(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年5 月11 日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049284 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/28 (2006.01) *C09K 11/79* (2006.01)
C30B 11/04 (2006.01) *C09K 11/80* (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01) *G01T 1/20* (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) *G01T 1/202* (2006.01)
C09K 11/78 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/020386

(22) 国際出願日: 2005 年11 月7 日 (07.11.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-324353 2004 年11 月8 日 (08.11.2004) JP
特願2005-025616 2005 年2 月1 日 (01.02.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 Miyagi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉川 彰 (YOSHIKAWA, Akira) [JP/JP]; 〒9820826 宮城県仙台市太白区三神峯１－３－２－２０３ Miyagi (JP). 荻野 拓 (OGINO, Hiraku) [JP/JP]; 〒9810944 宮城県仙台市青葉区子平町１６－３０ Miyagi (JP). 鎌田 圭 (KAMADA, Kei) [JP/JP]; 〒9872225 宮城県栗原市築館太田下太田１２０ Miyagi (JP). 青木 謙治 (AOKI, Kenji) [JP/JP]; 〒9820012 宮城県仙台市太白区長町南４－１１－２８－５０３ Miyagi (JP). 福田 承生 (FUKUDA, Tsuguo) [JP/JP]; 〒9818007 宮城県仙台市泉区虹の丘２－６－７ Miyagi (JP).

(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西２－１７－１６ 代官山ＴＫビル１階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** Pr-CONTAINING SINGLE CRYSTAL FOR SCINTILLATOR, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, RADIATION DETECTOR AND INSPECTION APPARATUS

(54) **発明の名称:** Prを含むシンチレータ用単結晶及びその製造方法並びに放射線検出器及び検査装置

(57) **Abstract:** An oxide scintillator single-crystal that for use in X-ray CT and radiation transmission inspection instruments, exhibits an extremely high level of light emission. In particular, there are provided a Pr-containing silicate oxide single-crystal, Pr-containing perovskite oxide single-crystal and Pr-containing garnet oxide single-crystal characterized in that a light emission presumed to result from a 5d-4f transition of Pr can be detected.

(57) 要約: X線CT、放射線透過検査用装置用に、極めて高い発光量を有する酸化物シンチレータ単結晶を提供し、具体的には、Prの5d-4f間の遷移に伴うと推察される発光が検出できることが特徴のPrを含むガーネット型酸化物単結晶、Prを含むペロブスカイト型酸化物単結晶およびPrを含むケイ酸塩酸化物単結晶である。

WO 2006/049284 A1

明 細 書

Prを含むシンチレータ用単結晶及びその製造方法並びに放射線検出器及び検査装置

技術分野

[0001] 本発明はプラセオジム(Pr)を含むシンチレータ用単結晶及びその製造方法、並びに当該シンチレータ用単結晶を用いた放射線検出器及び検査装置に関する。

背景技術

[0002] 陽電子放出核種断層撮影装置(PET)装置においては、比較的エネルギーの高いガンマ線(消滅ガンマ線:511KeV)が同時計数により検出されるため、感度が高くかつ高速応答が得られるシンチレーション検出器が採用されてきた。検出器特性には、高計数率特性や偶発同時計数ノイズ除去のための高い時間分解能が要求され、さらに体内からの散乱線除去のためエネルギー分解能が良いことも望まれる。

[0003] そこで、これらの要求を満たす検出器に適するシンチレータとして、検出効率の点から密度が高く原子番号が大きいこと(光電吸収比が高いこと)、高速応答の必要性や高エネルギー分解能の点から発光量が多く、蛍光寿命(蛍光減衰時間)の短いことが望まれる。また、近年のシステムでは多層化・高分解能化のため、多量のシンチレータを微細で細長い形状で稠密に並べる必要から、取り扱い易さ、加工性、さらには価格も重要な選定要因となっている。

[0004] Tl:NaIは、発光量が多く比較的安価なため、シンチレーション検出器に最も一般的に使用されていたが、低密度ゆえ、検出器の感度向上が期待できないことに加え、潮解性による取り扱いにくさから、$Bi_4Ge_3O_{12}$(BGO)に取って代わられた。

[0005] BGOは、波長490nm, 屈折率は2. 15、密度は7. 13g／cm^3でTl:NaIの2倍の密度を持つため、ガンマ線に対してより高い線エネルギー吸収係数をもっている。また、Tl:NaIには吸湿性があるのに対して、BGOは吸湿性がなく、加工し易い利点もある。欠点としては、BGOの蛍光変換効率がTl:NaIのそれの8%と小さいので、ガンマ線に対する光出力はTl:NaIより小さく、またエネルギー分解能は1MeVのガンマ線に対してTl:NaIは7%に対して、BGOでは15%である。また蛍光減衰時間が3

00nsec程度と非常に長いなどの欠点もある。

[0006] Ce:Gd_2SiO_5(Ce:GSO)は、我が国で開発されたもので、BGOと比べ検出感度ではやや劣るが、密度(6.71g／cm^3)、光量(BGOの2倍)、応答速度(30～60nsec)、放射線耐性(＞105gray)ともにバランスのとれた高性能シンチレータである。しかしながら、やや遅い立ち上がり、放射線に対するpositive－hysteresis(照射によって光量が増加する性質)、強い劈開性といった問題も有する。

[0007] 現在、最先端とされるシンチレータ結晶はCe添加Lu_2SiO_5(Ce:LSO)であり、高密度(～7.39g／cm^3)・短寿命(約50nsec)・高発光量(BGOの3倍以上)という優れたシンチレータ特性を有する。このLSO結晶はチョコラルスキー法で作製可能であるため、CTI Molecular Imaging Inc. (CTI)、Crystal Photonics Inc. (CPI)など、米国企業を中心に数百億円の市場を有する。しかしながら、一方で、2150℃という極めて高い融点と線膨張係数の異方性が高いなどの特徴から、製造・加工のコストが高く、歩留まりも悪いという問題を抱えている。一般に高融点酸化物単結晶の融液成長にはイリジウム(Ir)という金属が坩堝材として用いられるが、2000℃を超える温度は、Irの軟化温度に近いため、LSOの結晶製造には極めてシビアな温度制御が要求される。加えて、Ir坩堝の使用可能寿命も短いため、膨大な坩堝改鋳費用も製造メーカーにとって大きな負担となっている。更に、この超高温を実現するために高周波発振機も高出力が必要となるため、総じてランニングコストが高くなってしまっている。

[0008] 一方、シンチレータ用発光材料として使用されているCe:GSO、Ce:LSOは、発光元素であるCeが多量に含まれる方が発光量は増えるが、数%を超えるとコンセントレーションクエンチング(濃度消光)が顕著となり、シンチレータ効果を示さなくなってしまう。

[0009] 更に、Ceは希土類イオンの中でもLaに次いで大きく、母結晶における代表的な希土類イオン(Y, Gd, Lu)と比して有意に大きいため、Ceの実効偏析係数が1から大きくずれてしまう。すなわち、育成方向に沿ったCeの組成変動が避けられない。この現象は、蛍光減衰時間、発光量等の物性値を変化させてしまう原因となり、高精度仕様のPET等に用いる際に大きな問題となっている。

[0010] このような中で、現在、コストも含め、一層高いエネルギー吸収係数を有し、エネルギー分解能や時間分解能、すなわち単位時間でのサンプリング数の増加の実現の高い次世代シンチレータの開発が望まれている(特許文献1)。

[0011] 一方、医療用画像装置においても、PETのみならず、X線CTの重要性も高い。また、非破壊検査全般も考慮に入れると、X線CT、放射線透過検査用のシンチレータ結晶も重要度が高い。これらの目的のシンチレータ結晶はCe:GSO、Ce:LSOなどのように短蛍光寿命であることよりもTl:NaIやCsIのように高発光量であることが望まれる。

[0012] この観点からは、現在、コストが低く、高いエネルギー吸収係数を有し、高発光量の次世代シンチレータの開発が望まれている。

特許文献1:特開2001－72968号公報

発明の開示

[0013] 本発明は前記のような問題点を解決するために提案されたもので、その目的とするところは、BGO以上の特性を有し、更にはGSO(高密度(6.71Kg／cm3以上))でNaI以上の高発光量(BGOの5倍以上))・短寿命(60nsec以下)・高発光量(BGOの2倍以上))と同等以上の物性を有しつつ、製造コストの低減を実現することである。さらには、このように優れたシンチレータ材料を、GSO、LSOに比して結晶成長の容易な酸化物材料、または酸化物材料よりも融点の低いフッ化物材料で達成することが目的とするところである。

[0014] 上述の課題を解決するために、本発明者等が鋭意研究を行ったところ、いくつかのPrを含む単結晶においてPr(III)の5d-4f間の遷移に伴うと推察される発光が確認された。

これらの単結晶は、高絶対光収率且つ、高発光量で短蛍光寿命(減衰時間)を達成し、本発明を為すに至った。

[0015] すなわち、本発明に係るシンチレータ用単結晶は、$(PrRE)_a M_b (O_p F_{1-p})_c$で表されることを特徴とするシンチレータ用単結晶である:

(但し、REはY, Sc, Yb, Lu, La, Ceから選ばれた1種または2種以上であり、

MはAl, Ga, Si, Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Zr, Hfのいずれか1種以上であり、

かつ

$0<a<10$、$0<b<10$、$0<c<50$であり、pは0または1である。)

[0016] また、このシンチレータ用単結晶は、ガンマ線により励起されて発する蛍光波長が200～350nmであってもよい。

[0017] 本発明のシンチレータ用単結晶は、蛍光減衰時間は300nsec以下(発光のピークは300nm付近)であることから、蛍光測定のためのサンプリング時間が短くて済み、高時間分解能、すなわちサンプリング間隔の低減が期待出来る。高時間分解能が実現されると、単位時間でのサンプリング数を増加させることが可能になる。

このような短寿命の発光を有するシンチレータ用単結晶はPET、SPECT用の高速応答の放射線検出のためのシンチレータとしての利用が期待される。

[0018] 本発明によれば、BGO以上の特性を有し、更にはGSOと同等以上の物性を有する酸化物シンチレータ結晶を見出した。また、これらの結晶は、NaI以上の特性を有することを見出した。また、これらの結晶は線膨張係数の異方性がGSO、LSOに比して小さく、単結晶成長が容易である。

[0019] また、本発明によれば、BGO以上の特性を有し、更にはGSOと同等以上の物性を有するフッ化物シンチレータ結晶も見出した。また、低融点(～1350℃)であるため、結晶の製造にかかる電力量、冷却水量等の減少が期待される。また、坩堝材として、PtやIrも使用可能であるが、それらに比して安価なカーボン坩堝も使用可能であり、この点も製造コストの低減に繋がる。

図面の簡単な説明

[0020] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0021] [図1]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.001}Y_{0.999})_3Al_5O_{12}$単結晶 (Pr0.1%:YAG)の結晶を示す図である。

[図2]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.002}Y_{0.998})_3Al_5O_{12}$単結晶 (Pr0.2%:YAG)の結晶を示す図である。

[図3]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.001}Lu_{0.999})_3Al_5O_{12}$単結晶 (Pr0.1%:LuAG)の結晶を示す図である。

[図4]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_3Al_5O_{12}$単結晶 (Pr0.2%:LuAG)の結晶を示す図である。

[図5]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.002}Y_{0.998})_3Al_5O_{12}$単結晶 (Pr0.2%:YAG)の結晶を示す図である。

[図6]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_3Al_5O_{12}$単結晶 (Pr0.2%:LuAG)の結晶を示す図である。

[図7]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.002}Y_{0.998})_2SiO_5$単結晶 (Pr0.2%:YSO)の結晶を示す図である。BGOの発光ピークを10倍に拡大して比較している。

[図8]Pr0.1%:YAG、Pr0.2%:YAGおよびBGOにおける発光特性をRadioluminescenceで測定した結果のプロファイルを示すグラフである。BGOの発光ピークを10倍に拡大して比較している。

[図9]Pr0.1%:LuAG、Pr0.2%:LuAGおよびBGOにおける発光特性をRadioluminescenceで測定した結果のプロファイルを示すグラフである。BGOの発光ピークを10倍に拡大して比較している。

[図10]Pr0.2%:YSOおよびBGOにおける発光特性をRadioluminescenceで測定した結果のプロファイルを示すグラフである。BGOの発光ピークを10倍に拡大して比較している。

[図11]Pr0.2%:YAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)のプロファイルを示すグラフである。11.5nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図12]Pr0.2%:LuAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)のプロファイルである。17nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図13]Pr0.2%:YSOにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)のプロファイルである。11.5nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[0022] [図14]本発明の実施例に係るマイクロ引下げ法にて作製した$(Pr_{0.002}Y_{0.998})_3(Sc_{0.01}Al_{0.99})_5O_{12}$単結晶 (Pr0.2%, Sc1%:YAG)を示す図である。

[図15]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_3(Sc_{0.01}Al_{0.99})_5O_{12}$単結晶 (Pr0.2%, Sc1%:LuAG)を示す図である。

[図16]本発明の実施例に係る$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_3(Mg_{0.05}Al_{0.90}Hf_{0.05})_5O_{12}$単結晶 (Pr0.2%,

Mg5%, Hf5%:LuAG)を示す図である。

[図17]本発明の実施例に係る(PrY)$_2O_3$単結晶 (Pr1%仕込み:Y_2O_3)を示す図である。

[図18]本発明の実施例に係る(PrY)AlO_3単結晶 (Pr1%仕込み:YAP)を示す図である。

[図19]本発明の実施例に係る(PrLu)VO_4単結晶 (Pr1%仕込み:$LuVO_4$)を示す図である。

[図20]本発明の実施例に係る($Pr_{0.002}La_{0.998}$)LuO_3単結晶 (Pr0.2%:$LaLuO_3$)を示す図である。

[図21]本発明の実施例に係る($Pr_{0.002}Lu_{0.998}$)$_2Si_2O_7$単結晶 (Pr0.2%:$Lu_2Si_2O_7$)を示す図である。

