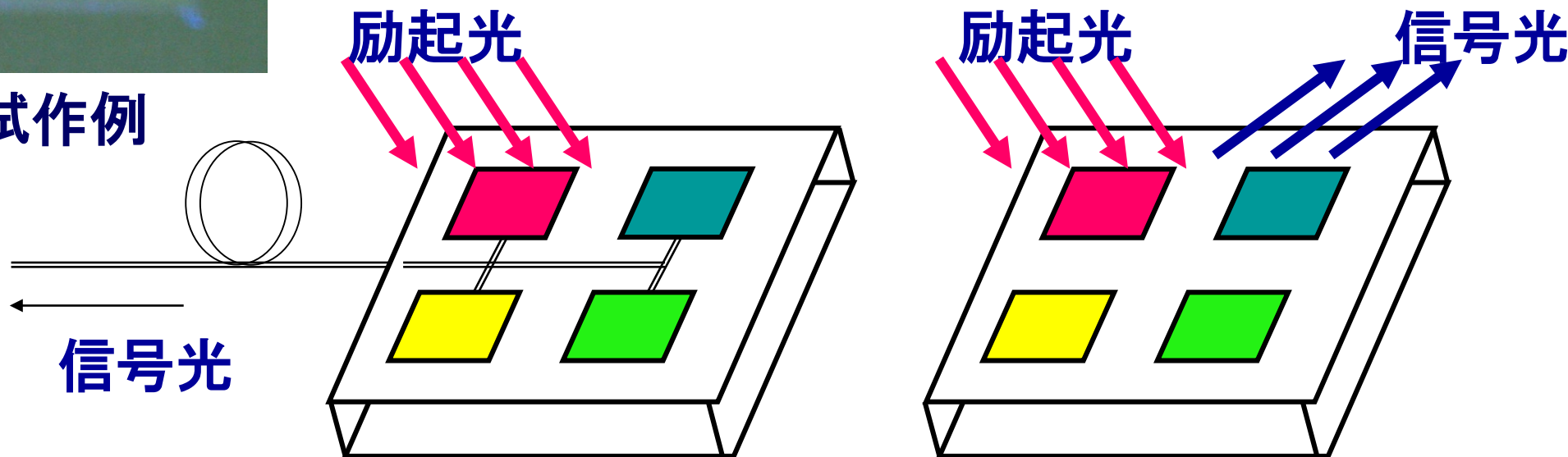
分類	センサ材料	化学式	温度測定方式
結晶	ルビー サファイヤ	Cr:Al ₂ O ₃ Ti:Al ₂ O ₃	寿命・強度 強度
	スピネル	Cr:MgAl ₂ O ₄ Ti:MgAl ₂ O ₄	寿命・強度 強度
	ガーネット	Cr:Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Pr:Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Eu:Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Tb:Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Tm:Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂	寿命・強度 強度 強度 強度 寿命 寿命
	オルソ アルミネート	Cr:YAlO ₃	寿命・強度
	超燐酸塩	TbP ₅ O ₁₄	強度
	長残光蛍光体	Eu,R:SrAl ₂ O ₄ Eu,R:CaAl ₂ O ₄ (R:希土類金属元素)	寿命・強度 寿命・強度
		Eu,Dy:SrAl ₁₂ O ₁₉	強度
ガラス	Er添加SiO ₂ R:SiO ₂ (R:希土類金属元素)	寿命・強度 強度・熱励起発光	
有機分子	ローダミン フルオレセン でんぷん	強度 強度 強度	
コンポジット	各種蛍光体と シリコーン樹脂の混合物など	強度	

光応用センサの集積化・ハイブリッド化・2次元化

各種センサの温度補償のために
蛍光温度センサを搭載する。
CCDカメラの利用
蛍光画像に利用



試作例



スピネルおよびフォルステライト結晶の X線励起による発光

X線、 γ 線など
高エネルギーの
放射線

結晶

シンチレーション

X線センサ、放射線検出器
医療応用(CT、X線)

想定される用途

- Mn添加スピネル、Mn添加フォルステライト、希土類超リン酸結晶を理化学用・医療用のX線検出器やX線イメージセンサとして利用する。
- 潮解性が無く、機械強度が高く、発光が強い。

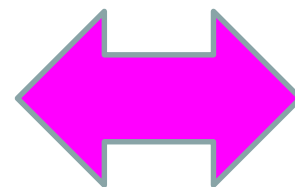
安定性が高く、機械的強度が強く、大型結晶が育成可能な材料を使ったX線蛍光体の開発

