

## 解説

## 新材料・新技術開発と大学発ベンチャーを通じた社会実装

吉川 彰<sup>1,2,3,4,5,6</sup><sup>1</sup>東北大学金属材料研究所, 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1<sup>2</sup>東北大学未来科学技術共同研究センター, 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-10<sup>3</sup>株式会社C & A, 980-0811 宮城県仙台市青葉区一番町 1-16-23<sup>4</sup>株式会社E X A, 980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-40<sup>5</sup>株式会社MIT, 980-0811 宮城県仙台市青葉区一番町 1-16-23<sup>6</sup>未来イメージング株式会社, 970-1153 福島県いわき市好間町上好間字小館 20

## Development of New Materials and Technologies at University and Their Social Implementation through Academic Start-ups

Akira YOSHIKAWA<sup>1,2,3,4,5,6</sup><sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577<sup>2</sup>New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-10 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai, 980-8579<sup>3</sup>C&A Corporation, 1-16-23, ichibancho, Aoba-ku, Sendai, 980-0811<sup>4</sup>EXA Corporation, 6-6-40, Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579<sup>5</sup>MIT Corporation, 1-16-23, ichibancho, Aoba-ku, Sendai, 980-0811<sup>6</sup>Mirai Imaging Corporation, 20, Kodate, Kamiyoshima, Yoshimamachi, Iwaki, 970-1153

Received June 6, 2022; E-mail: akira.yoshikawa.d8@tohoku.ac.jp

“University-launched start-ups” are expected to create products and services based on the research results of universities, and contribute to the convenience and well-being of civil society through social implementation. The situation around university-launched start-ups and the business model of our laboratory's start-up were introduced. As examples of social implementation, the practical use of two types of garnet scintillators and the development of the OCCC method were introduced. The Pr:LuAG developed in our laboratory has excellent properties: its light output is several times higher than that of BGO and its scintillation decay time is about 20 ns. Energy resolution is higher than that of other scintillators for PET. 4-inch diameter bulk single-crystal growth technology has been established and commercialized by Furukawa Corp. and C&A. Positron Emission Mammography equipped with Pr:LuAG has been commercialized by Mirai-Imaging Corp. and is used in several hospitals including Nippon Medical School Hospital. Ce:GAGG (L.Y. of 58,000 ph./MeV,  $\Delta E$  of 4.5%, scintillation decay time of 90 ns) has been commercialized and is used in real-time dosimeters and Compton cameras. The OCCC method has been successfully used to grow GAGG and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the melts in air. This method has caught the attention of many people not only because it is cost-effective without the use of precious metals, but also because it can potentially solve problems related to the quality of crystals.

Key Words: *Single Crystal, Melt growth,  $\mu$ -PD method, CZ method, Ce: GAGG, Pr:LuAG, OCCC method, Academic Start-ups*

## 1. 大学発ベンチャーとは？

「大学発ベンチャー」は大学等の研究成果を基に製品・サービスを創造し、社会実装により、市民社会の利便性や幸福に寄与することが期待されている。近年のピッチコンテストなどを拝見すると、単なる社会実装に留まらず、イノベーションをもたらすことも期待されている。経済産業省の2020年度の「大学発ベンチャー実態等調査」によるとコロナ禍にあっても大学発ベンチャーの企業数及び増加数ともに過去最高となり、2020年度は2901社と、2019年度の2566社から335社増加している(Fig.1)。

また、2000年以降に創業して上場を果たした大学発ベンチャーは合計66社(2021年1月時点)となっており、2020年度にも2社がIPOに成功している。上場している大学発ベンチャー企業66社の合計の時価総額は3兆630億円とされ、前年比で5580億円増加している[1]。こうした状況から「大学発ベンチャーは大きな価値を生む」と認識され、VCやCVCも巻き込んで経済的な観点からも期待されている。

国が掲げる成長戦略の中にも「世界に勝てる大学改革」として、米国のスタンフォード大学等をモデルとして「日本の大学も自分でビジネスを始めよう」という動きが出ており、①大学の知財を活用したライセンス収入や②ベンチャーの株式を大学が保有しキャピタルゲインを得ることなどの戦略が