[図22]Pr0.2%, Sc1%:YAG:Pr0.2%, Sc1%:LuAG:Pr0.2%, Mg5%, Hf5%;LuAGおよびBGOにおけるRadioluminescence(X線励起:CuKα)のプロファイルを示すグラフである。

[図23]Pr1%(仕込み):Y_2O_3におけるRadioluminescence(X線励起:CuKα)のプロファイルを示すグラフである。

[図24]Pr1%(仕込み) :YAPにおけるRadioluminescence(X線励起:CuKα)のプロファイルを示すグラフである。

[図25]Pr1%(仕込み):YVO_4におけるRadioluminescence(X線励起:CuKα)のプロファイルを示すグラフである。

[図26]Pr0.2% :$LaLuO_3$におけるRadioluminescence(X線励起:CuKα)のプロファイルを示すグラフである。

[図27]Pr0.2% :$Lu_2Si_2O_7$におけるRadioluminescence(X線励起:CuKα)のプロファイルを示すグラフである。

[図28]Pr0.2%:YAG、Pr0.2%:LuAGおよびBGOのγ線励起による発光量を測定した結果である。Pr0.2%:YAGでBGOの二倍、Pr0.2%:LuAGでBGOの三倍という高発光量が観測された。

[図29]Pr0.2%, Sc1%:YAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescencedecay)の測定

結果のプロファイルを示すグラフである。12.6nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図30]Pr0.2%, Sc1%:LuAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。21.3nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図31]Pr0.2%, Mg5%, Hf5%:LuAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。21.7nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図32]Pr1%(仕込み):Y_2O_3における蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。21.5nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図33]Pr1%(仕込み):YAPにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。11.2nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図34]Pr1%(仕込み):YVO_4における蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。22.0nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図35]Pr0.2%:$LaLuO_3$における蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。6.7nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図36]Pr0.2%:$Lu_2Si_2O_7$における蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。26.1nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[0023] [図37]本発明による、マイクロ引下げ法にて作成して、$Pr_wM_xRE_yF_z$(M=K、RE=Y)の結晶写真の一例である。

[図38]本発明による、マイクロ引下げ法にて作成して、$Pr_wM_xRE_yF_z$(M=K、RE=YおよびLu)の結晶写真の一例である。

[図39]$K(PrY)_3F_{10}$(Pr1%仕込み:KYF)の発光特性をRadioluminescenceにて

測定した結果のプロファイルを示すグラフである。図40と比較すると、ピークトップはBGOの3．5倍の高発光量であった。

[図40]BGOの発光特性をRadioluminescenceにて測定した結果のプロファイルを示すグラフである。

[図41]$K(PrY)_3F_{10}$(Pr1%仕込み:KYF)結晶の240nmにおける蛍光減衰時間を、Photoluminescenceにて測定した結果のプロファイルを示すグラフである。20nsecという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[図42]従来のガドリニウム・ガリウム・ガーネット型酸化物の単結晶にて、発光特性のプロファイルを示すグラフである。

[図43]本実施形態に係るPET装置の構成の一例を示すブロック図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明の実施形態に係るシンチレータ用単結晶は、一般式$(PrRE)_aM_b(O_pF_{1-p})_c$で表されることを特徴とするシンチレータ用単結晶である:(但し、REはY, Sc, Yb, Lu, La, Ceから選ばれた1種または2種以上であり、MはAl, Ga, Si, Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Zr, Hf, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, Pbのいずれか1種以上であり、かつ、$0<a<10$、$0<b<10$、$0<c<50$であり、pは0または1である。)

[0025] 本実施形態においては、Prを含むシンチレータ用単結晶により、Prの5d-4f間の遷移に伴う発光を用いていると推察されており、それにより、絶対光収率をBGOの8200光子／MeVより大幅に向上させることを可能としている。

[0026] また、このシンチレータ用単結晶は、ガンマ線により励起されて発する蛍光波長が200～350nm、好ましくは200～310nmであると、高速応答の放射線検出の用途に好適に用いることができる。

[0027] このようなシンチレータ用単結晶としては、酸化物単結晶およびフッ化物単結晶が挙げられる。

[0028] 本実施形態の酸化物のシンチレータ用単結晶は、上述の一般式で表されるシンチレータ用単結晶において、$p=1$であり、REはY, La, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、MはAl, Gaから選ばれた少なくとも1種であり、(a, b, c)は、それ

ぞれ(3, 5, 12)、(1, 1, 3)，(2, 1, 5)のいずれかであることを特徴としている。

[0029] このような酸化物のシンチレータ用単結晶の第1の実施形態は、$(Pr_xRE_{1-x})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$で表されることを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶である。

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上である。また、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．02であり、好ましくは0．001≦x≦0．02、より好ましくは0．002≦x≦0．02、さらに好ましくは0．002≦x≦0．003である。また、Gaの濃度yの範囲は0≦y≦1、好ましくは0≦y≦0．25または0．75≦y≦1、より好ましくはy＝0または1である。

[0030] このようなガーネット型酸化物のシンチレータ単結晶としては、具体的には、$(Pr_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$、$(Pr_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$で表されるガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶(但し、Prの濃度xの範囲は上述したとおりである)、$(Pr_xRE_{1-x})_3Ga_5O_{12}$で表されるガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶(但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は上述したとおりである)などが挙げられる。

[0031] また、酸化物のシンチレータ用単結晶の第2の実施形態は、$(Pr_xRE_{1-x})AlO_3$で表されることを特徴とするペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶である。

但し、REはY, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上である。また、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0032] このようなペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶としては、例えば$(Pr_xY_{1-x})AlO_3$、$(Pr_xLa_{1-x})AlO_3$、$(Pr_xLu_{1-x})AlO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶(但し、Prの濃度xの範囲は上述したとおりである)が挙げられる。

[0033] また、上述したペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶の一般式には包含されないが、Alのサイトが Luに置き換わったものも使用でき、このようなものとしては例えば$(Pr_xLa_{1-x})LuO_3$が挙げられる。

[0034] また、酸化物のシンチレータ用単結晶の第3の実施形態は、$(Pr_xRE_{1-x})_2SiO_5$で表されることを特徴とするケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶である。

但し、REはY, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上である。また、Prの濃度x

の範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0035] このようなケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶としては、例えば$(Pr_xY_{1-x})_2SiO_5$、$(Pr_xLu_{1-x})_2SiO_5$で表されるケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶（但し、Prの濃度xの範囲は上述したとおりである）が挙げられる。

[0036] また、本実施形態の他の酸化物のシンチレータ用単結晶は、上述の一般式で表されるシンチレータ用単結晶において、p＝1であり、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、MはAl, Ga, Mg, Ca, Sr, Sc, Zr, Hfから選ばれた少なくとも1種であり、(a, b, c)は、それぞれ(3, 5, 12)であることを特徴としている。

[0037] このような酸化物のシンチレータ用単結晶としては、$(Pr_xY_{1-x})_3(Al_{1-y}Sc_y)_5O_{12}$、$(Pr_xLu_{1-x})_3(Al_{1-y}Sc_y)_5O_{12}$で表されるガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶が挙げられる。但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02であり、Scの濃度yの範囲は0≦y≦0．4、好ましくは0≦y0．01である。

[0038] また、さらには、$(Pr_xRE_{1-x})_3(M^1_yM^2_{1-2y}M^3_y)_5O_{12}$で表されるガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶を好適に用いることもできる。但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、M^1はMg, Ca, Srから選ばれた1種又は2種以上であり、M^2はAl, Ga, Scから選ばれた1種又は2種以上であり、M^3はZr, Hfから選ばれた1種又は2種以上の金属であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02であり、濃度yの範囲は0≦y≦0．5、好ましくは0≦y≦0．1である。

[0039] また、酸化物のシンチレータ用単結晶としては、下記に示す希土類酸化物のシンチレータ用単結晶も使用することができる。

[0040] このような希土類酸化物のシンチレータ用単結晶としては、$(Pr_xRE_{1-x})_2O_3$で表される希土類酸化物のシンチレータ用単結晶を用いることができる。但し、REはY, Sc, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0041] このような希土類酸化物のシンチレータ用単結晶としては、具体的には、$(Pr_xY_{1-x})_2O$

$_3$、$(Pr_xSc_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xLa_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xLu_{1-x})_2O_3$で表される希土類酸化物のシンチレータ用単結晶（但し、Prの濃度xの範囲は上述したとおりである）が挙げられる。

[0042] さらに、他の希土類酸化物のシンチレータ用単結晶としては、$Pr_xRE_{1-x}VO_4$で表される希土類酸化物のシンチレータ用単結晶を用いることができる。但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0043] さらに、他の希土類酸化物のシンチレータ用単結晶としては、$(Pr_xRE_{1-x})RE'O_3$で表される希土類酸化物のシンチレータ用単結晶を用いることができる。但し、REおよびRE'は互いに異なるLa, Gd, Y, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0044] また、さらに他の希土類酸化物のシンチレータ用単結晶としては、$(Pr_xRE_{1-x})_2Si_2O_7$で表される希土類酸化物のシンチレータ用単結晶を用いることができる。但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0045] 本実施形態のフッ化物のシンチレータ用単結晶は、上述の一般式で表されるシンチレータ用単結晶において、p＝0である。また、REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上であり、中でも特にY, Yb, またはLuが好ましい。MはLi, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, Pb, Zr, Hfのいずれか1種以上であることを特徴としている。

[0046] このようなフッ化物のシンチレータ用単結晶の第1の実施形態は、$Pr_wM_xRE_yF_z$で表されるシンチレータ用単結晶である。 但し、REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上である。また、Mは、Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Alのいずれか1種以上である。また、w、x、zは、それぞれ0．0001≦w＜0．3、0＜x＜10、0＜y＜10、0＜z＜50である。

[0047] このようなフッ化物のシンチレータ用単結晶としては、前記のフッ化物のシンチレータ用単結晶の一般式において、Mが、K（カリウム原子）であるものが挙げられ、具体的には、$K(RE_{1-w}Pr_w)_3F_{10}$で表されるシンチレータ用単結晶（但し、REはLa, Ce, Yb,

Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上の固溶体であり、0．0001≦w＜0．3である。）

[0048] また、フッ化物のシンチレータ用単結晶としては、具体的には、$Ba_x(RE_{1-w}Pr_w)F_z$で表されるシンチレータ用単結晶が挙げられる（但し、REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上の固溶体であり、0．0001≦w＜0．3である。）

[0049] これらのフッ化物のシンチレータ用単結晶において、REがY、またはYとLuとの固溶体である単結晶が好ましい。

[0050] また、他のフッ化物のシンチレータ用単結晶としては、具体的には、$Pr_wM_xF_z$で表されるシンチレータ用単結晶が挙げられる（但し、Mは、Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Alのいずれか1種以上であり、0．0001≦w＜0．3、0＜x＜10、0＜z＜50である。）

[0051] 上述した本実施形態の$Pr_wM_xRE_yF_z$或いは、$Pr_wM_xF_z$で表されるフッ化物のシンチレータ用単結晶の中でも、$(Pr_w(Lu, Y)_{1-w})KF_{10}$、$(Pr_w(Gd, Y)_{1-w})KF_{10}$、$(Pr_wRE_{1-w})Ba_xF_z$、$(Pr_wYb_{2-w})BaF_8$、あるいは$Ba_2(Pr_wYb_{1-w})F_7$であることが特に好ましく、具体的には、以下のものが挙げられる。

[0052] $K(Y_{0.99}Pr_{0.01})_3F_{10}$、$K(Y_{0.59}Yb_{0.4}Pr_{0.01})_3F_{10}$、$K(Y_{0.59}Gd_{0.4}Pr_{0.01})_3F_{10}$、$K(Y_{0.59}Lu_{0.4}Pr_{0.01})_3F_{10}$、$Ba(Y_{0.97}Pr_{0.03})_2F_8$、$Cs_3(Y_{0.99}Pr_{0.01})F_6$、$Cs_3(Y_{0.99}Pr_{0.01})F_6$、$Ba(Lu_{0.999}Pr_{0.001})F_8$、$Li(Lu_{0.95}Pr_{0.05})F_4$、$K(Y_{0.89}Ce_{0.10}Pr_{0.01})_3F_{10}$、$K(Y_{0.89}La_{0.10}Pr_{0.01})_3F_{10}$、$(Y_{0.89}Gd_{0.10}Pr_{0.01})_3F_{10}$、$Pr_{0.01}Mg_{0.99}F_{2.01}$、$Pr_{0.03}Ca_{0.97}F_{2.03}$、$Pr_{0.05}Sr_{0.95}F_{2.05}$、$Pr_{0.001}Ba_{0.999}F_{2.001}$、$Pr_{0.01}Mn_{0.99}F_{2.01}$、$Pr_{0.001}LiCaAlF_6$、$Pr_{0.001}LiSrAlF_6$、$Pr_{0.001}NaCaAlF_6$、$Pr_{0.001}BaMgF_4$、$Ba_2(Pr_{0.01}La_{0.99})F_7$、$Ba_2(Pr_{0.01}Ce_{0.99})F_7$、$Ba_2(Pr_{0.01}Gd_{0.99})F_7$、$Ba_2(Pr_{0.01}Yb_{0.99})F_7$、$Ba_2(Pr_{0.01}Lu_{0.99})F_7$、$Ba_2(Pr_{0.01}Y_{0.99})F_7$、$Ba(Pr_{0.01}Yb_{1.99})F_8$、$KLu_3F_{10}$など。

[0053] また、本実施形態の$Pr_wM_xRE_yF_z$或いは、$Pr_wM_xF_z$で表されるフッ化物のシンチレータ用単結晶の組成において、絶対光収率（光子／MeV）は、1000～200000（光子／MeV）程度が可能であるが、好ましくは、8000～200000（光子／MeV）、さらに特に好ましくは、80000～200000（光子／MeV）、その中でも8000～120000（光子／MeV）が好ましく、さらに好ましくは、16000～80000（光子／MeV）であり、