Mn添加 MgAl_2O_4 結晶（スピネル）

Mn添加 Mg_2SiO_4 結晶（フォルステライト）

希土類超リン酸結晶

重い元素（原子番号大）
ホトマル感度波長
発光寿命が短い



化学的安定性
機械的強度
軽い
大型結晶
安価

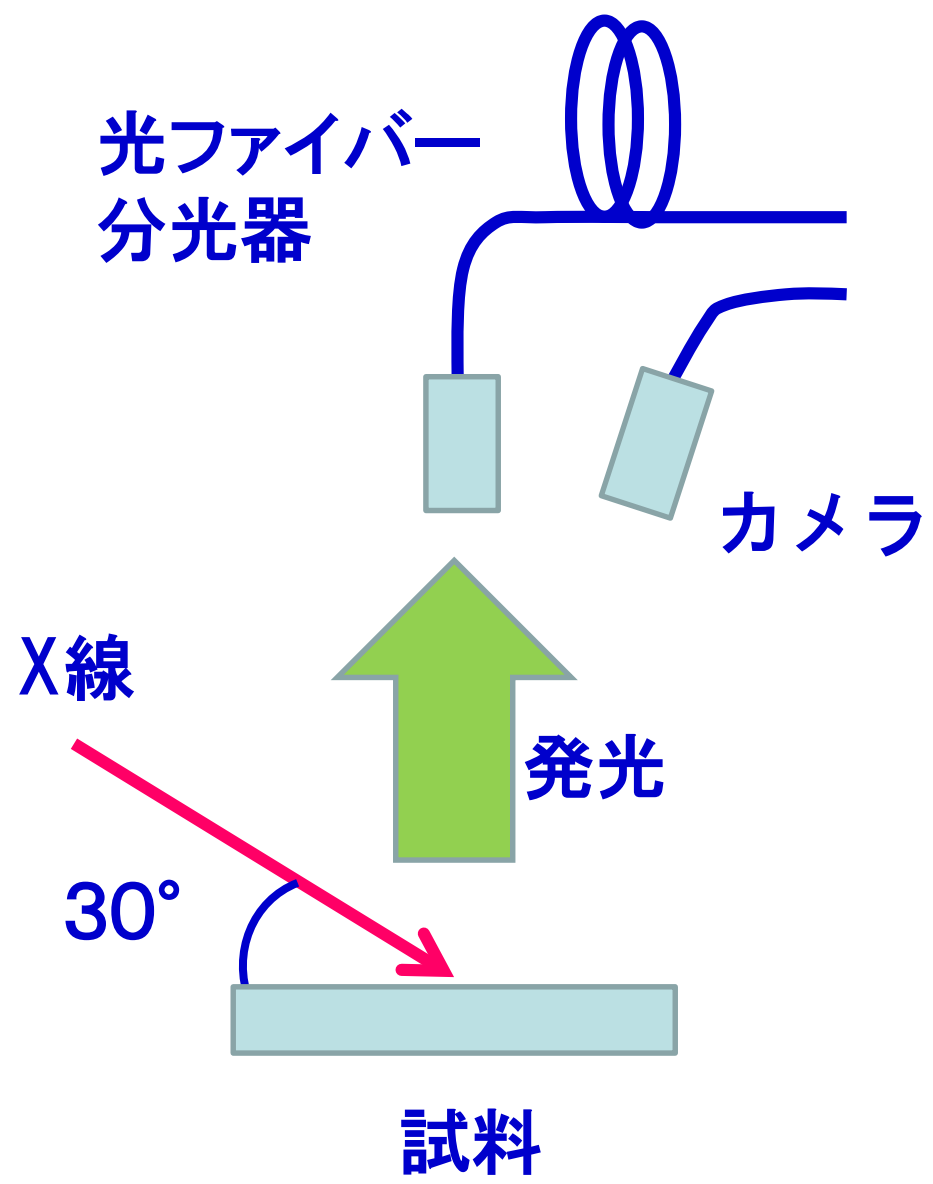
両方を満足することは困難

従来は重い元素を使っていたが、検出するX線の波長によっては、軽元素でも十分X線吸収係数は大きい

探索手段： X線励起発光の評価