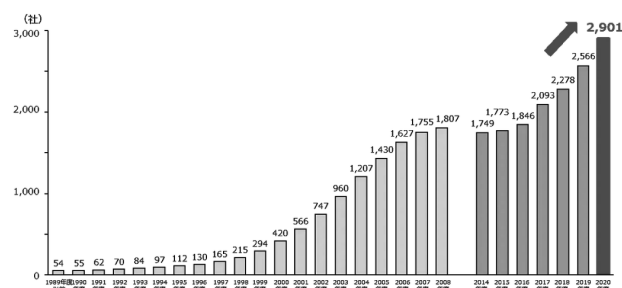


Fig.1 Number of university-launched start-ups[1].

立てられ、官民イノベーションプログラムを始めとする複数の支援策が講じられている。

この様な背景から、これまでも何度か大学発ベンチャーの起業が流行ったが、最近だと 2010 年付近から大いに活発化した様に思う。私自身、産学連携体制での研究開発が多いこともあり、複数の人や企業から大学発ベンチャーの創業を勧められ、異なる複数のタイプの起業を経験する機会を得た。実際に大学発ベンチャーに関わってみると、早期に①を狙う場合と、VC などと一緒に②を狙う場合とではビジネスモデルが異なる様に思う。これは大学発ベンチャーに限らない様で、世間では Start Up 型と Small Business 型などと呼ばれて区別されていることもある[2]。

## 2. 大学発ベンチャーを通じた社会実装をどう実現するか？

### 2.1 ビジネスモデルの構築

大学発ベンチャーを起業し経営するに際し、ビジネスモデルの構築が必要となる。私自身は数名で出資して創業したものの、VC に出資してもらったもの、他の企業と共同出資のもの、M&A で全株を取得したものなど、複数のタイプを経験したが、ここでは、当研究室発ベンチャーとして最も長い歴史を持ち、2020 年度版経済産業省認定グローバルニッチトップ 100 選に大学発ベンチャーとして唯一選出[3]された株式会社 C&A のビジネスモデルを紹介する。C&A 社は Fig.2 の通り、Original Equipment Manufacturing (OEM) を活用した生産体制を取っている。資金的にも人的リソースの観点からも大きくないベンチャー企業にとって、アセットライトの体制は魅力的であるが、一方で、OEM をお願いする企業と顧客が直結してしまうと自分たちが商流に入れない危険性もある。これらを踏まえ「自分たちが得意なことは何で、必ずしも得意でないことは何か？」、「絶対に成し遂げたいことは何か？そのためには何が必要か？」を熟慮した。我々が得意なことは新材料開発や量産技術開発であり、生産管理などが苦手であることは自明である。そこで、我々は新材料開発や量産技術開発に特化することとし、その成果を知財やノウハウとして蓄積しつつ、絶対に成し遂げたい「社会実装」に向けた OEM 体制の構築を試みた次第である。

具体的には、i) 新材料が見出された際に、知財を東北大と共同で確保し、C&A 社に実施許諾を与える。ii) 東北地方には大企業からの OEM に慣れていて、ISO9001 や IATF16949 や JIS Q 9100 を保有する中堅企業が多いので、これらの企業に結晶の製造委託 (OEM) や加工委託をお願いしている。iii) 特性向上に重要なアニールやエッチングは社外秘で自社対応とする。iv) アレイ化においても同様に知財を東北大と共同で確保して C&A 社に実施許諾を与えており、v) 品質保

証も含めて C&A 社が自社対応した上で、vi) C&A 社のブランドで販売するというビジネスモデルである。

### 2.2 大学発ベンチャーに必要なアイテムは？

経営資源、すなわち、事業を立ち上げ、軌道に乗せるのに必要なものとして、ヒト・モノ・カネと言われるが、このビジネスモデルの場合、知財や情報も極めて重要となる。そして大学発ベンチャーの場合、大学の職務が主たる責務としてあるため、時間の使い方の重要度も極めて高い。