非常に高発光量を持ったフッ化物シンチレータ結晶である。つまり、BGOに対する絶対光収率比が、0．125～25倍、好ましくは1～25倍、さらに特に好ましくは10～25倍である。また、エネルギー遷移による蛍光寿命の長時間化との関連性を考慮に入れた技術効果の観点からは、1～15倍が好ましく、2～10倍がさらに好ましい。

[0054] さらに、$Pr_wM_xRE_yF_z$ 或いは、$Pr_wM_xF_z$ で表されるフッ化物のシンチレータ用単結晶の組成において、Prの濃度wの範囲は0．0001≦w＜0．3000、好ましくは0．0010≦w＜0．0500、より好ましくは0．0020≦w≦0．0200である。なお、x，y，zは結晶組成により任意に決まるため、特に制限は無いが、0＜x＜10．0000好ましくは0＜x＜4．0000，0＜y＜10．0000好ましくは0＜y＜4．0000，0＜z＜50．0000好ましくは0＜z＜20．0000である。具体的には、MがKの場合、好ましくは、x＝1，y＝3，z＝10、すなわち、$K(Pr_wRE_{1-w})_3F_{10}$ が好ましい。この場合もPrの濃度wの範囲は0．0001≦w＜0．3000、好ましくは0．0010≦w＜0．0500、より好ましくは0．0020≦w≦0．0200であり、REはLa，Ce，Gd，Lu，Y，Ybから選ばれた1種又は2種以上の希土類元素であるが、その中でも特にY、Gd、Yb、又はLuが好ましい。

[0055] MがBaの場合、好ましくは、x＝2，y＝1，z＝7もしくは、x＝1，y＝2，z＝8すなわち、$Ba_2(Pr_wRE_{1-w})F_7$ もしくは $Ba(Pr_wRE_{1-w})_2F_8$ が好ましい。この場合もPrの濃度wの範囲は0．0001≦w＜0．3000、好ましくは0．0010≦w＜0．0500、より好ましくは0．0020≦w≦0．0200であり、REはLa，Ce，Gd，Lu，Y，Ybから選ばれた1種又は2種以上の希土類元素であるが、その中でも特にY、Gd、Yb、又はLuが好ましい。

[0056] 次に、本発明に係る酸化物またはフッ化物のシンチレータ用単結晶の製造方法について説明する。

本実施形態の製造方法は、$(PrRE)_aM_b(O_pF_{1-p})_c$ で表される組成の融液に、取り込み目標とするPr量の5～15倍のPr量となるようにPrを仕込み、モリブデン(Mo)坩堝もしくは、イリジウム(Ir)坩堝、もしくはIrとレニウム(Re)との合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴としている。

但し、REはY，Sc，Yb，Lu，La，Ceから選ばれた1種または2種以上であり、MはAl，Ga，Si，Li，Na，K，Cs，Rb，Mg，Ca，Sr，Ba，Sc，Zr，Hf，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Pd，

Cd, Pbのいずれか1種以上であり、かつ、0＜a＜10、0＜b＜10、0＜c＜50であり、pは0または1である。

[0057] ここで、このシンチレータ用単結晶の製造方法において、上述の一般式で表される融液の組成で、p＝1としたとき、酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法となる。

[0058] この製造方法としては、具体的には、前記融液を、$(Pr_xRE_{1-x})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有するようにするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法が挙げられる。

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．02であり、好ましくは0．001≦x≦0．02、より好ましくは0．002≦x≦0．02、さらに好ましくは0．002≦x≦0．003である。また、Gaの濃度yの範囲は0≦y≦1、好ましくは0≦y≦0．25または0．75≦y≦1、より好ましくはy＝0または1である。

[0059] このようなガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法においては、融液が$(Pr_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$、$(Pr_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$で表される組成、$(Pr_xRE_{1-x})_3Ga_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することが好ましい。但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上である。Prの濃度xの範囲は上述したとおりである。

[0060] また、前記の製造方法としては、具体的には、前記融液を、$(Pr_xRE_{1-x})AlO_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有するようにするペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法が挙げられる。

但し、REはY, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上である。また、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0061] このようなペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法においては、融液が$(Pr_xY_{1-x})AlO_3$、$(Pr_xLa_{1-x})AlO_3$、$(Pr_xLu_{1-x})AlO_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することが好ましい。但し、Prの濃度xの範囲は上述したとおりである。

[0062] また、前記の製造方法としては、具体的には、前記融液を、$(Pr_xRE_{1-x})_2SiO_5$で表され

る単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有するようにするケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法が挙げられる。

但し、REはY, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上である。また、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0063] このようなケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法において、融液が$(Pr_xY_{1-x})_2SiO_5$、$(Pr_xLu_{1-x})_2SiO_5$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することが好ましい。但し、Prの濃度xの範囲は上述したとおりである。

[0064] また、本実施形態は、$(Pr_xRE_{1-x})_2O_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Re坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法である。

但し、REはY, Sc, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3、好ましくは0．001≦x＜0．05、より好ましくは0．002≦x≦0．02である。

[0065] このような希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法においては、前記融液を、$(Pr_xY_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xSc_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xLa_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xLu_{1-x})_2O_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有するようにしてもよい（但し、Prの濃度xの範囲は上述したとおりである）。

[0066] さらに、本実施形態の酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法には、以下に挙げるものも含まれる。

[0067] (1)$(Pr_xY_{1-x})_3(Al_{1-y}Sc_y)_5O_{12}$、$(Pr_xLu_{1-x})_3(Al_{1-y}Sc_y)_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法（但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3であり、Scの濃度yの範囲は0≦y≦0．4である）：

(2)$(Pr_xRE_{1-x})_3(M^1_yM^2_{1-2y}M^3_y)_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法(但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、M^1はMg, Ca, Srから選ばれた1種又は2種以上であり、M^2はAl, Ga, Scから選ばれた1種又は2種以上であり、M^3はZr, Hfから選ばれた1種又は2種以上の金属であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3であり、濃度yの範囲は0≦y≦0．5である)：

(3)$Pr_xRE_{1-x}VO_4$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法(但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である)：

(4)$(Pr_xRE_{1-x})RE'O_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法(但し、REおよびRE'は互いに異なるLa, Gd, Y, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である)：

(5)$(Pr_xRE_{1-x})_2Si_2O_7$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法(但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[0068] いずれの酸化物の単結晶の製造方法においても、出発原料としては、一般的な酸化物原料が使用可能であるが、シンチレータ用単結晶として使用する場合、99．99％以上(4N以上)の高純度原料を用いることが特に好ましく、これらの出発原料を、融液形成時に目的組成となるように秤量、混合したものを用いる。さらにこれらの原料

中には、特に目的とする組成以外の不純物が極力少ない(例えば1ppm以下)ものが特に好ましい。特に発光波長付近に発光を持つ元素(たとえばTbなど)を極力含まない原料を用いることが好ましい。

[0069] 結晶の育成を、不活性ガス(例えば、Ar、N_2、He等)雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガス(例えば、Ar、N_2、He等)と酸素ガスとの混合ガスを使用してもよい。ただし、この混合ガスを用いて結晶の育成を行う場合、坩堝の酸化を防ぐ目的で、酸素の分圧は2%以下であることが好ましい。なお、結晶育成後のアニールなどの後工程においては、酸素ガス、不活性ガス(例えば、Ar、N_2、He等)、および不活性ガス(例えば、Ar、N_2、He等)と酸素ガスとの混合ガスを用いることができる。混合ガスを用いる場合、酸素分圧は2%という制限は受けず、0%から100%までいずれの混合比のものを使用してもよい。

[0070] 本実施形態の酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法として、マイクロ引き下げ法の他に、チョコラルスキー法(引き上げ法)、ブリッジマン法、帯溶融法(ゾーンメルト法)、又は縁部限定薄膜供給結晶成長(EFG法)等、特に制限なく、採用可能であるが、歩留まりを向上させ、相対的には加工ロスを軽減させる目的で、大型単結晶を得るためには、チョコラルスキー法又はブリッジマン法が好ましい。一方、シンチレータ用単結晶として小型の単結晶のみを使用するのであれば、後加工の必要が無いかあるいは少ないことから、ゾーンメルト法、EFG法、マイクロ引き下げ法、チョコラルスキー法が好ましく、坩堝との濡れ性などの理由から、マイクロ引き下げ法、ゾーンメルト法が特に好ましい。なお、仕込み時の融液に含まれるPr濃度は、採用する製造方法により異なるが、目標取り込み量の5～15倍程である。

[0071] また、使用する坩堝・アフターヒータとして、白金、イリジウム、ロジウム、レニウム、またはこれらの合金を使用することも可能である。

[0072] さらに高周波発振機のみならず抵抗加熱機の使用も可能である。

[0073] 以下に本実施形態の酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法について、マイクロ引き下げ法を用いた単結晶製造法を以下に一例として示すが、これに限定されたものではない。

[0074] マイクロ引き下げ法については、高周波誘導加熱による雰囲気制御型マイクロ引き

下げ装置を用いて行う。マイクロ引き下げ装置は、坩堝と、坩堝底部に設けた細孔から流出する融液に接触させる種を保持する種保持具と、種保持具を下方に移動させる移動機構と、該移動機構の移動速度制御装置と、坩堝を加熱する誘導加熱手段とを具備した単結晶製造装置である。このような単結晶製造装置によれば、坩堝直下に固液界面を形成し、下方向に種結晶を移動させることで、単結晶を作製するようになっている。

[0075] 該坩堝はカーボン、白金、イリジウム、ロジウム、レニウム、またはこれらの合金であり、坩堝底部外周にカーボン、白金、イリジウム、ロジウム、レニウム、またはこれらの合金からなる発熱体であるアフターヒータを配置する。坩堝及びアフターヒータは、誘導加熱手段の出力調整により、発熱量の調整を可能とすることによって、坩堝底部に設けた細孔から引き出される融液の固液境界領域の温度およびその分布の制御を可能としている。

[0076] チャンバーの材質にはSUS、窓材にはSiO_2を採用し、雰囲気制御を可能にするため、ローターリポンプを具備し、ガス置換前において、真空度が1×10^{-3}Torr以下にすることを可能にした装置である。また、チャンバーへは付随するガスフローメータにより精密に調整された流量でAr、N_2、H_2、O_2ガス等を導入できるものである。

[0077] この装置を用いて、上述の方法にて準備した原料を坩堝に入れ、炉内を高真空排気した後、ArガスもしくはArガスとO_2ガスとの混合ガスを炉内に導入することにより、炉内を不活性ガス雰囲気もしくは低酸素分圧雰囲気とし、高周波誘導加熱コイルに高周波電力を徐々に印加することにより坩堝を加熱して、坩堝内の原料を完全に融解する。

[0078] 続いて、次のような手順で結晶を成長させる。種結晶を所定の速度で徐々に上昇させて、その先端を坩堝下端の細孔に接触させて充分になじませたら、融液温度を調整しつつ、引き下げ軸を下降させることで結晶を成長させる。種結晶としては、結晶成長対象物と同等ないしは、構造・組成ともに近いものを使用することが好ましいがこれに限定されたものではない。また種結晶として方位の明確なものを使用することが好ましい。準備した材料が全て結晶化し、融液が無くなった時点で結晶成長終了となる。一方、組成を均一に保つ目的および長尺化の目的で、原料の連続チャージ用

機器を取り入れても構わない。

[0079] 以下に本実施形態の酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法について、引き上げ法を用いた態様も以下に一例として示すが、これに限定されたものではない。

[0080] チョコラルスキー(引き上げ)法については、高周波誘導加熱による装置を用いて行う。

チョコラルスキー法は、坩堝内に原材料を入れ、坩堝を加熱して坩堝内の原材料を溶融し、この原材料の融液に種結晶を漬けて引き上げることにより単結晶を成長育成する単結晶製造方法である。

すなわち、融液面から該融液の上側に引き上げ育成される単結晶への輻射熱を遮蔽し、かつ、単結晶の上部側固形部の熱放射を促進して単結晶の下部の融点側から上部に至る引き上げ長さ区間の単結晶軸方向の温度勾配を適度にし、かつ、前記単結晶下部の融点側から上部に至る引き上げ長さ区間の単結晶外周面部位を当該部位からの放熱を抑制することで保温して引き上げ長さ区間における単結晶平断面の中心に対する外端の温度勾配の比を1．25以下の1に近い値に制御して引上げ法による単結晶の成長育成を行うことを特徴とする単結晶製造方法である。

[0081] ここで、このシンチレータ用単結晶の製造方法において、上述の一般式で表される融液の組成で、p＝0としたとき、フッ化物のシンチレータ用単結晶の製造方法となる。

[0082] この製造方法としては、具体的には、前記融液を、$Pr_wM_xRE_yF_z$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5w～15wのPr濃度を有するようにして、マイクロ引き下げ法により単結晶を育成する方法が挙げられる。

但し、REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上であり、Mは、Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Alのいずれか1種以上であり、0．0001≦w＜0．3、0＜x＜10、0＜y＜10、0＜z＜50である。

なお、前述したように、Prの濃度wの範囲は0．0001≦w＜0．3000、好ましくは0．0010≦w＜0．0500、より好ましくは0．0020≦w≦0．0200である。また、x, y, zは結晶組成により任意に決まるため、特に制限は無いが、0＜x＜10．0000好ましくは0＜x＜4．0000, 0＜y＜10．0000好ましくは0＜y＜4．0000, 0＜z＜50．000

0好ましくは0＜z＜20．0000である。

[0083] フッ化物のシンチレータ用単結晶の製造方法において、出発原料としては、一般的なフッ化物原料が使用可能であるが、シンチレータ材料用単結晶として使用する場合、99．9%以上(3N以上)の高純度フッ化物原料を用いることが特に好ましく、これらの出発原料を目的組成となるように秤量、混合したものを用いる。さらにこれらの原料中には、特に目的とする組成以外の不純物が極力少ない(例えば1ppm以下)ものが特に好ましい。また使用する原料の酸素濃度は、1000ppm以下のものが好ましいが、その中でも特に100ppm以下の酸素濃度であることが特に好ましい。しかし、酸素濃度が高い原料を使用する場合は、フッ素化合物ガス雰囲気下で前処理を行う、もしくはフッ素化合物をスカベンジャーとして10%以下添加することにより、結晶育成時に低酸素状態(例えば100ppm以下)のメルトとすることで、良質な結晶を得ることが可能となる。