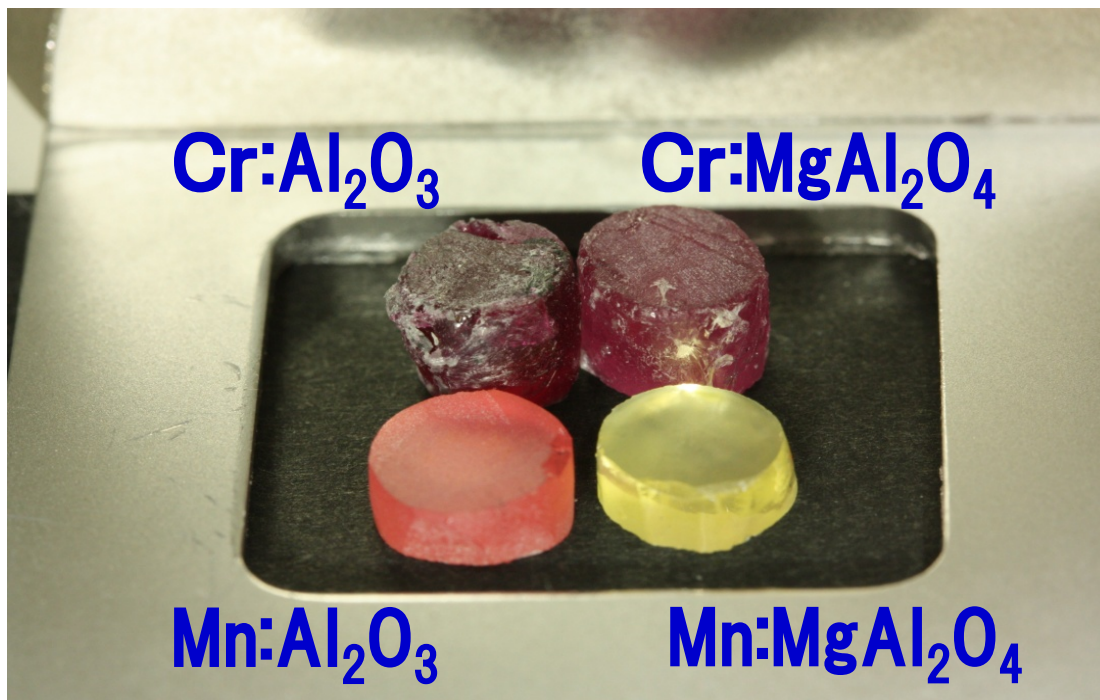


X線粉末回折装置

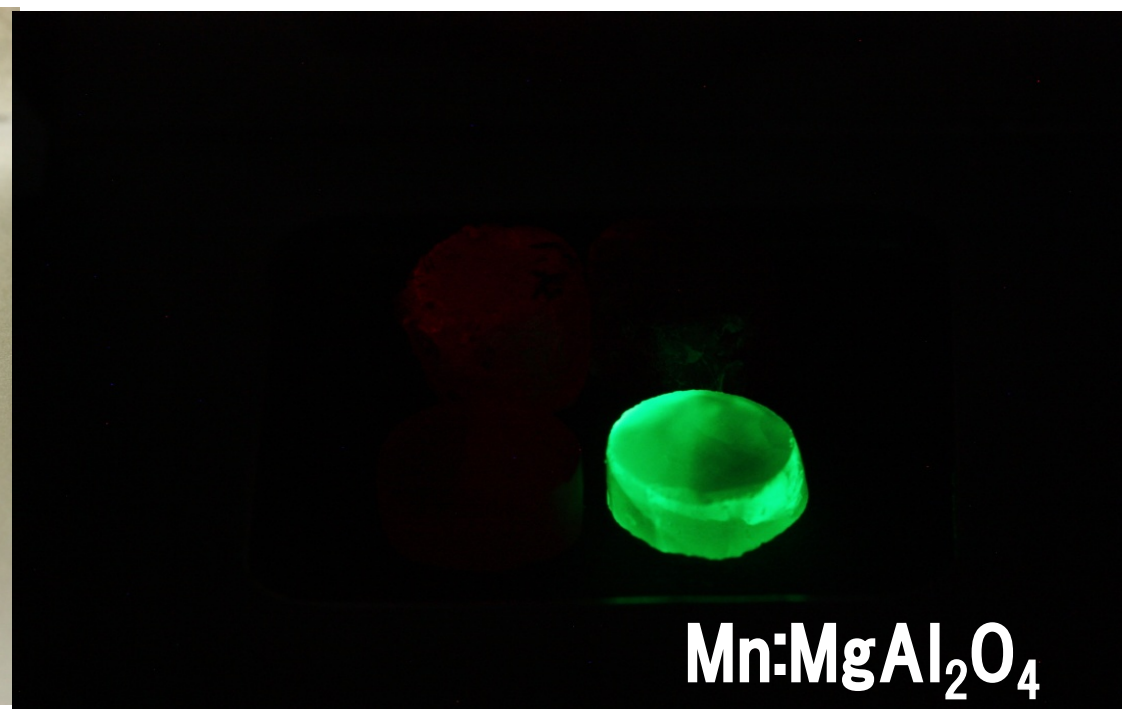


実際にX線励起発光を評価して材料探索を行った。

X線励起によるスピネルの発光



可視光照明

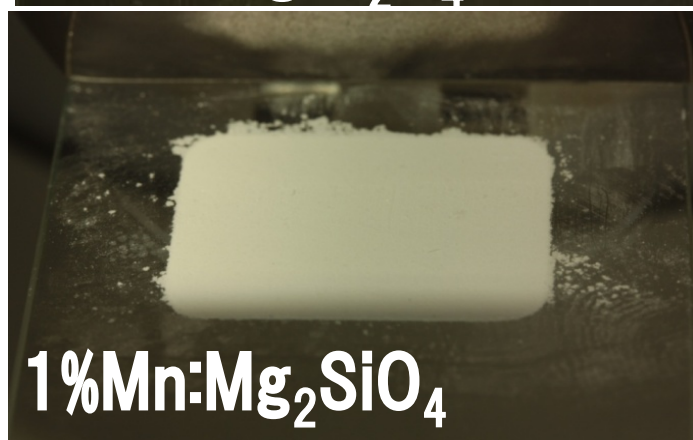
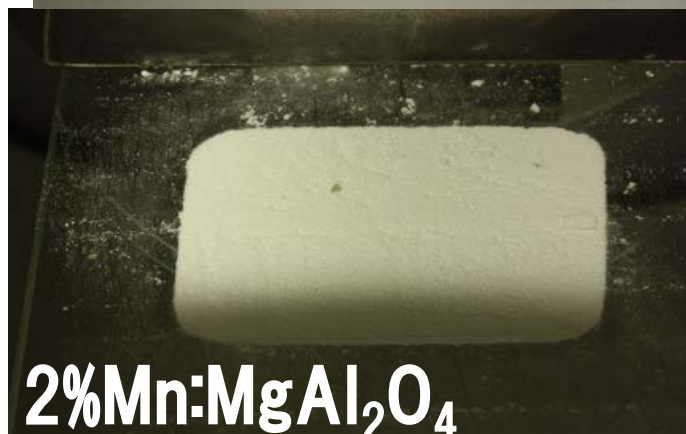
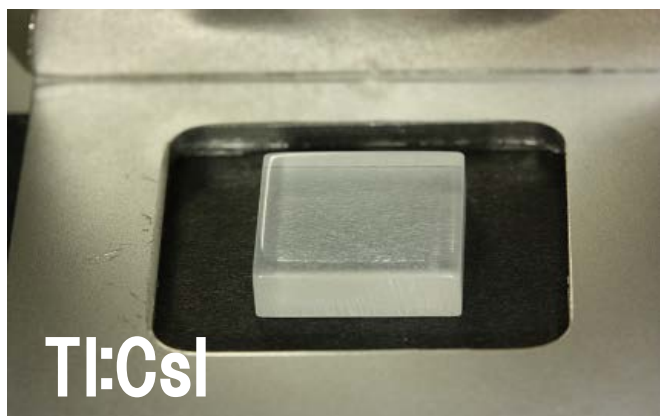