また、事業の柱が複数あることが望ましい。二兎を追う者は一兎をも得ずという格言があり、これは個人の行動指針に限定すれば多くの場合は正しいと思われるが、ベンチャー企業の場合は、次から次へと新しい事業の柱が生み出されるエコシステムを作る方が適している。その点において、大学発ベンチャーは研究室と良好な協力関係を築くことでエコシステム構築が可能のため、大きなアドバンテージを持っている。

## 3. 社会実装に向けた研究開発の具体例

Start Up 型にしる、Small Business 型にしる、事業を展開・拡大していく上で、社会実装を進めることが一つの大きな目的となる。その際には量産技術開発、信頼性試験、品質保証など、大学での研究とは異なる技術や体制が必要となるため、ここをどの様に構築するかが重要となる。

特に VC から出資を受けて活動資金にする Start Up 型の場合、上場を急ぐ VC と開発に注力したい経営側とのベースとを上手く擦り合わせる必要がある。その観点から、VC から出資を受けるタイミングが重要となる。私の経験からは、あまり初期段階で受けるのではなく、コンスタントに受注できる段階に来てから VC と協業するのが好ましいと思う。そのためには、研究室側でこれまでの研究の範囲を超えた技術開発もテーマに組み込むことが効果的である。

ここでは、ガーネット型シンチレータと Oxide Crystal growth from Cold Crucible (OCCC) 法について例を示すが、役割分担としては、材料探索や原理検証は大学が、大口径化や装置化は大学発ベンチャーが担当した。

### 3.1 ガーネット型シンチレータ

シンチレータ特性への要求として、特に“高速応答”がある。そのためには、シンチレータの蛍光寿命が短くなる必要があるが、同じ発光中心を用いる場合、蛍光寿命を短くすればするほど発光波長は短波長化する[4]。

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \alpha \frac{n}{\lambda_{em}^3} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \sum_f | \langle f | \mu | i \rangle |^2 \quad (式 1)$$

ここで、 $\Gamma$  は遷移確率、 $\tau$  は蛍光寿命、 $n$  は屈折率、 $\lambda_{em}$  は発光波長、 $f$  は終状態、 $i$  は始状態、 $\mu$  は双極子演算子である。

$Pr^{3+}$  は、許容遷移である  $4f^5 5d^1 - 4f^6$  遷移と、禁制遷移である  $f-f$  遷移を持ち、ホストによっては数十 ns と短い蛍光寿命を持つ  $5d-4f$  遷移による発光を示す。通常、 $Pr$  はその  $f-f$  遷移が良く知られており、蛍光寿命の長い発光成分が蛍光体などに用いられているが、最新の研究では、中程度に強い結晶場 ( $Pr^{3+}$  の  $5d$  準位の一番低いエネルギーレベルが  $^1S_0$  のレベルよりも低いという条件を満たす結晶場) の中では  $Pr^{3+}$  の  $5d-4f$  遷移に基づく発光が観察される。

Fig.3 に示す通り、これまでに  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG)、 $Lu_3Al_5O_{12}$  (LuAG)、 $YAlO_3$  (YAP)、 $Y_2SiO_5$  (YSO)、 $Lu_2SiO_5$  (LSO) 等の酸化物に加え、フッ化物においても、 $KY_3F_{10}$  (KYF) において  $Pr^{3+}$  の  $5d-4f$  遷移による発光が得られることが確認されている[5-7]。



Fig.2 OEM production system employed by C&A corporation (example of GAGG).

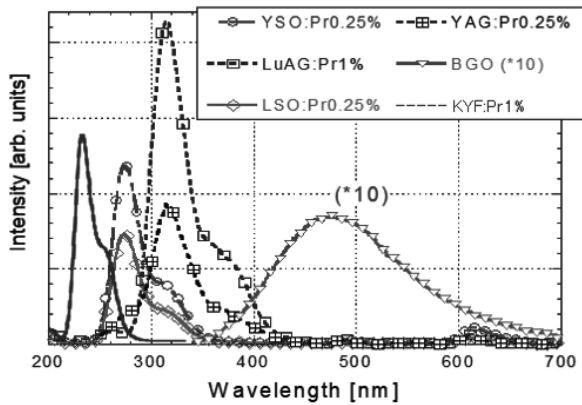


Fig.3 X-ray excited emission spectra of Pr<sup>3+</sup> in YAG, LuAG, YSO, LSO and KYF hosts due to 5d-4f transitions.