[0084] $Pr_wM_xRE_yF_z$或いは、$Pr_wM_xF_z$で表されるフッ化物シンチレータ材料は、希土類フッ化物を含むため、微量の酸素が残存していると、容易に希土類オキシフロライドになる。

[0085] 結晶の育成を、真空雰囲気下、不活性ガス雰囲気下、極低酸素雰囲気下に加え、フッ素化合物を含むガス雰囲気下で行うことが好ましい。また結晶を育成させる工程(単結晶製造工程)に加えて、原料の溶融操作などの前工程・アニールなどの後工程においても同様である。ここで、フッ素化合物を含むガスとしては、一般的に使用されているCF_4が特に好ましいが、F_2ガス、HFガス、BF_3ガス等も使用することが出来る。さらにこれらのガスは、不活性ガス(例えば、Ar、N_2、He等)で希釈されたものを使用しても構わない。

[0086] $Pr_wM_xRE_yF_z$或いは、$Pr_wM_xF_z$で表される本実施形態のフッ化物のシンチレータ用単結晶の製造方法として、マイクロ引き下げ法、チョコラルスキー法(引き上げ法)、ブリッジマン法、ゾーンメルト法、又はEFG法等、特に制限なく、採用可能であるが、歩留まりを向上させ、相対的には加工ロスを軽減させる目的で、大型単結晶を得るためには、チョコラルスキー法又はブリッジマン法が好ましい。一方、シンチレータ用単結晶として小型の単結晶のみを使用するのであれば、後加工の必要が無いかあるいは

少ないことから、ゾーンメルト法、EFG法、マイクロ引き下げ法、チョコラルスキー法が好ましく、坩堝との濡れ性などの理由から、マイクロ引き下げ法、ゾーンメルト法が特に好ましい。なお、仕込み時の融液に含まれるPr濃度は、採用する製造方法により異なるが、目標取り込み量の5～15倍程である。

[0087] また使用するフッ化物原料の融点はいずれも1300℃未満であるため、マイクロ引き下げ法、チョコラルスキー法、ブリッジマン法、ゾーンメルト法、又はEFG法等のいずれの結晶育成技術においても、使用する温度は1300℃未満で十分である。従って、高周波発振機の出力もGSOに比して優位に低減されるため、製造コストの低減に繋がる。さらに高周波発振機のみならず抵抗加熱法の使用も可能である。また、使用する坩堝・アフターヒータは、白金、イリジウム、ロジウム、レニウム、またはこれらの合金を使用することも可能であるが、GSO等の酸化物の結晶作成工程には適していない、カーボンを使用することが可能となるため、さらに製造コストの低減に繋がる。

[0088] 例えば、$K(Y_{0.99}Pr_{0.01})_3F_{10}$の融点は1050℃であり、Ce:LSOの2150℃と比べても非常に低いことがわかる。

[0089] 以下に本実施形態のフッ化物のシンチレータ用単結晶の製造方法について、マイクロ引き下げ法を用いた単結晶製造法を以下に一例として示すが、これに限定されたものではない。

[0090] マイクロ引き下げ法については、高周波誘導加熱による雰囲気制御型マイクロ引き下げ装置を用いて行う。マイクロ引き下げ装置は、坩堝と、坩堝底部に設けた細孔から流出する融液に接触させる種を保持する種保持具と、種保持具を下方に移動させる移動機構と、該移動機構の移動速度制御装置と、坩堝を加熱する誘導加熱手段とを具備した単結晶製造装置である。このような単結晶製造装置によれば、坩堝直下に固液界面を形成し、下方向に種結晶を移動させることで、単結晶を作製するようになっている。

[0091] 該坩堝はカーボン、白金、イリジウム、ロジウム、レニウム、またはこれらの合金であり、坩堝底部外周にカーボン、白金、イリジウム、ロジウム、レニウム、またはこれらの合金からなる発熱体であるアフターヒータを配置する。坩堝及びアフターヒータは、誘導加熱手段の出力調整により、発熱量の調整を可能とすることによって、坩堝底部に設け

た細孔から引き出される融液の固液境界領域の温度およびその分布の制御を可能としている。

[0092] またこの精密雰囲気制御型マイクロ引き下げ装置は、フッ化物の結晶成長を可能にするため、チャンバー内の雰囲気を精密に制御できる。チャンバーの材質にはSUS、窓材にはCaF_2を採用し、フッ化物結晶育成で最も重要である高真空排気を可能にするため、既設のローターリポンプにディフュージョンポンプあるいはターボ分子ポンプを付随し、真空度が1×10^{-3}Pa以下にすることを可能にした装置である。また、チャンバーへは付随するガスフローメータにより精密に調整された流量でCF_4、Ar、N_2、H_2ガス等を導入できるものである。

[0093] この装置を用いて、上述の方法にて準備した原料を坩堝に入れ、炉内を高真空排気した後、表面に吸着している水分を除去するために、ベーキングを行い、その後、高純度Arガス(6N品)や高純度CF_4ガス(6N品)を炉内に導入することにより、炉内を不活性ガスあるいはフッ素化合物ガス雰囲気とし、高周波誘導加熱コイルに高周波電力を徐々に印加することにより坩堝を加熱して、坩堝内の原料を完全に融解する。

[0094] 続いて、次のような手順で結晶を成長させる。種結晶を所定の速度で徐々に上昇させて、その先端を坩堝下端の細孔に接触させて充分になじませたら、融液温度を調整しつつ、引き下げ軸を下降させることで結晶を成長させる。種結晶としては、結晶成長対象物と同等ないしは、構造・組成ともに近いものを使用することが好ましいがこれに限定されたものではない。また種結晶として方位の明確なものを使用することが好ましい。準備した材料が全て結晶化し、融液が無くなった時点で結晶成長終了となる。一方、組成を均一に保つ目的および長尺化の目的で、原料の連続チャージ用機器を取り入れても構わない。

[0095] また、本実施形態のフッ化物のシンチレータ用単結晶の製造方法においても、前述したような引き上げ法を採用することができる。

[0096] 本実施形態の酸化物またはフッ化物のシンチレータ用単結晶からシンチレータを構成し、放射線を検出する放射線検出部と、この放射線検出部にて放射線が検出された結果出力される蛍光を受光する受光部と組み合わせることで、放射線検出器と

しての使用が可能となる。さらに、放射線検出器を備えたことを特徴とする放射線検査装置としてもよい。

[0097] 放射線検査装置としては、医用画像処理装置、例えば、陽電子放出核種断層撮影装置(PET)、X線CT、SPECTなどの用途に好適である。また、PETの態様としては、二次元型PET、三次元型PET、タイム・オブ・フライト(TOF)型PET、深さ検出(DOI)型PETが好ましい。さらに、これらを組み合わせて使用しても構わない。

[0098] さらに本実施形態の放射線検出器における受光部としては、位置検出型光電子増倍管(PS－PMT)、フォトダイオード(PD)またはアバランシェ―フォトダイオード(APD)が挙げられる。

[0099] 図43に、本実施形態に係るPET装置の構成の一例を示す。

図43に示すPET装置100は、複数の放射線検出器110と、各放射線検出器110から取り込まれたデータを処理する演算回路部(同時計数回路120、エネルギー弁別回路130および位置演算回路140)と、演算回路部による演算結果を処理し画像を出力する画像処理部(画像形成部150および画像出力部160)により構成される。

[0100] 放射線検出器110は、シンチレータアレイ111、光電子増倍管112およびアンプ113により構成され、特定部位の内部から発せられたγ線を検出し、これを最終的に電気信号に変換する。

シンチレータアレイ111は、γ線検出部として機能する複数のシンチレータがアレイ状に配置された構成を有する。各シンチレータは、γ線により励起された後、紫外光領域の波長の蛍光を発しながら、エネルギー的に安定な状態へ遷移する。この蛍光は、前述したように、5d－4f遷移に相当すると推察されるものであり、後述するように、波長200～350nm、蛍光寿命1～300ns程度となる。

光電子増倍管112は、この蛍光を受光する受光部として機能する。光電子増倍管112は、対応するシンチレータアレイ111から発せられた蛍光を増幅した後、電気信号に変換する。

変換された電気信号は、アンプ113により増幅される。こうして各放射線検出器110においてγ線の検出が行われる。

各放射線検出器110のγ線検出データは、同時計数回路120に取り込まれる。同

時計数回路120は、これらのγ線検出データを、そのγ線を検出した放射線検出器110の識別情報およびデータ取得時刻と関連付け、エネルギー弁別回路130へ送出する。

[0101] エネルギー弁別回路130は、このγ線検出データの中から、予め指定された特定のエネルギーデータを抽出するとともに、その強度データを取得する。Luを含有するシンチレータを使用する場合は、抽出するエネルギーデータは、陽電子から発生するγ線(511KeV)とLu中に約2．6%含まれる同位体176(上付)Luがβ崩壊時に発生する420KeV、またβ崩壊の後のγ崩壊(307KeV)と区別する必要があるので、例えばエネルギーウインドウを415KeVに設定しておき、γ線検出データの中からこのエネルギー以上のエネルギーを抽出するようにする。Luを含有しないシンチレータを使用する場合も、同様に陽電子からのγ線と宇宙線等の自然界に存在する高エネルギー粒子と区別する必要があるので、エネルギーウインドウを設定する必要がある。

[0102] 位置演算回路140は、各γ線検出データを検出した放射線検出器110の識別情報に基づいてγ線の位置情報を算出し、これを強度データと関連づけ、画像形成部150へ送出する。

[0103] 画像形成部150は、位置情報と関連付けられた強度データに基づいて、特定部位の断層画像におけるγ線強度分布データを作成する。γ線強度分布データは、画像出力部160により画像として出力される。

[0104] また、このような放射線検出器を備えた放射線検査装置とする場合、この放射線検査装置は単体(そのもの)として用いてもよいし、磁気共鳴画像(MRI)、コンピューター断層撮影装置(CT)、シングルフォトン断層法(SPECT)のいずれかに用いてもよいし、もしくはそれぞれ組み合わせたものに使用しても構わない。

[0105] また、本実施形態の放射線検出器は、X線CT、放射線透過検査を行うX線撮影装置のいずれか、もしくは組み合わせにおいて使用することもできる。

[0106] また、前述したように、本実施形態の放射線検出器に用いるシンチレータ用単結晶は、ガンマ線により励起されて発する蛍光波長が200～350nm、好ましくは200～310nmであると、高速応答の放射線検出の用途に好適に用いることができる。

[0107] 本実施形態におけるシンチレータ用単結晶から発せられる蛍光は短寿命であり、例えば室温における減衰時間が1～300nsec、好ましくは1～50nsecである。

[0108] このようなシンチレータ用単結晶では、従来において実現が困難であった紫外領域における高エネルギー発光および短蛍光寿命(短減衰定数)を実現することができ、例えば、タイム・オブ・フライト(TOF)型PETへの適用が期待される。

[0109] すなわち、PETでは、測定(サンプリング)を行う際に、特定部位からのガンマ線にて、この特定部位に対応する各放射線検出器内のシンチレータ結晶が励起され、蛍光を生じて、この蛍光を検出することで放射線検出を行うようにしている。したがって、次の測定を行う際には、各シンチレータの単結晶から発せられる蛍光が充分に減衰するまで待つ必要がある。そこで、本実施形態のような単結晶を用いたシンチレータにより放射線検出器を構成することで、蛍光を短時間で減衰させるとともに、短時間でも測定可能な程度の高エネルギーの発光を得ることが可能になる。したがって、高時間分解能を実現でき、単位時間あたりのサンプリング数を増加させることが可能になる。

(実施例)

[0110] 以下、本発明の具体例について、図面を参照して詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるわけではない。なお、以下の実施例では、Pr濃度の特定に結晶中における濃度と、融液(仕込み)における濃度とのいずれかの記載となっているが、各実施例において、結晶中の濃度1に対して仕込み時の濃度5程度となるような関係があった。

[0111] (実施例A1)

マイクロ引下げ法により、$(Pr_{0.001}Y_{0.999})_3Al_5O_{12}$の組成(Pr0.1%:YAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図1に示す。この単結晶は、透明であった。

[0112] (実施例A2)

マイクロ引下げ法により、$(Pr_{0.002}Y_{0.998})_3Al_5O_{12}$の組成(Pr0.2%:YAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図2に示す。この単結晶は、透明であった。

[0113] (実施例A3)

マイクロ引下げ法により、$(Pr_{0.001}Lu_{0.999})_3Al_5O_{12}$の組成(Pr0.1%:LuAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図3に示す。この単結晶は、透明であった。

[0114] (実施例A4)

マイクロ引下げ法により、$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_3Al_5O_{12}$の組成(Pr0.2%:LuAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図4に示す。この単結晶は、透明であった。

[0115] (実施例A5)

引上げ法により、$(Pr_{0.002}Y_{0.998})_3Al_5O_{12}$の組成(Pr0.2%:YAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図5に示す。この単結晶は、透明であった。

[0116] (実施例A6)

引上げ法により、$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_3Al_5O_{12}$の組成(Pr0.2%:LuAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図6に示す。この単結晶は、透明であった。

[0117] (実施例A7)

引上げ法により、$(Pr_{0.002}Y_{0.998})_2SiO_5$の組成(Pr0.2%:$Y_2SiO_5$)で表されるケイ酸塩酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図7に示す。この単結晶は、透明であった。

[0118] 図8は、Pr0.1%:YAG、Pr0.2%:YAGおよびBGOにおける発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフであり、図9は、Pr0.1%:LuAG、Pr0.2%:LuAGおよびBGOにおける発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。さらに図10はPr0.2%:YSOおよびBGOにおける発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。いずれもBGOの発光ピークを10倍に拡大して比較している。図11はPr0.2%:YAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)を、図12はPr0.2%:LuA

Gにおける蛍光減衰時間を、図13はPr0.2%:YSOにおける蛍光減衰時間を、それぞれPhotoluminescenceにて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。