X線照射

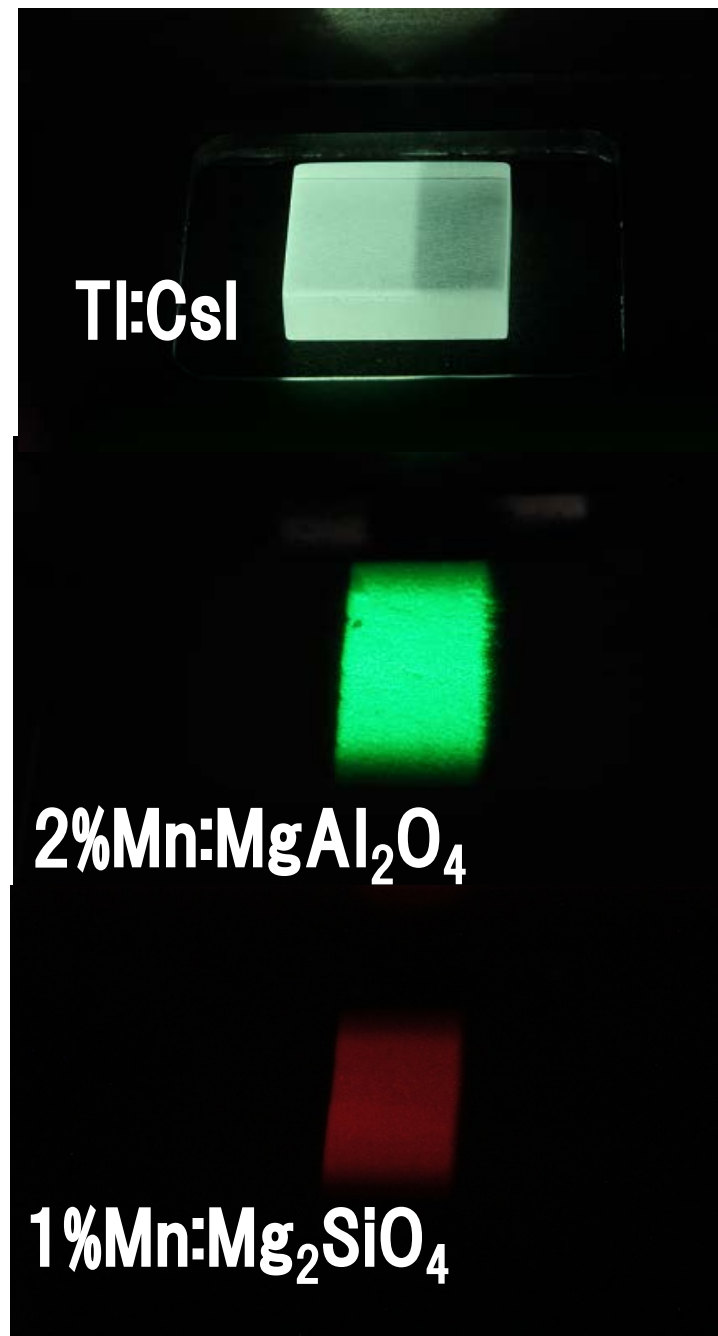
CuX線管(40kV-30mA)を角度 30° で照射した。

Mn添加スピネル、Mn添加フォルステライト、希土類超リン酸塩は、X線励起で光る。

X線励起による発光画像

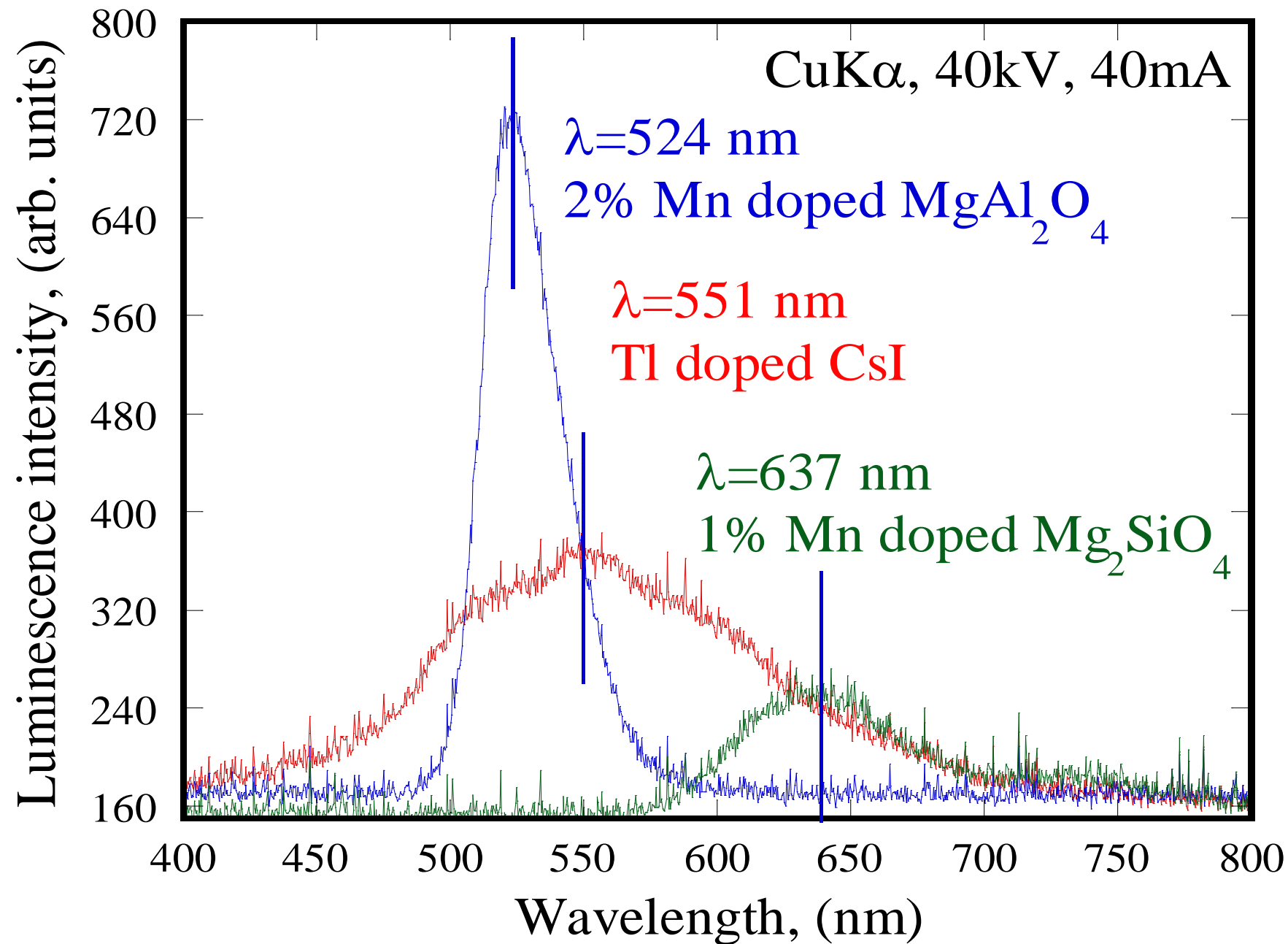


可視光照明

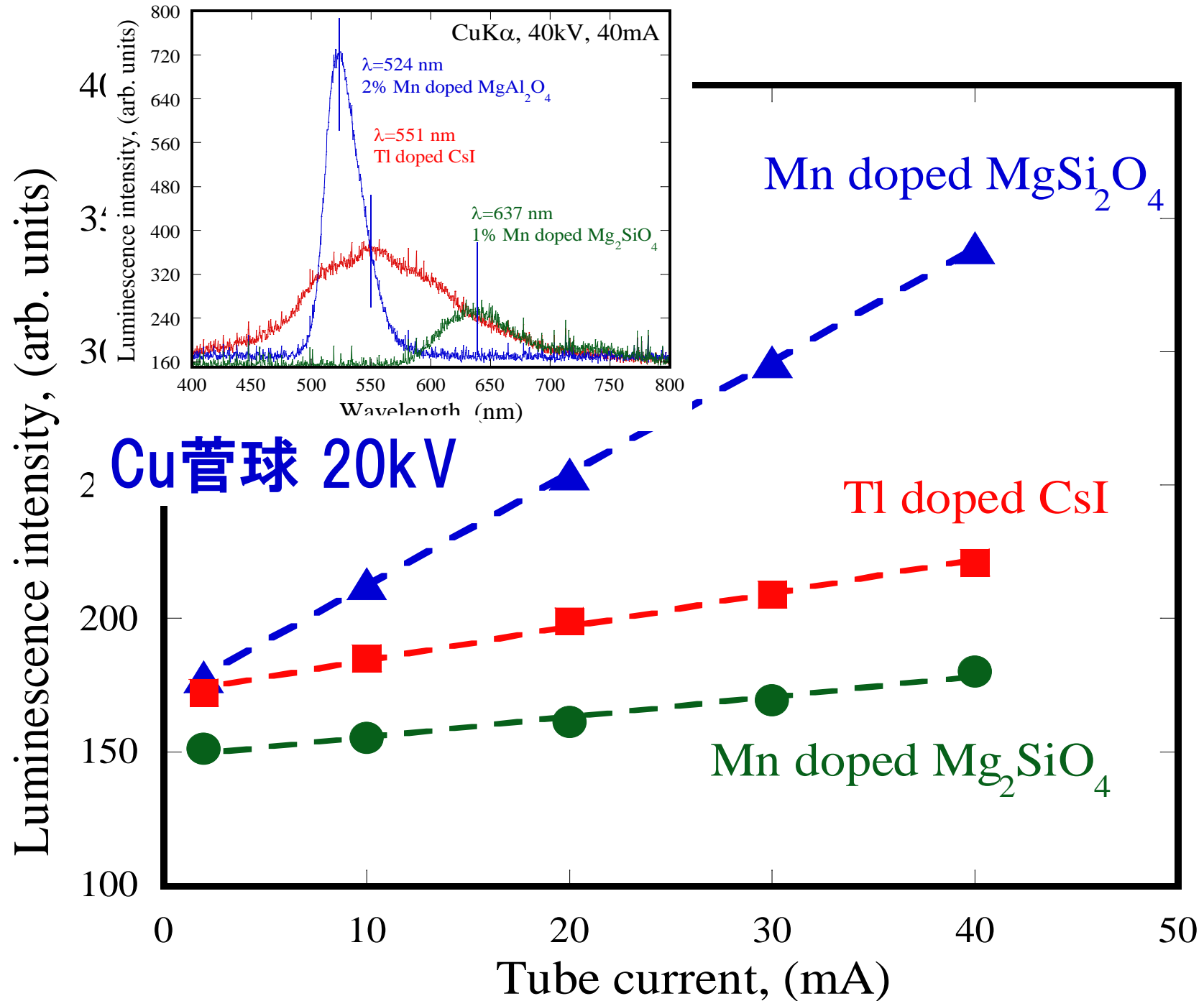


X線励起

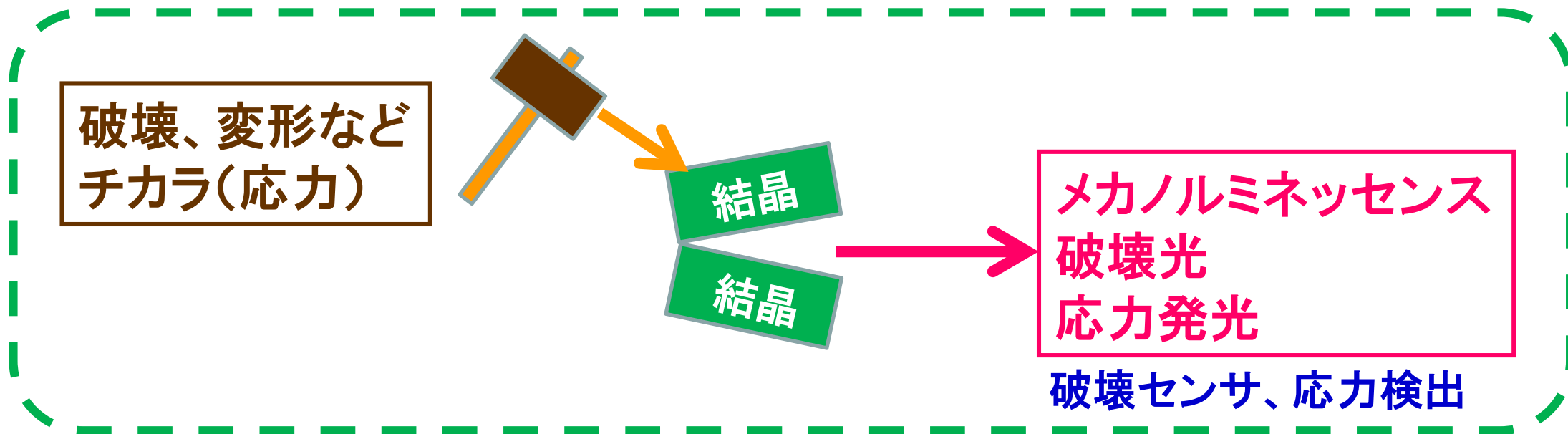
X線励起によるスピネル、フォルステライトの発光



励起X線管電流による発光の変化