特に Pr:LuAG の特性は優れており、発光量は BGO の数倍、蛍光寿命は約 20 ns という短い値を示している[8,9]。加えて、エネルギー分解能が他の PET 用シンチレータに比べて高いという特性を有している。4 インチ径のバルク単結晶成長技術が確立して、古河機械金属社および C&A 社から製品化されている (Fig.4)。加えて、未来イメージング社から Pr:LuAG を搭載した Positron Emission Mammography (PEM) 装置 (所謂、乳癌用 PET) が製品化され、日本医科大付属病院を始めとする複数の病院で利用されている[10]。

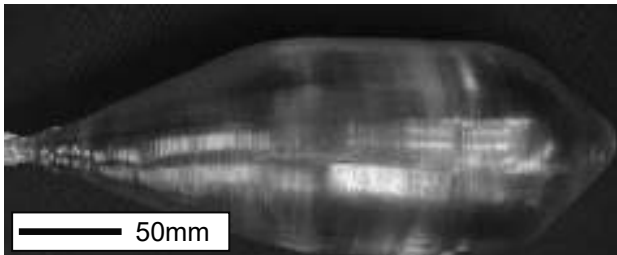


Fig.4 4 inch diameter Pr:LuAG single crystal.

Pr:LuAG は上述の通り、乳癌用 PET に採用されたが、製品開発過程で約 20 ns の高速成分の他に数百 ns の遅い成分があることが分かり、その低減法が検討された。原因は LuAG の Al サイトの一部を Lu が置換するアンチサイト欠陥に束縛された励起子からの発光とされ、その低減に Al サイトに Ga を置換することが提案された。これは Ce:LuAG で有効であった方法である[11]。残念ながら、アンチサイト欠陥に束縛された励起子からの発光は低減できたが、同時に Pr<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移からの発光も低減し、実用面からは有効ではなかった。

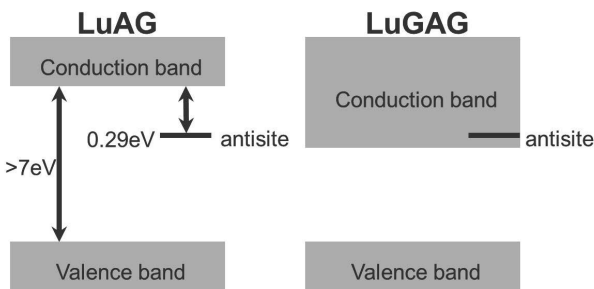


Fig.5 Conceptual diagram showing the relationship of anti-site defect levels to the band structure of LuAG and partial substitution of Al sites for Ga.

一方で、Ce:LuAG の Al サイトへの Ga 置換を試したところ、Ga 置換量の増加に伴い、発光量の上昇と下降が観られた[7]。すなわち、Ga 置換量の最適値があることが分かった。この現象を理解するために、LuAG のバンド構造と LuAG の Al サイトの一部を Ga に置換した際のバンド構造とアンチサイト欠陥準位の関係を示した概念図が Fig.5 である[12]。

これらの結果から、ガーネット系の母結晶において Ce<sup>3+</sup> の 5d-4f 遷移に伴う発光を最大限引き出すことができる最適なバンド構造があることが想像される。最適なバンドギャップを調整するため、LuAG の Lu のサイトに Gd や Y を置換、Al のサイトに Ga を置換するなどして、(Gd,Y,Lu)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> のそれぞれのサイト内での元素比を検討した結果、Ce:Gd<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(Ce:GAGG) (発光量 58000 ph./MeV, エネルギー分解能 4.5%, 蛍光寿命 90 ns) が開発された[13,14]。Ce:GAGG は実用化され (Fig.6), リアルタイム線量計やコンプトンカメラ等に搭載されている (Fig.7) [15-17]。