[0119] これらの結果からもわかる通り、本発明におけるPrを含む酸化物のシンチレータ用単結晶の発光は、非常に高絶対光収率である。さらに蛍光減衰時間は、20nsec未満であり、シンチレータ材料として非常に優れていることが分かる。

[0120] ただし、本発明におけるPrを含む酸化物のシンチレータ用単結晶の発光には遅い成分も含まれている。しかしながら非常に高絶対光収率であるため、PET用には短寿命成分のみで充分にBGO、GSO等を上回る。X線CT、放射線透過検査用装置等の非破壊検査の用途に遅い成分の発光も用いることで、更なる高絶対光収率を有するシンチレータ用単結晶として使用できることが示唆される。

[0121] (実施例B1)

マイクロ引き下げ法により、$(Pr_{0.002}Y_{0.998})_3(Sc_{0.01}Al_{0.99})_5O_{12}$の組成(Pr0.2%, Sc1%:YAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図14に示す。この単結晶は、透明であった。

[0122] (実施例B2)

マイクロ引き下げ法により、$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_3(Sc_{0.01}Al_{0.99})_5O_{12}$の組成(Pr0.2%, Sc1%:LuAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図15に示す。この単結晶は、透明であった。

[0123] (実施例B3)

マイクロ引き下げ法により、$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_3(Mg_{0.05}Al_{0.90}Hf_{0.05})_5O_{12}$の組成(Pr0.2%, Mg5%, Hf5%:LuAG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図16に示す。この単結晶は、透明であった。

[0124] (実施例B4)

マイクロ引き下げ法により、$(PrY)_2O_3$の組成(Pr1%仕込み:Y_2O_3)で表される酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図17に示す。この単結晶は、透明であった。

[0125] (実施例B5)

マイクロ引き下げ法により、(PrY)AlO_3の組成(Pr1%仕込み:YAP)で表されるペロブスカイト型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図18に示す。この単結晶は、透明であった。

[0126] (実施例B6)

マイクロ引き下げ法により、(PrLu)VO_4の組成(Pr1%仕込み:$LuVO_4$)で表される酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図19に示す。この単結晶は、透明であった。

[0127] (実施例B7)

マイクロ引き下げ法により、$(Pr_{0.002}La_{0.998})LuO_3$の組成(Pr0.2%:$LaLuO_3$)で表されるペロブスカイト型酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図20に示す。この単結晶は、透明であった。

[0128] (実施例B8)

マイクロ引き下げ法により、$(Pr_{0.002}Lu_{0.998})_2Si_2O_7$の組成(Pr0.2%:$Lu_2Si_2O_7$)で表される酸化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図21に示す。この単結晶は、透明であった。

[0129] 図22は、Pr0.2%, Sc1%:YAG、Pr0.2%, Sc1%:LuAG、Pr0.2%, Mg5%, Hf5%:LuAGおよびBGOにおける発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。図23は、Pr1%:Y_2O_3における発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。図24はPr1%:YAPにおける発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。図25はPr1%:YVO_4における発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。図26はPr0.2%:$LaLuO_3$における発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。図27はPr0.2%:$Lu_2Si_2O_7$における発光特性をRadioluminescence(X線励起:CuKα)にて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。

[0130] 図28は、Pr0.2%:YAG、Pr0.2%:LuAGおよびBGOのγ線励起による発光量を測

定した結果である。図28によれば、X軸となるChannelの大きくなる側にピークが現れる場合には、高発光量の蛍光が観測されることが示され、測定結果によればPr0.2%:YAGでBGOの二倍、Pr0.2%:LuAGでBGOの三倍という高発光量が観測された。

[0131] 図29は、Pr0.2%, Sc1%:YAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。12.6nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。図30は、Pr0.2%, Sc1%:LuAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。21.3nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。図31は、Pr0.2%, Mg5%, Hf5%:LuAGにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。21.7nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。図32は、Pr1%仕込み:Y_2O_3における蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。21.5nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。図33は、Pr1%仕込み:YAPにおける蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。11.2nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。図34は、Pr1%仕込み:$LuVO_4$における蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。22.0nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。図35は、Pr0.2%:$LaLuO_3$における蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。6.7nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。図36は、Pr0.2%:$Lu_2Si_2O_7$における蛍光減衰時間(Photoluminescence decay)の測定結果のプロファイルを示すグラフである。26.1nsという短い蛍光寿命を示すデータが得られた。

[0132] これらの結果からもわかる通り、本発明におけるPrを含む酸化物のシンチレータ用単結晶の発光は、非常に高絶対光収率である。さらに蛍光減衰時間は、20nsec未満であり、シンチレータ材料として非常に優れていることが分かる。

[0133] ただし、本発明におけるPrを含む酸化物のシンチレータ用単結晶の発光には遅い成分も含まれている。しかしながら非常に高絶対光収率であるため、PET用には短寿命成分のみで充分にBGO、GSO等を上回る。X線CT、放射線透過検査用装置等の非破壊検査の用途に遅い成分の発光も用いることで、更なる高絶対光収率を有する

シンチレータ用単結晶として使用できることが示唆される。

[0134] (実施例C1)

マイクロ引下げ法により、$K(PrY)_3F_{10}$の組成(Pr1%仕込み:KYF)で表されるフッ化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図37に示す。この単結晶は、透明であった。

[0135] (実施例C2)

マイクロ引下げ法により、$K(PrYLu)_3F_{10}$の組成(Pr2%仕込み:KYLuF)で表されるフッ化物シンチレータ用単結晶を作製した。得られた結晶を、図38に示す。この単結晶は、透明であった。

[0136] 図39は、Pr1%仕込み:KYFの発光特性をRadioluminescenceにて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフであり、図40はBGOの発光特性をRadioluminescenceにて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。さらに図41はPr1%仕込み:KYFについて218nm励起→240nmにおける蛍光減衰時間をPhotoluminescenceにて測定した結果得られたプロファイルを示すグラフである。

[0137] また、Pr2%仕込み:KYLuF単結晶のγ線発光量は、Pr1%仕込み:KYF単結晶のγ線発光量の2倍であり、Luをドープすることによって、非常に高絶対光収率となることが分かった。一方で、蛍光寿命は同等であった。

[0138] これらの結果からもわかる通り、本発明におけるPrを含むフッ化物のシンチレータ用単結晶の発光は、非常に高絶対光収率である。さらに蛍光減衰時間は、20nsec未満であり、シンチレータ材料として非常に優れていることが分かる。

[0139] (比較例)

従来のシンチレータ用単結晶として用いられている特許文献1に記載の$(PrGd)_3Ga_5O_{12}$の組成(Pr1%仕込み:GGG)で表されるガーネット型酸化物シンチレータ用単結晶を作製し、285nmの紫外光で励起したときに生じた発光特性を測定した。図42は、その発光特性のプロファイルを示すグラフである。

[0140] 図42によれば、従来のガドリニウム・ガリウム・ガーネット(GGG)型酸化物の単結晶では、紫外領域には蛍光に基づく発光が生じないか、極度に発光量が小さいことがわかる。すなわち、GGG型酸化物の単結晶では、Gdのf-f遷移由来のピークおよびP

r^{3+}の5d−4f遷移由来のピークが生じないと推察される。したがって、GGG型酸化物の単結晶では、高エネルギー発光が得られず、高速応答の放射線検出に要求される発光量を得るのが困難であると示唆される。

請求の範囲

[1] $(PrRE)_a M_b (O_p F_{1-p})_c$で表されることを特徴とするシンチレータ用単結晶:

但し、REはY, Sc, Yb, Lu, La, Ceから選ばれた1種または2種以上であり、

MはAl, Ga, Si, Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Zr, Hf, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, Pbのいずれか1種以上であり、

かつ

$0<a<10$、$0<b<10$、$0<c<50$であり、pは0または1である。

[2] 請求の範囲第1項に記載のシンチレータ用単結晶において、

ガンマ線により励起されて発する蛍光波長が200～350nmであることを特徴とするシンチレータ用単結晶。

[3] 請求の範囲第1項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$p=1$であり、

REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、

MはAl, Gaから選ばれた少なくとも1種であり、

(a, b, c)は、それぞれ(3, 5, 12)、(1, 1, 3)、(2, 1, 5)のいずれかであることを特徴とするシンチレータ単結晶。

[4] 請求の範囲第3項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$(Pr_x RE_{1-x})_3 (Al_{1-y} Ga_y)_5 O_{12}$で表されることを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶:

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は$0.0001 \leqq x < 0.02$であり、Gaの濃度yの範囲は$0 \leqq y \leqq 1$である。

[5] 請求の範囲第4項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$(Pr_x Y_{1-x})_3 Al_5 O_{12}$、$(Pr_x Lu_{1-x})_3 Al_5 O_{12}$で表されることを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶:

但し、Prの濃度xの範囲は$0.0001 \leqq x < 0.02$である。

[6] 請求の範囲第4項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$(Pr_x RE_{1-x})_3 Ga_5 O_{12}$で表されることを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶:

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．02である。

[7] 請求の範囲第3項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$(Pr_xRE_{1-x})AlO_3$で表されることを特徴とするペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、REはY, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[8] 請求の範囲第7項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$(Pr_xY_{1-x})AlO_3$、$(Pr_xLa_{1-x})AlO_3$、$(Pr_xLu_{1-x})AlO_3$で表されることを特徴とするペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[9] 請求の範囲第3項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$(Pr_xRE_{1-x})_2SiO_5$で表されることを特徴とするケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、REはY, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[10] 請求の範囲第9項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$(Pr_xY_{1-x})_2SiO_5$、$(Pr_xLu_{1-x})_2SiO_5$で表されることを特徴とするケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[11] $(Pr_xRE_{1-x})_2O_3$で表されることを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、REはY, Sc, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[12] 請求の範囲第11項に記載のシンチレータ用単結晶において、

$(Pr_xY_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xSc_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xLa_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xLu_{1-x})_2O_3$で表されることを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[13] 請求の範囲第1項に記載のシンチレータ用単結晶において、

p＝0であり、

REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上であり、

MはLi, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, Pb, Zr, Hfのいずれか1種以上であることを特徴とするシンチレータ単結晶。

[14] 請求の範囲第13項に記載のシンチレータ用単結晶において、$Pr_wM_xRE_yF_z$で表されることを特徴とするシンチレータ用単結晶：

（但し、REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上であり、Mは、Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Alのいずれか1種以上であり、0．0001≦w＜0．3、0＜x＜10、0＜y＜10、0＜z＜50である）。

[15] 請求の範囲第14項に記載のシンチレータ用単結晶において、 前記Mは、K（カリウム原子）であることを特徴とするシンチレータ用単結晶。

[16] 請求の範囲第15項に記載のシンチレータ用単結晶において、$K(RE_{1-w}Pr_w)_3F_{10}$で表されることを特徴とするシンチレータ用単結晶：（但し、REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上の固溶体であり、0．0001≦w＜0．3である。）

[17] 請求の範囲第14項に記載のシンチレータ用単結晶において、$Ba_x(RE_{1-w}Pr_w)F_z$で表されることを特徴とするシンチレータ用単結晶：（但し、REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上の固溶体であり、0．0001≦w＜0．3である。）

[18] $Pr_wM_xF_z$で表されることを特徴とするシンチレータ用単結晶：（但し、Mは、Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Alのいずれか1種以上であり、0．0001≦w＜0．3、0＜x＜10、0＜z＜50である。）

[19] 請求の範囲第14項～第17項のいずれか1項に記載のシンチレータ用単結晶において、 REはYであることを特徴とするシンチレータ用単結晶。

[20] 請求の範囲第14項～第17項のいずれか1項に記載のシンチレータ用単結晶において、 REはYとLuの固溶体であることを特徴とするシンチレータ用単結晶。

[21] 請求の範囲第14項～第20項のいずれか1項に記載のシンチレータ用単結晶において、 前記結晶は、マイクロ引き下げ法、チョコラルスキー法、ブリッジマン法、帯溶融法（ゾーンメルト法）、縁部限定薄膜供給結晶成長（EFG法）のいずれかにより育成されたものであることを特徴とするシンチレータ用単結晶。

[22] 請求の範囲第14項～第21項のいずれか1項に記載のシンチレータ用単結晶において、 $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO)に対する絶対光収率比が1以上25未満であることを特徴とするシンチレータ用単結晶。

[23] 請求の範囲第1項に記載のシンチレータ用単結晶において、

p＝1であり、

REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、

MはAl, Ga, Mg, Ca, Sr, Sc, Zr, Hfから選ばれた少なくとも1種であり、

(a, b, c)は、それぞれ(3, 5, 12)であることを特徴とするシンチレータ単結晶。

[24] 請求の範囲第23項に記載のシンチレータ用単結晶において、 $(Pr_xY_{1-x})_3(Al_{1-y}Sc_y)_5O_{12}$、$(Pr_xLu_{1-x})_3(Al_{1-y}Sc_y)_5O_{12}$で表されることを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶： 但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3であり、Scの濃度yの範囲は0≦y≦0．4である。

[25] 請求の範囲第23項に記載のシンチレータ用単結晶において、 $(Pr_xRE_{1-x})_3(M^1_yM^2_{1-2y}M^3_y)_5O_{12}$で表されることを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、M^1はMg, Ca, Srから選ばれた1種又は2種以上であり、M^2はAl, Ga, Scから選ばれた1種又は2種以上であり、M^3はZr, Hfから選ばれた1種又は2種以上の金属であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3であり、濃度yの範囲は0≦y≦0．5である。

[26] $Pr_xRE_{1-x}VO_4$で表されることを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[27] $(Pr_xRE_{1-x})RE'O_3$で表されることを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、REおよびRE'は互いに異なるLa, Gd, Y, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[28] $(Pr_xRE_{1-x})_2Si_2O_7$で表されることを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶：