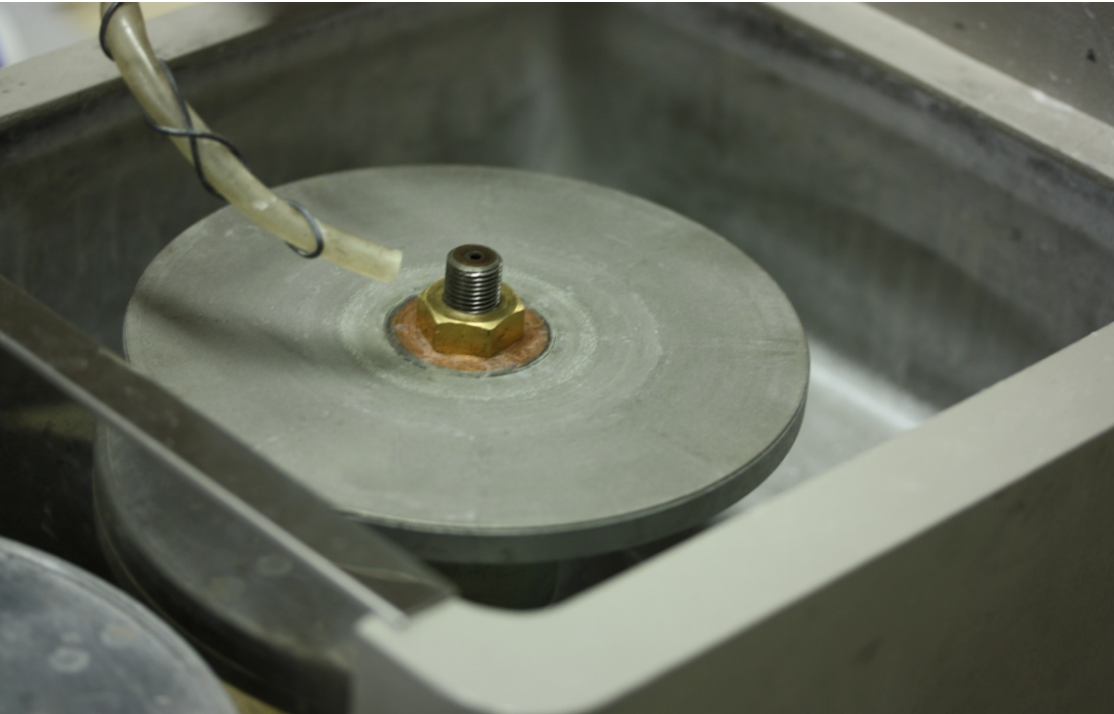
ルビーおよびスピネル結晶の 切断研磨に伴う発光



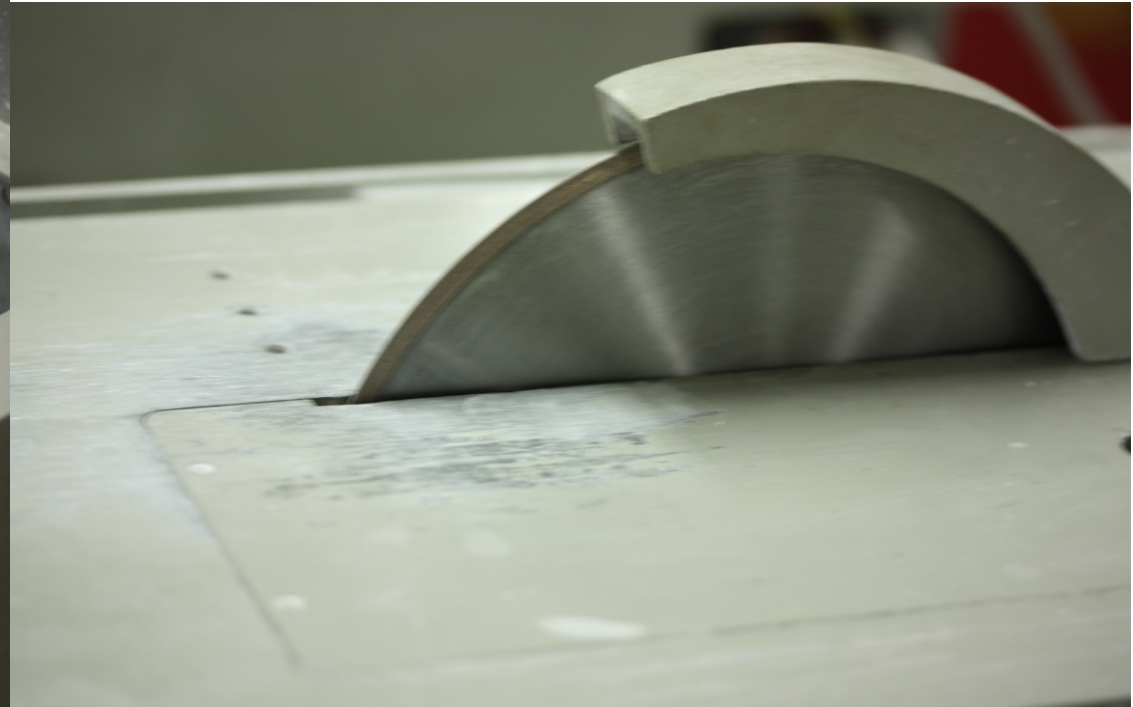
想定される用途

- ・ ルビーやスピネル結晶は、破壊センサや加工センサとして利用できる。
- ・ 光ファイバセンサ形状にすれば、再現性、定量性が確保できる。

結晶の加工



ダイヤモンド研磨盤を使った結晶研磨装置



ダイヤモンド刃を使った外周刃型結晶切断装置

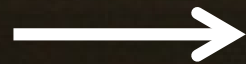
“宝石は磨けば光る” とよく言われますが、ルビーやスピネルは磨いている最中にも光っていました。