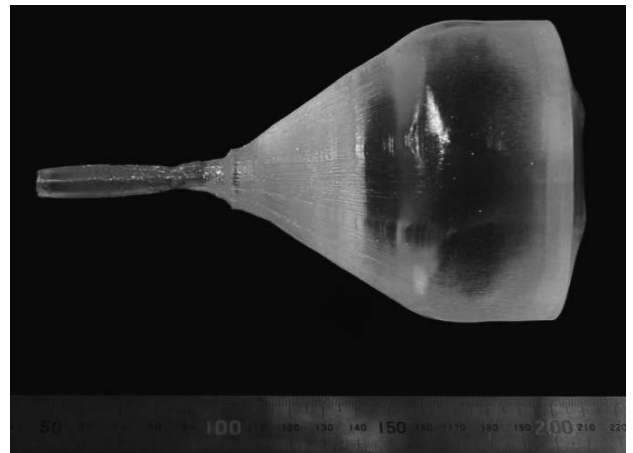


Fig.6 4 inch diameter Ce:GAGG single crystal.

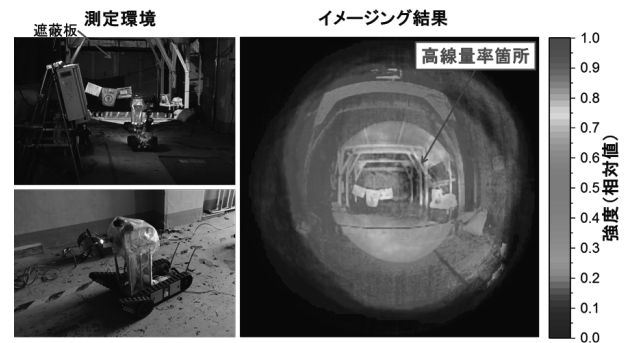


Fig.7 A demonstration test of imaging in the reactor building of unit 1F1 at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant using a detector equipped with C&A's GAGG. A hot spot was successfully projected in the gap on the right side of the shielding plate at the end of the large object loading door.

### 3.2 OCCC法

工業製品として使われている LT, LN, サファイア, YAG, GAGG などの酸化物単結晶の大部分は Czochralski (CZ) 法によって製造されている。高融点酸化物の CZ 法において、坩堝は熱源であると同時に融液を保持するために不可欠なものと位置付けられている。通常、高融点酸化物の場合、イリジウム坩堝が用いられており、それにより①扱える物質の融点や成長雰囲気が制限される、②不純物などの欠陥が発生する、

③坩堝代が高価(高融点材料の成長には貴金属を利用)など多くの欠点があり、長年、坩堝起因の課題に悩まされている。

貴金属坩堝を使わない酸化物のバルク単結晶作製法としては、融液成長では Floating Zone (FZ) 法、レーザー溶融ベドスタル (LHPG) 法、ベルヌーイ法、スカルメルト法が知られている。最近では焼結法でも単結晶化が可能との報告もある。

FZ 法の最大の特徴は、坩堝を使用しないため、成長領域構成物質による成長結晶の汚染が非常に少ないことである。酸化物結晶の場合、導電性が低いため、ハロゲンランプやキセノンランプを熱源として使用するのが一般的である。LHPG 法では熱源をランプの代わりにレーザーを用いる。いずれの場合も多結晶体結晶がヒーター内をゆっくりと移動し、結晶上の狭い領域が溶融する。プロセスの初期に、ある配向性を持った種結晶を溶融領域に接触させて単結晶化させる。

ベルヌーイ法では、熱源が酸水素炎であり、基本的に水素と酸素を供給する炉、出発原料となる高微粉末、成長させる結晶の所望の結晶方位に応じて種結晶を含む(または含まない)支持ロッドを使用する。結晶成長中、原料は細い管を通して炉内に連続的に放出され、圧縮された酸素と混合される。管の出口で粉末は約 2200 °C の酸素/水素の炎に送り込まれる。この炎を通過する間に、粉末は溶けて細かい液滴となり、支持棒の上に落ちる。この液滴によって徐々にシンターコーンが形成され、結晶成長のための種となる。この種にさらに液滴を供給すると、支持棒が炎からゆっくりと下ろされ、円柱状の単結晶が形成される。