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[29] $(PrRE)_aM_b(O_pF_{1-p})_c$で表される組成の融液に、取り込み目標とするPr量の5～15倍のP

r量となるようにPrを仕込み、モリブデン(Mo)坩堝もしくは、イリジウム(Ir)坩堝、もしくはIrとレニウム(Re)との合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とするシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, Sc, Yb, Lu, La, Ceから選ばれた1種または2種以上であり、

MはAl, Ga, Si, Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Zr, Hf, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd, Pbのいずれか1種以上であり、

かつ

0＜a＜10、0＜b＜10、0＜c＜50であり、pは0または1である。

[30] 請求の範囲第29項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、p＝1であることを特徴とするシンチレータ用単結晶の製造方法。

[31] 請求の範囲第30項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、

前記融液は、$(Pr_xRE_{1-x})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．02であり、Gaの濃度yの範囲は0≦y≦1である。

[32] 請求の範囲第31項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、

前記融液は、$(Pr_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$、$(Pr_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．02である。

[33] 請求の範囲第31項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、

前記融液は、$(Pr_xRE_{1-x})_3Ga_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上である。Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．02である。

[34] 請求の範囲第30項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、

前記融液は、$(Pr_xRE_{1-x})AlO_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することを特徴とするペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0.0001≦x＜0.3である。

[35] 請求の範囲第34項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、

前記融液は、$(Pr_xY_{1-x})AlO_3$、$(Pr_xLa_{1-x})AlO_3$、$(Pr_xLu_{1-x})AlO_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することを特徴とするペロブスカイト型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、Prの濃度xの範囲は0.0001≦x＜0.3である。

[36] 請求の範囲第30項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、

前記融液は、$(Pr_xRE_{1-x})_2SiO_5$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することを特徴とするケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0.0001≦x＜0.3である。

[37] 請求の範囲36項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、

前記融液は、$(Pr_xY_{1-x})_2SiO_5$、$(Pr_xLu_{1-x})_2SiO_5$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することを特徴とするケイ酸塩酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、Prの濃度xの範囲は0.0001≦x＜0.3である。

[38] $(Pr_xRE_{1-x})_2O_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Re坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, Sc, La, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0.0001≦x＜0.3である。

[39] 請求の範囲第38項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、前記融液は、$(Pr_xY_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xSc_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xLa_{1-x})_2O_3$、$(Pr_xLu_{1-x})_2O_3$で表される単結晶が得られ

るような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3である。

[40] 請求の範囲第29項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、p＝0であることを特徴とするシンチレータ用単結晶の製造方法。

[41] 請求の範囲第40項に記載のシンチレータ用単結晶の製造方法において、$Pr_wM_xRE_yF_z$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5w～15wのPr濃度を有する融液から、マイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とするシンチレータ用単結晶の製造方法:

(但し、REはLa, Ce, Yb, Lu, Yから選ばれた1種又は2種以上であり、Mは、Li, Na, K, Cs, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Alのいずれか1種以上であり、0．0001≦w＜0．3、0＜x＜10、0＜y＜10、0＜z＜50である)。

[42] $(Pr_xY_{1-x})_3(Al_{1-y}Sc_y)_5O_{12}$、$(Pr_xLu_{1-x})_3(Al_{1-y}Sc_y)_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3であり、Scの濃度yの範囲は0≦y≦0．4である。

[43] $(Pr_xRE_{1-x})_3(M^1_yM^2_{1-2y}M^3_y)_5O_{12}$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とするガーネット型酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、M^1はMg, Ca, Srから選ばれた1種又は2種以上であり、M^2はAl, Ga, Scから選ばれた1種又は2種以上であり、M^3はZr, Hfから選ばれた1種又は2種以上の金属であり、Prの濃度xの範囲は0．0001≦x＜0．3であり、濃度yの範囲は0≦y≦0．5である。

[44] $Pr_xRE_{1-x}VO_4$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用

いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0.0001≦x<0.3である。

[45] $(Pr_xRE_{1-x})RE'O_3$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REおよびRE'は互いに異なるLa, Gd, Y, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0.0001≦x<0.3である。

[46] $(Pr_xRE_{1-x})_2Si_2O_7$で表される単結晶が得られるような組成であり、かつ、5x～15xのPr濃度を有する融液から、Mo坩堝もしくは、Ir坩堝、もしくはIrとReとの合金からなる坩堝を用いてマイクロ引き下げ法により単結晶を育成することを特徴とする希土類酸化物のシンチレータ用単結晶の製造方法:

但し、REはY, Sc, Yb, Luから選ばれた1種又は2種以上であり、Prの濃度xの範囲は0.0001≦x<0.3である。

[47] 請求の範囲第3項～第12項のいずれか1項に記載のシンチレータ用単結晶よりなるシンチレータを有し、放射線を検出する放射線検出部と、前記放射線検出部にて放射線が検出された結果出力される蛍光を受光する受光部とを組み合わせてなることを特徴とする放射線検出器。

[48] 請求の範囲第47項に記載の放射線検出器を備えたことを特徴とする放射線検査装置。

[49] 請求の範囲第48項に記載の放射線検査装置において、 前記シンチレータ用単結晶の蛍光成分のうちの少なくとも一つの減衰時間が室温にて1nsec～300nsecであることを特徴とする放射線検出装置。

[50] 請求の範囲第48項に記載の放射線検査装置において、

前記放射線検査装置は、陽電子放出核種断層撮影装置(PET)であることを特徴とする医用画像処理装置用の放射線検査装置。

[51] 請求の範囲第50項に記載の医用画像処理装置用の放射線検査装置において、

前記PETは、二次元型PET、三次元型PET、タイム・オブ・フライト(TOF)型PET、深さ検出(DOI)型PET、もしくはそれらの組み合わせ型であることを特徴とする医用画像処理装置用の放射線検査装置。

[52] 請求の範囲第51項に記載の放射線検査装置において、

前記医用画像処理装置用放射線検査装置は単体、又は磁気共鳴画像装置(MRI)、コンピューター断層撮影装置(CT)、シングルフォトン断層法(SPECT)のいずれか、もしくは組み合わせ型であることを特徴とする医用画像処理装置用の放射線検査装置。

[53] 請求の範囲第47項に記載の放射線検出器を備え、

X線コンピューター断層撮影装置(CT)、放射線透過検査を行うX線撮影装置のいずれか、もしくは組み合わせ型であることを特徴とする非破壊検査用の放射線検査装置。

[54] 請求の範囲第13項～第22項のいずれか1項に記載のシンチレータ用単結晶よりなるシンチレータを有し、放射線を検出する放射線検出部と、前記放射線検出部にて放射線が検出された結果出力される蛍光を受光する受光部とを組み合わせてなることを特徴とする放射線検出器。

[55] 請求の範囲第54項に記載の放射線検出器を備えたことを特徴とする放射線検査装置。

[56] 請求の範囲第55項に記載の放射線検査装置において、 前記シンチレータ用単結晶の蛍光成分のうちの少なくとも一つの減衰時間が室温にて1nsec～300nsecであることを特徴とする放射線検出装置。

[57] 請求の範囲第55項に記載の放射線検査装置において、

前記放射線検査装置は、陽電子放出核種断層撮影装置(PET)であることを特徴とする医用画像処理装置用の放射線検査装置。

[58] 請求の範囲第57項に記載の医用画像処理装置用の放射線検査装置において、

前記PETは、二次元型PET、三次元型PET、タイム・オブ・フライト(TOF)型PET、深さ検出(DOI)型PET、もしくはそれらの組み合わせ型であることを特徴とする医

用画像処理装置用の放射線検査装置。

[59] 請求の範囲第55項に記載の放射線検査装置において、

前記医用画像処理装置用放射線検査装置は単体、又は磁気共鳴画像装置（MRI）、コンピューター断層撮影装置（CT）、シングルフォトン断層法（SPECT）のいずれか、もしくは組み合わせ型であることを特徴とする医用画像処理装置用の放射線検査装置。

[60] 請求の範囲第23項～第28項のいずれか1項に記載のシンチレータ用単結晶よりなるシンチレータを有し、放射線を検出する放射線検出部と、前記放射線検出部にて放射線が検出された結果出力される蛍光を受光する受光部とを組み合わせてなることを特徴とする放射線検出器。

[61] 請求の範囲第60項に記載の放射線検出器を備えたことを特徴とする放射線検査装置。

[62] 請求の範囲第61項に記載の放射線検査装置において、 前記シンチレータ用単結晶の蛍光成分のうちの少なくとも一つの減衰時間が室温にて1nsec～300nsecであることを特徴とする放射線検出装置。

[63] 請求の範囲第61項に記載の放射線検査装置において、

前記放射線検査装置は、陽電子放出核種断層撮影装置（PET）であることを特徴とする医用画像処理装置用の放射線検査装置。

[64] 請求の範囲第63項に記載の医用画像処理装置用の放射線検査装置において、

前記PETは、二次元型PET、三次元型PET、タイム・オブ・フライト（TOF）型PET、深さ検出（DOI）型PET、もしくはそれらの組み合わせ型であることを特徴とする医用画像処理装置用の放射線検査装置。

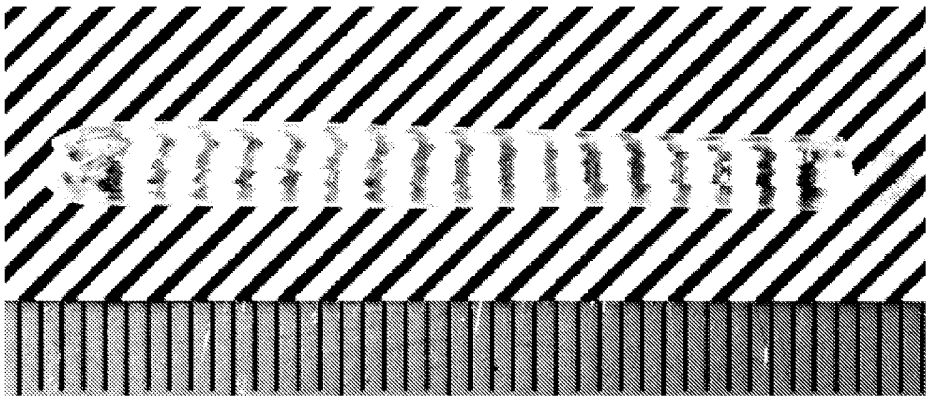
[65] 請求の範囲第64項に記載の放射線検査装置において、

前記医用画像処理装置用放射線検査装置は単体、又は磁気共鳴画像装置（MRI）、コンピューター断層撮影装置（CT）、シングルフォトン断層法（SPECT）のいずれか、もしくは組み合わせ型であることを特徴とする医用画像処理装置用の放射線検査装置。

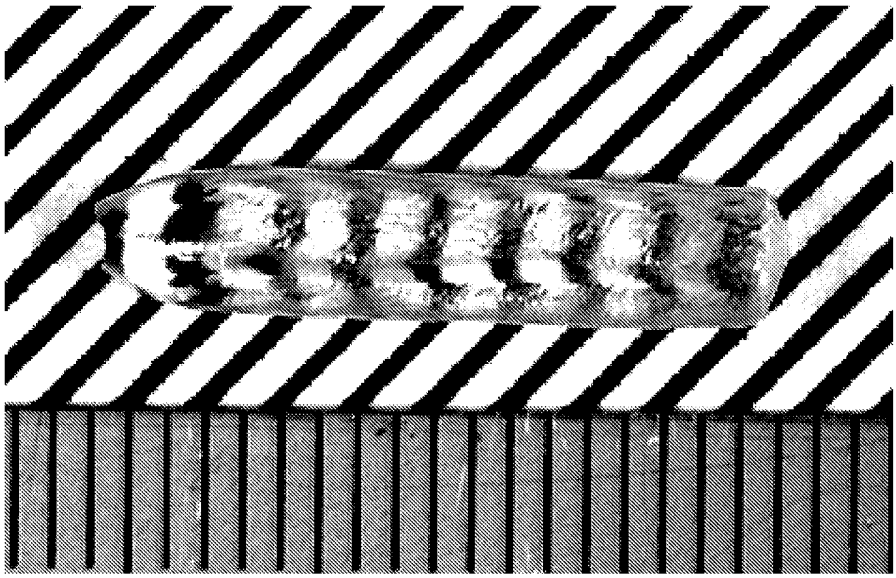
[66] 請求の範囲第60項に記載の放射線検出器を備え、

X線コンピューター断層撮影装置（CT）、放射線透過検査を行うX線撮影装置のいずれか、もしくは組み合わせ型であることを特徴とする非破壊検査用の放射線検査装置。

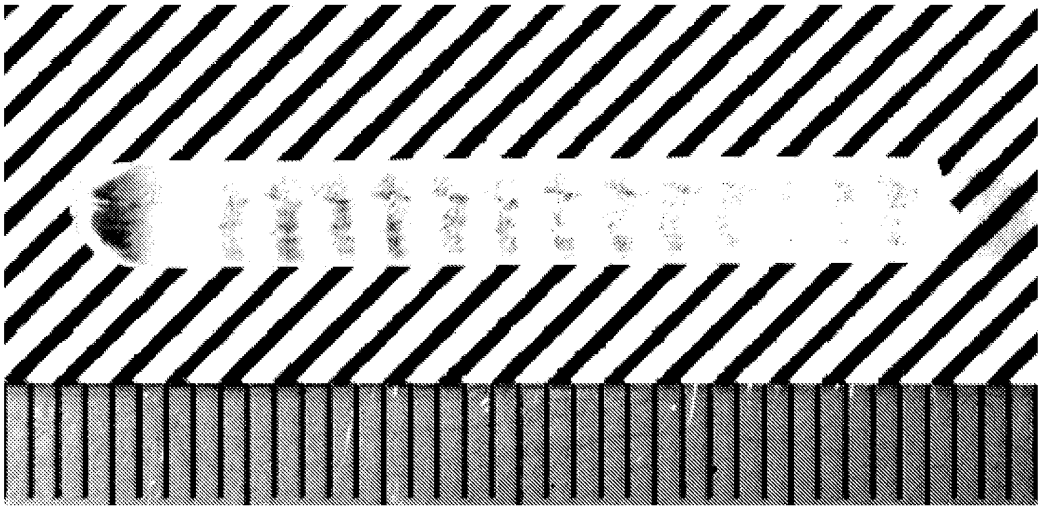
[図1]