結晶研磨に伴うルビーからの発光

ルビー結晶

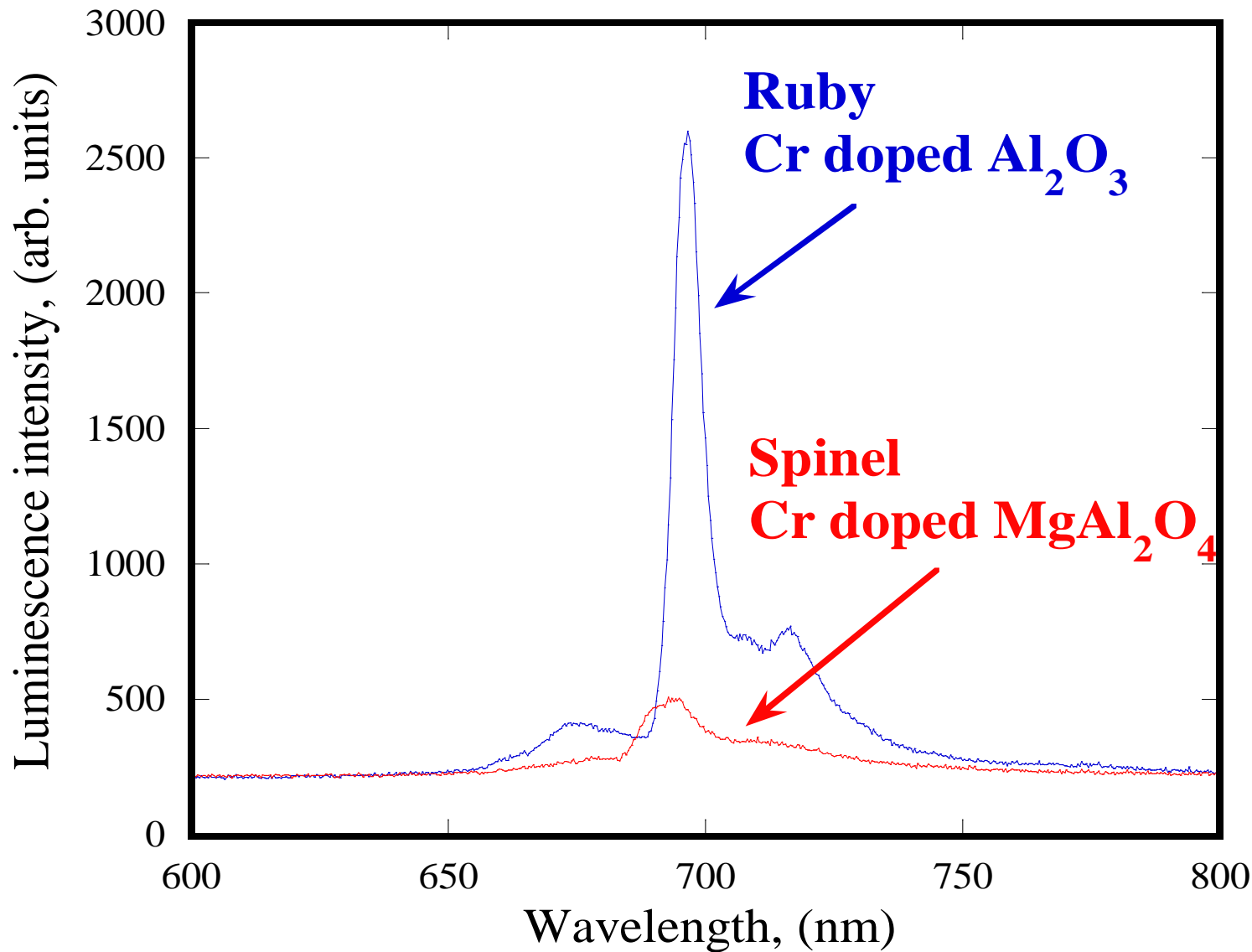
赤色の残光
蛍光寿命数ミリ秒と同程度

ダイヤモンド研磨盤



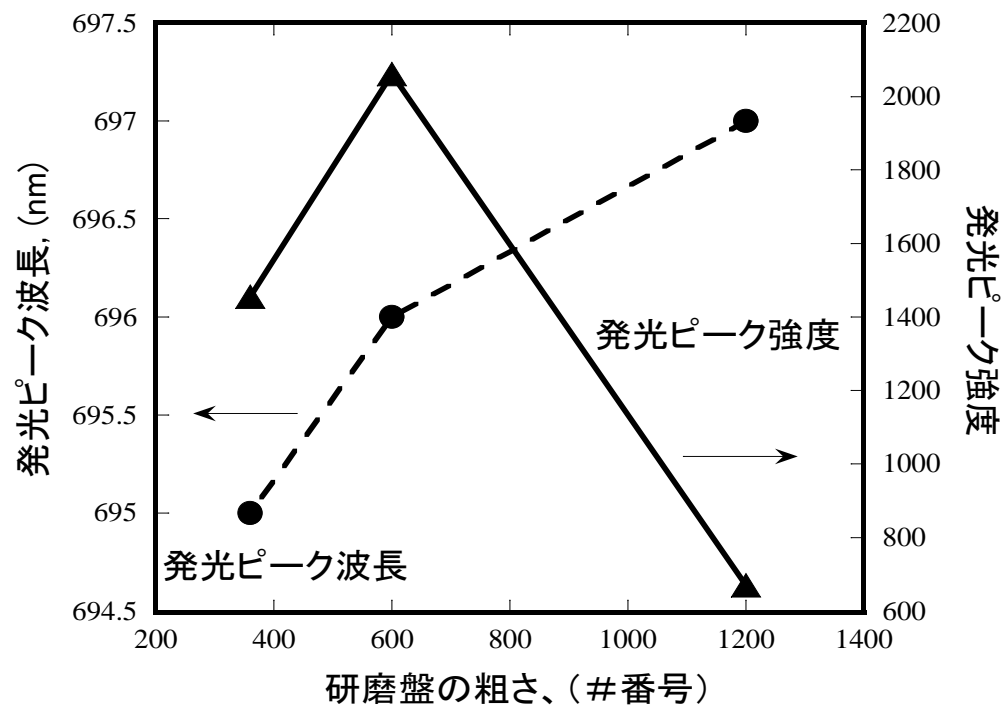
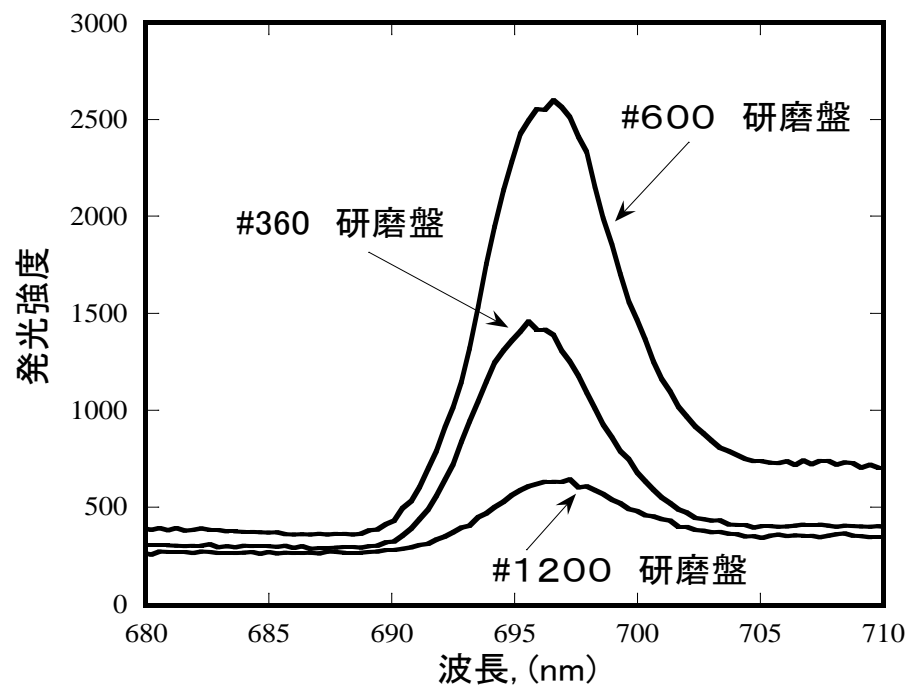