もう一つの坩堝を使用しない融液成長法であるスカルメルト法[18-23]は、融液の形成にスカル溶解を用いた結晶作製法の包括的な名称である。原料の融液を誘導加熱(非接触加熱)方式で加熱する一方で、原料を充填した銅バスケットの中を水冷することで融液の周辺に焼結されたゾーンを作るため、融液を化学組成が同一の固体(容器となる)で保持することができる。坩堝材による融液の汚染がないことや融点や雰囲気制限がないなどの特徴がある。我々は、このスカルメルト法を熱源として、そこに CZ 法を融合させた OCCC 法を工業用酸化物単結晶の製造法として開発している (Fig.8)。

OCCC 法により、低酸素分圧下では高温で酸素を離して揮発する酸化ガリウム ( $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ) およびそれを含む酸化物結晶

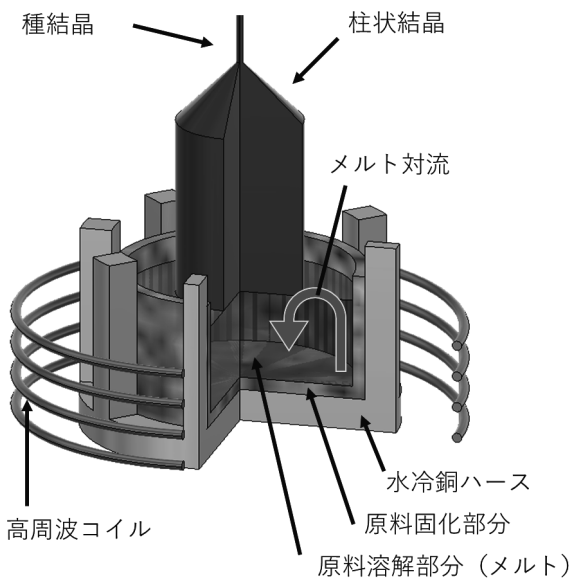


Fig.8 Conceptual diagram of the Oxide Crystal Growth from Cold Crucible (OCCC) method.

(GAGG) の大気中での融液成長による単結晶作製に成功した。結果を Fig.9 に示す。

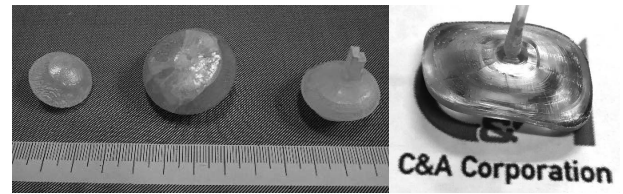


Fig.9 Single crystals of (left) GaGG [24] and (right)  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  produced by melt growth in air by the OCCC method.

酸化ガリウムは、高温で式 2 の反応が起こる。



そのため、GAGG も  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  も式 2 に伴う欠陥低減の観点からは酸素分圧の高い雰囲気下で結晶成長をしたいが、これまでは坩堝材のイリジウムの酸化を防ぐために酸素分圧は 2% 以下にせざるを得なかった。OCCC 法の開発は、貴金属を使わないという費用面のみならず、結晶の品質に関わるこの問題を解決し得る方法として注目を集めている[24-26]。