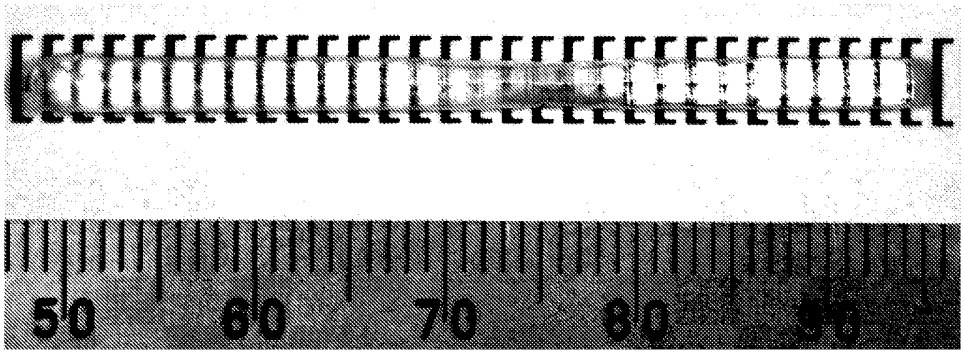
[図2]



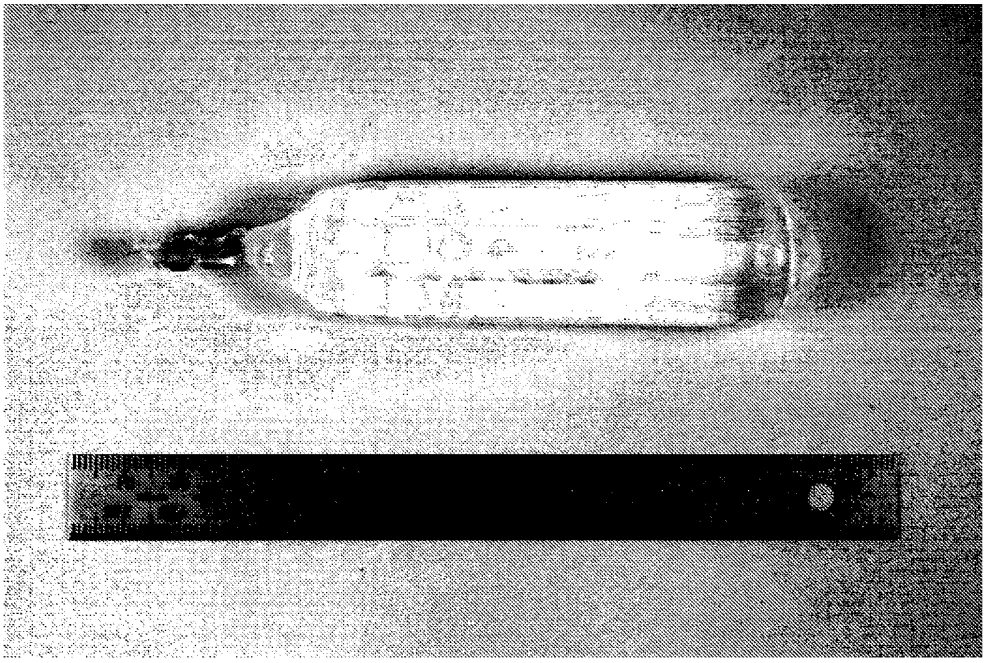
[図3]



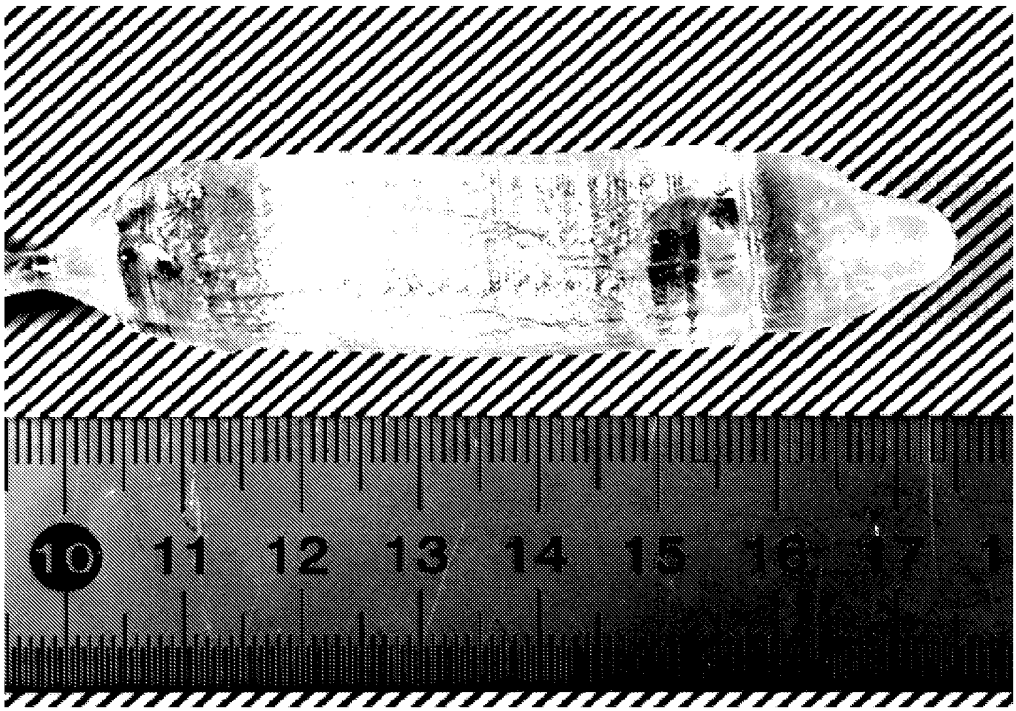
[図4]



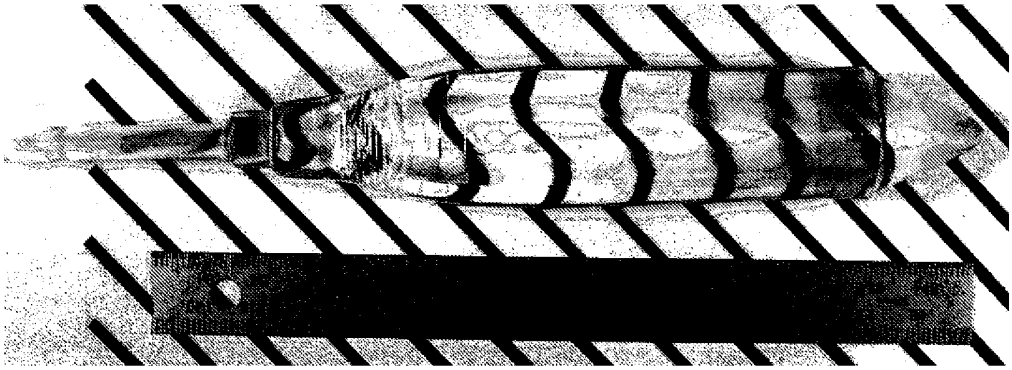
[図5]



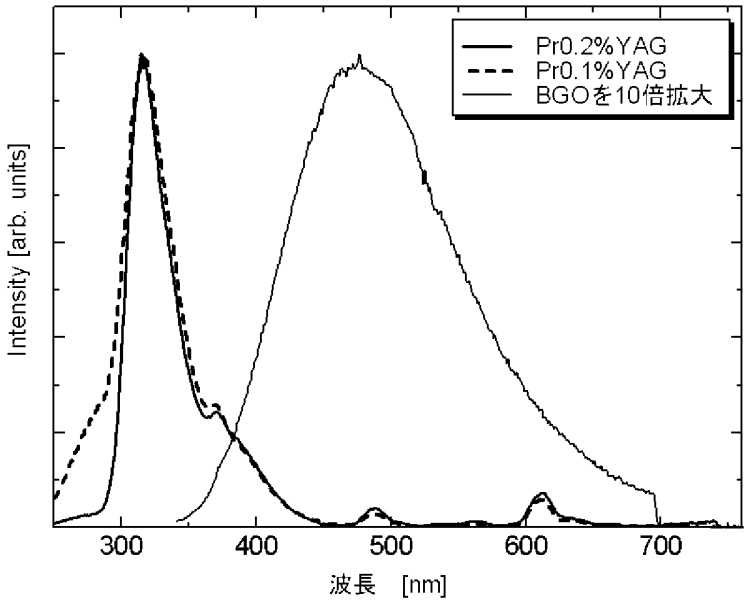
[図6]



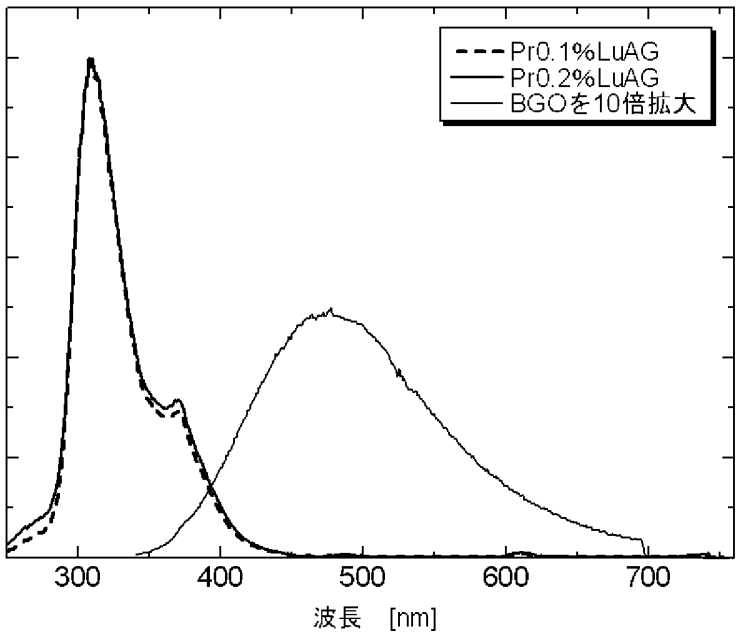
[図7]



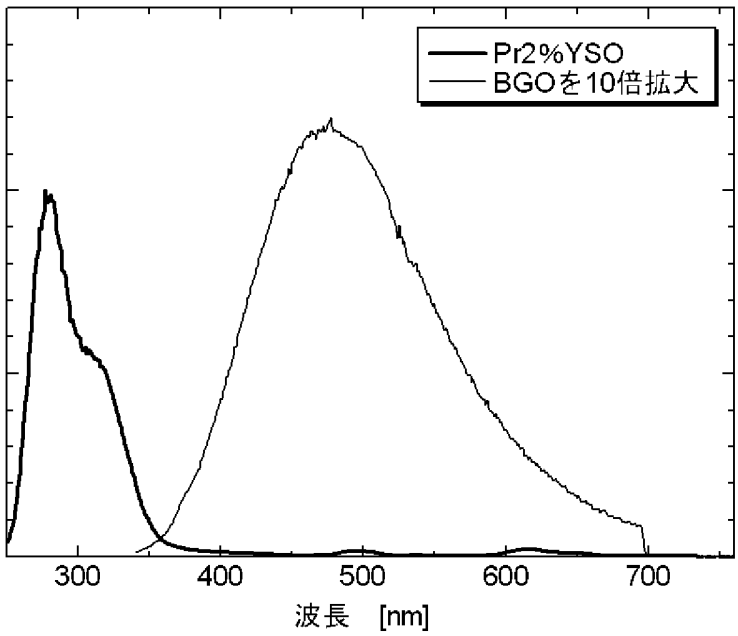
[図8]


Pr0.2%YAG
Pr0.1%YAG
BGOを10倍拡大
Intensity [arb. units]
300
400
500
600
700
波長 [nm]

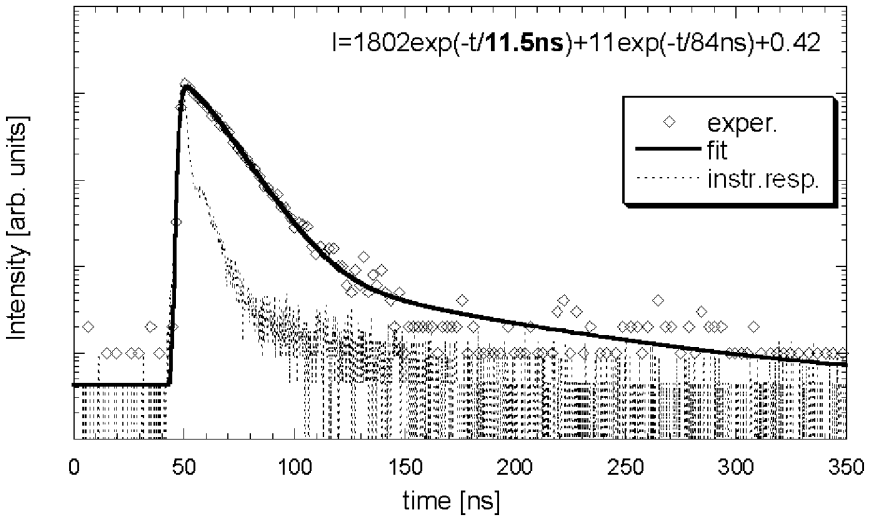
[図9]


Pr0.1%LuAG
Pr0.2%LuAG
BGOを10倍拡大
300
400
500
600
700
波長 [nm]

[図10]