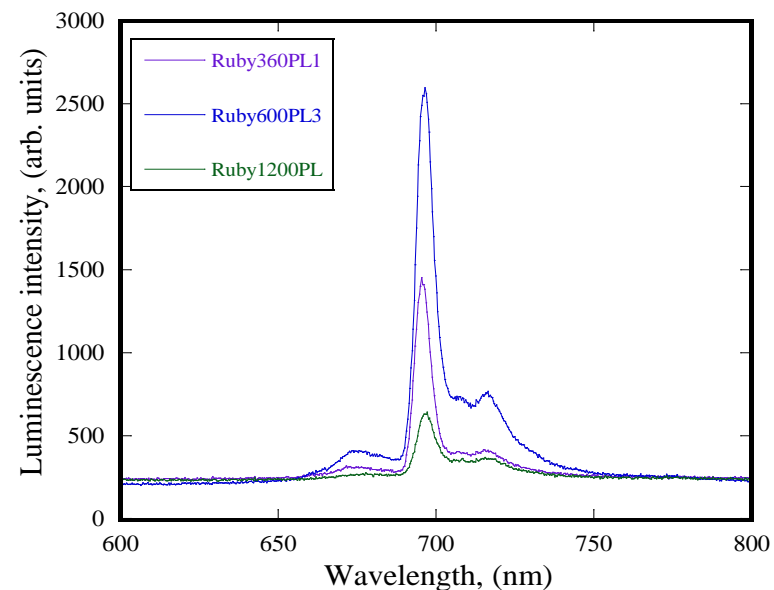
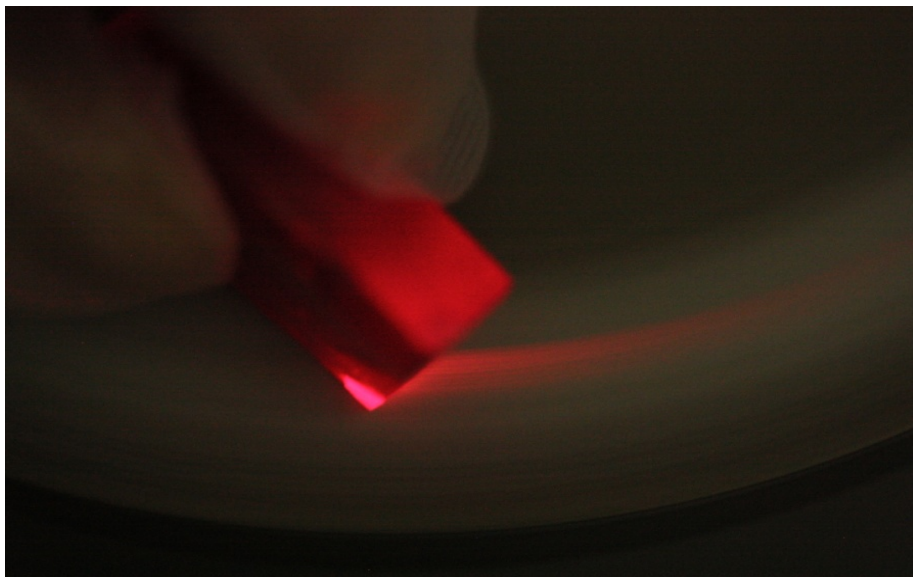
回転方向





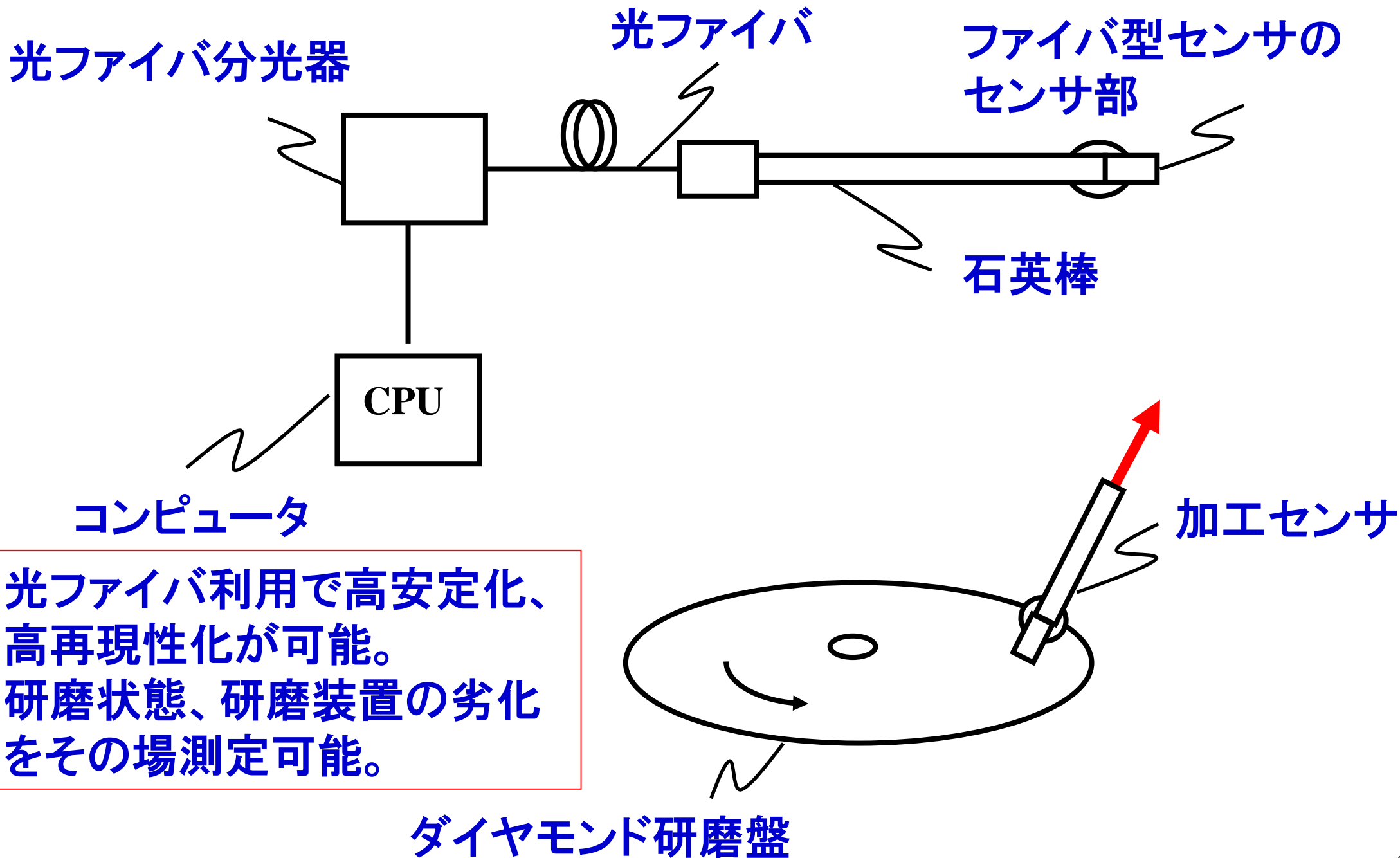
ルビーおよびCr添加スピネルの研磨の際の赤色発光スペクトル。
ピーク形状は、光励起による蛍光スペクトルと良く一致した。