#### 4. まとめ

新材料・新技術開発と大学発ベンチャーを通じた社会実装について、大学発ベンチャーを取り巻く状況、当研究室発ベンチャーのビジネスモデルなどを紹介した。また、社会実装の実例として、ガーネット型シンチレータ 2 種類の実用化と OCCC 法の開発について紹介した。Pr:LuAG は、BGO の数倍の発光量と約 20 ns のシンチレーション減衰時間という優れた特性を持っており、エネルギー分解能も他の PET 用シンチレータよりも高い。直径 4 インチのバルク単結晶育成技術を確立し、古河機械金属社と C&A 社で製品化された。Pr:LuAG を用いた PEM は、未来イメージング社により製品化され、日本医科大付属病院をはじめ、複数の病院で使用されている。Ce:GAGG (L.Y. 58000 ph./MeV,  $\Delta E$  4.5%, シンチレーション減衰時間 90 ns) も製品化され、リアルタイム線量計やコンプトンカメラに使用されている。OCCC 法を用いて、空气中で融液から GAGG や  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  単結晶の成長に成功した。この方法は貴金属を使わないコストパフォーマンスの良さだけでなく、低酸素分圧に起因する欠陥低減など結晶の品質に関わる問題を解決できる可能性があることから、多くの人々の注目を集めている。

#### References

- 1) 2020 年度大学発ベンチャー実態等調査, 経済産業省, <https://www.meti.go.jp/press/2022/05/20220517001/20220517001.html>
- 2) 田所雅之, 起業の科学, 日経 BP, 2017.
- 3) 2020 年度版経済産業省認定グローバルニッチトップ 100 選, [https://www.meti.go.jp/policy/mono\\_info\\_service/mono/gnt100/index.html](https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/gnt100/index.html)
- 4) P. Dorenbos, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A*, **2002**, 486, 208.
- 5) A. Yoshikawa, M. Nikl, G. Boulon, T. Fukuda, *Opt. Mat.*, **2007**, 30, 6.
- 6) A. Yoshikawa, K. Kamada, M. Nikl, K. Aoki, H. Sato, J. Pejchal, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **2005**, 285, 445.
- 7) M. Nikl, A. Yoshikawa, A. Vedda, T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **2006**, 292, 416.

- 8) A. Yoshikawa, K. Kamada, F. Saito, H. Ogino, M. Itoh, T. Katagiri, D. Iri, M. Fujita, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **2008**, *55*, 1372.
- 9) M. Nikl, H. Ogino, A. Krasnikov, A. Beitlerova, A. Yoshikawa, T. Fukuda: *Phys. Status Solidi A*, **2005**, *202*, R4.
- 10) 未来イメージング株式会社 HP, <http://www.mirai-imaging.com/>
- 11) M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda, *Phys. Status Solidi A*, **2007**, *204*, 683.
- 12) M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B.P. Uberuaga, D.A. Andersson, K.L. McClellan, C.R. Stanek, *Phys. Rev. B*, *84*, 081102.
- 13) K. Kamada, T. Yanagida, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl, *Crystal Growth Des.*, **2011**, *11*, 4484.
- 14) K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, *44*, 505104.
- 15) <http://www.furukawakk.co.jp/business/others/gammaspotter.html>.
- 16) FBNews, **2015**, *457*, 18.
- 17) <https://www.jaea.go.jp/02/press2018/p18082801/>.
- 18) V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.M. Tatarintsev, *Top. Mater. Sci.*, **1978**, *1*, 421.
- 19) C. Gross, W. Assmus, A. Muiznieks, G. Raming, A. Muehlbauer, C. Stenzel, *Cryst. Res. Technol.*, **1999**, *34*, 319.
- 20) A. Muiznieks, G. Raming, A. Muehlbauer, C. Gross, W. Assmus, C. Stenze, *Cryst. Res. Technol.*, **1999**, *34*, 329.
- 21) V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1987**, *17*, 101.
- 22) E.E. Lomonova, V.V. Osiko, *Crystal Growth Technology*, ed. by H.J. Scheel, T. Fukuda, Wiley, Chichester, **2003**, 461.
- 23) Y.S. Kuzminov, E.E. Lomonova, V.V. Osiko, *Refractory Materials from a Cold Crucible*, Nauka, Moscow, **2004**.
- 24) A. Yoshikawa, et al., *Cryst. Growth. Des.*, to be submitted.
- 25) <https://www.nikkei.com/article/DGXZQOUC0730T0X00C22A4000000/>
- 26) <https://www.nikkan.co.jp/articles/view/632904>