ルビー加工時の発光スペクトルの特徴

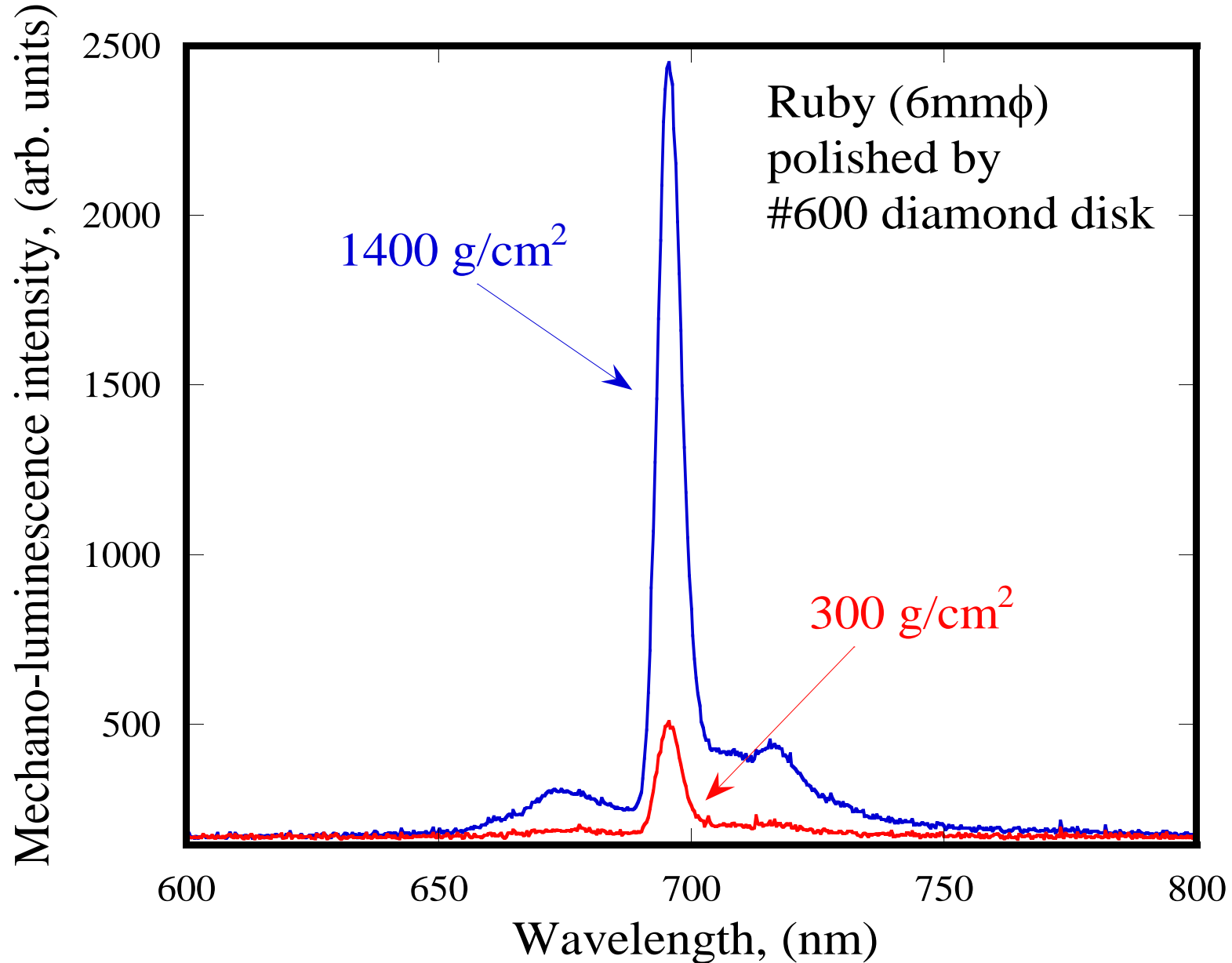


加工条件で、ピーク強度、ピーク波長が変化した。

破壊発光を利用した光ファイバ型加工センサ



破壊発光を利用した光ファイバ型加工センサの発光



ルビーの結晶研磨に伴う赤色発光ピーク強度の荷重による変化、荷重1400g/cm²と300g/cm²

企業への期待

- 蛍光温度計の試作。
- Mn添加スピネル結晶、Mn添加フォルステライト結晶、希土類超リン酸結晶を使った、X線・ γ 線検出器の試作。
- 大型結晶の作製とX線イメージセンサの試作、理化学用、医療用センサへの適用。
- ルビー、スピネル結晶の破壊発光を利用した、結晶加工センサの試作および、LED用サファイヤ基板加工技術への適用。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : シンチレータ結晶
- 出願番号 : 特願2013-51265
- 出願人 : 学校法人東洋大学
- 発明者 : 勝亦 徹

Mn添加スピネル
Mn添加フォルステライト

- 発明の名称 : 加工状態監視用センサー素子
- 出願番号 : 特願2013-51263
- 出願人 : 学校法人東洋大学
- 発明者 : 勝亦 徹

ルビー、Cr添加スピネル

- 発明の名称 : シンチレータ結晶
- 出願番号 : 特願2013-167345
- 出願人 : 学校法人東洋大学
- 発明者 : 勝亦 徹

希土類超リン酸結晶

お問い合わせ先

東洋大学

知的財産・産学連携推進センター（研究協力課）

TEL 03-3945-7564

FAX 03-3945-7906

e-mail ml-chizai@toyo.jp