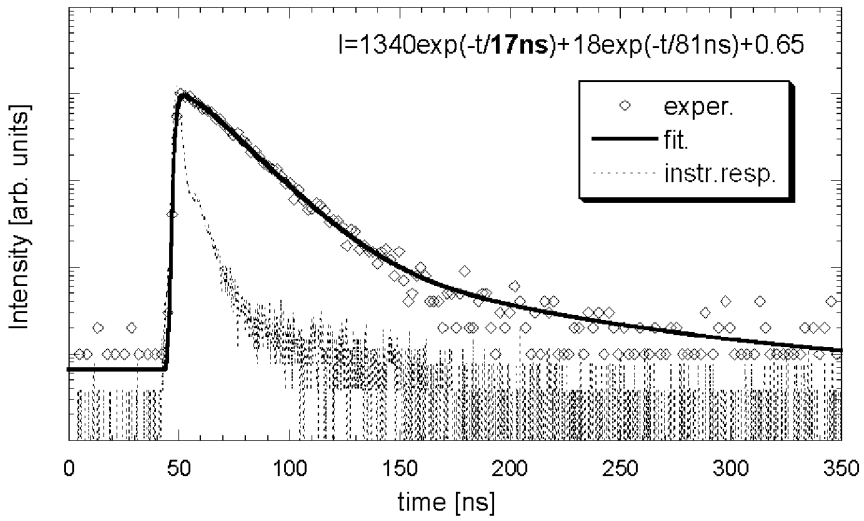

Pr2%YSO
BGOを10倍拡大
300
400
500
600
700
波長 [nm]

[図11]



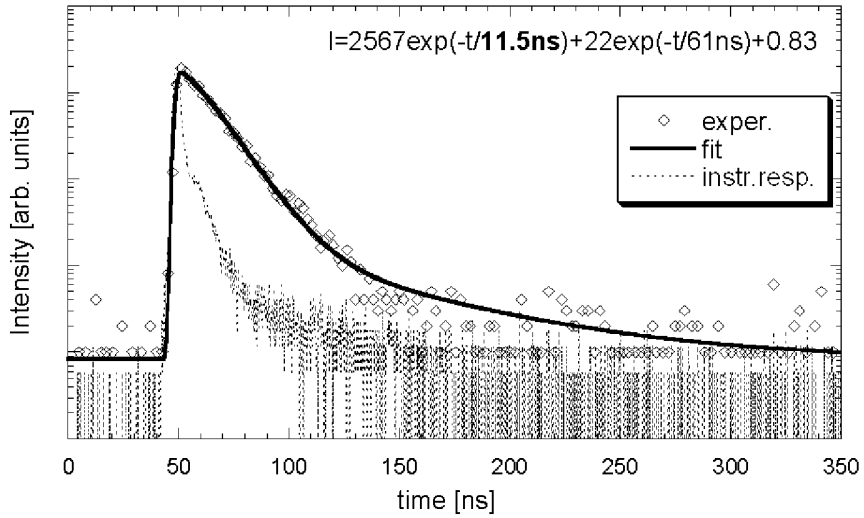
Photoluminescence decay of YAG:Pr (0.2%)
exc=280nm; em=310nm

[図12]



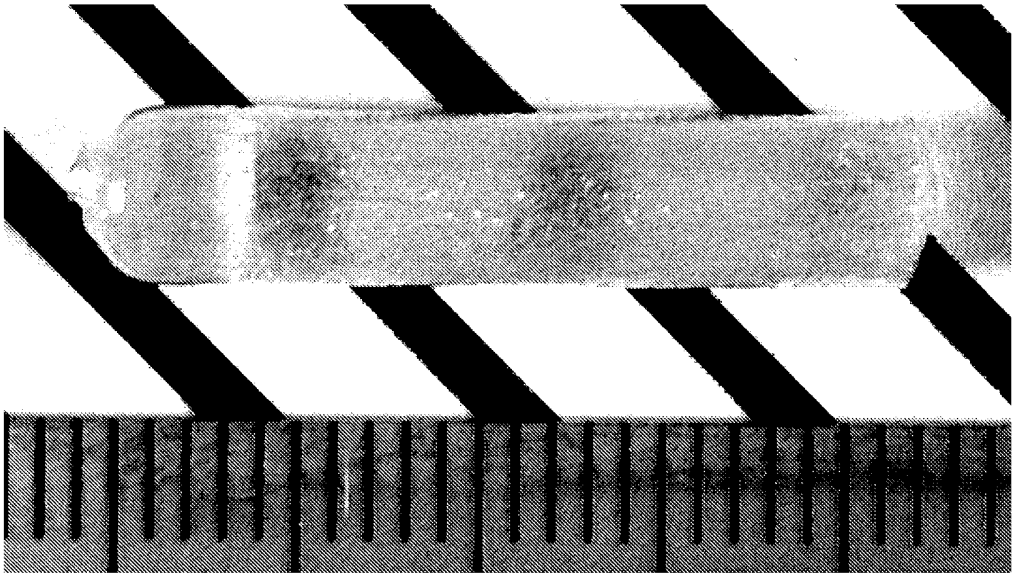
Photoluminescence decay of LuAG:Pr (0.2%)
exc=280nm; em=310nm

[図13]

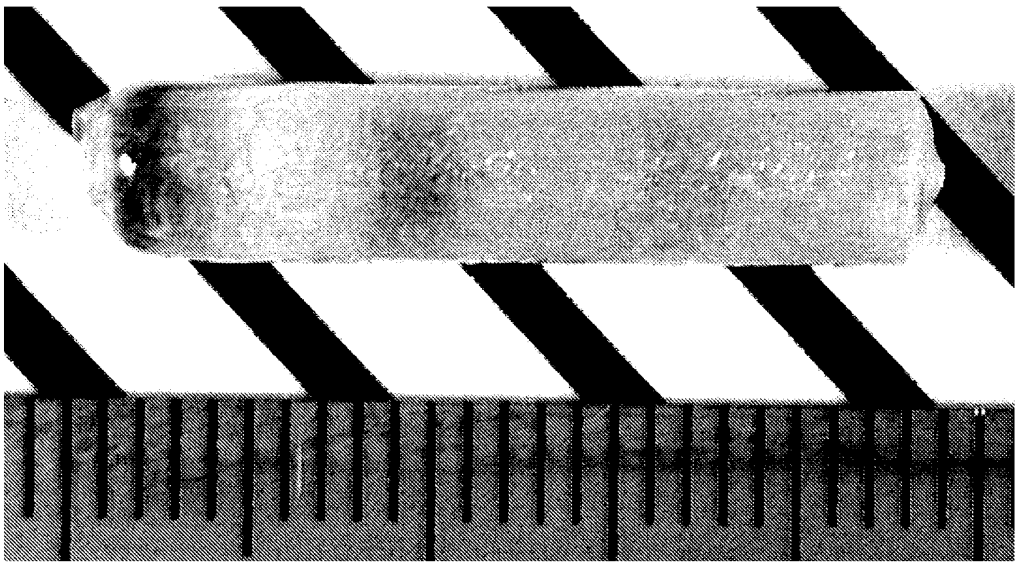


Photoluminescence decay of YSO:Pr (0.2%)
exc=250nm; em=280nm

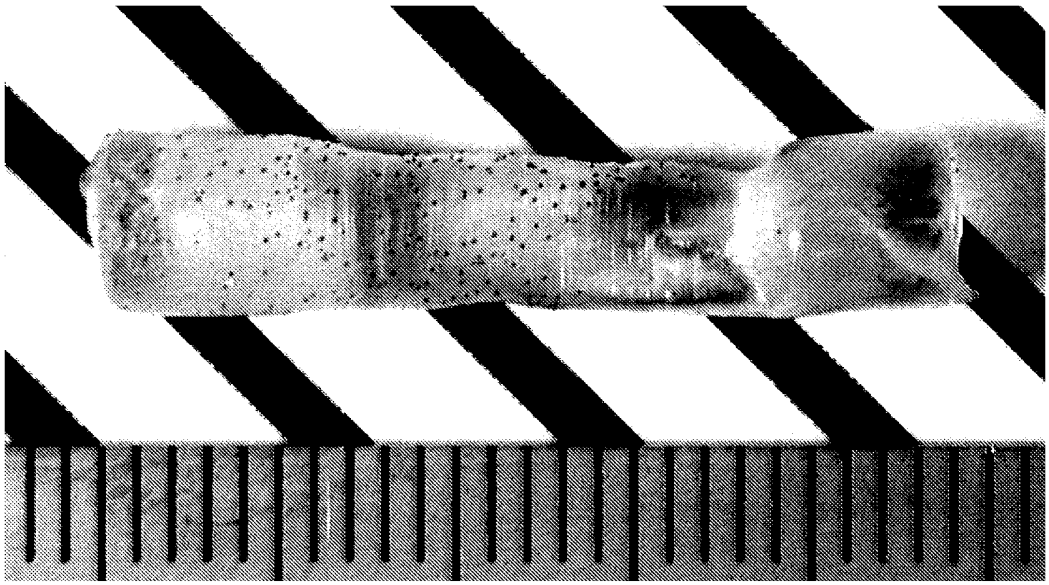
[図14]



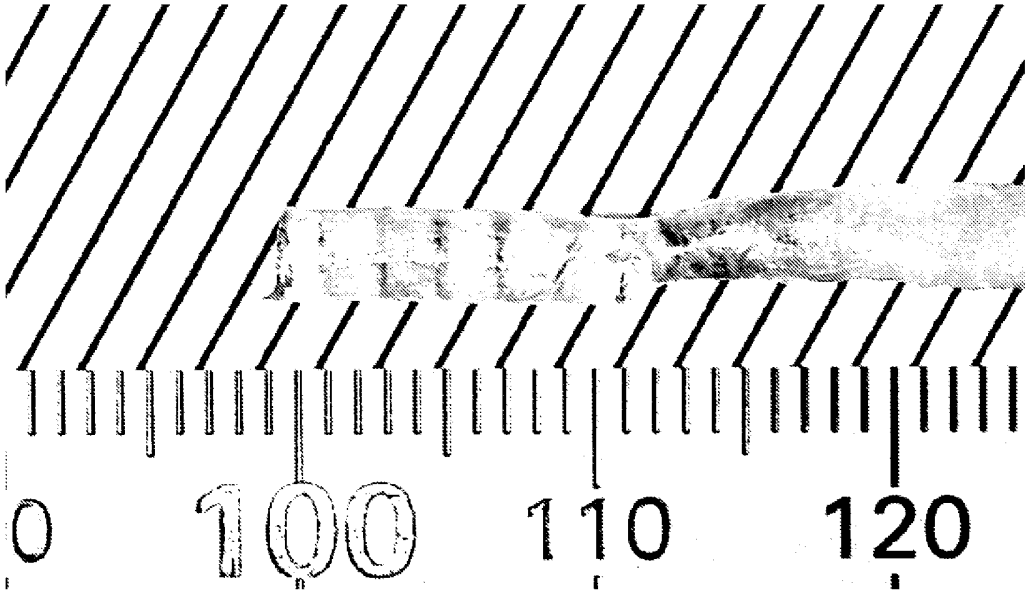
[図15]



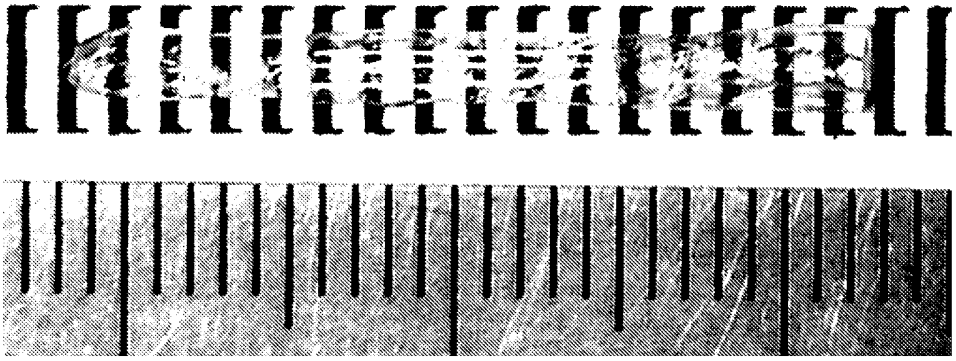
[図16]



[図17]



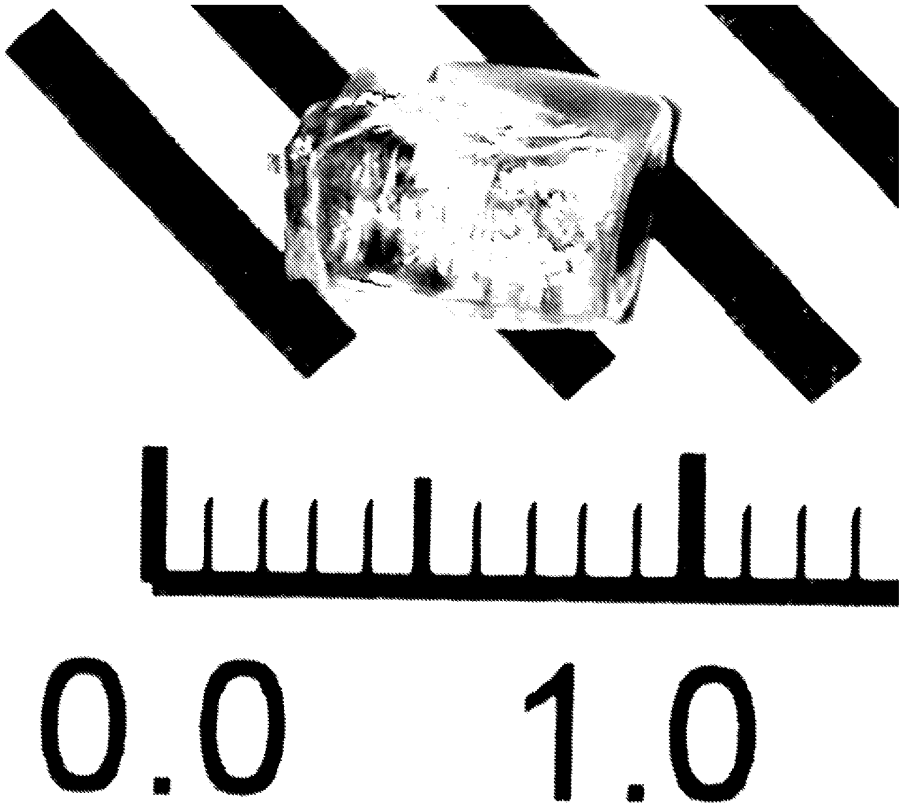
[図18]



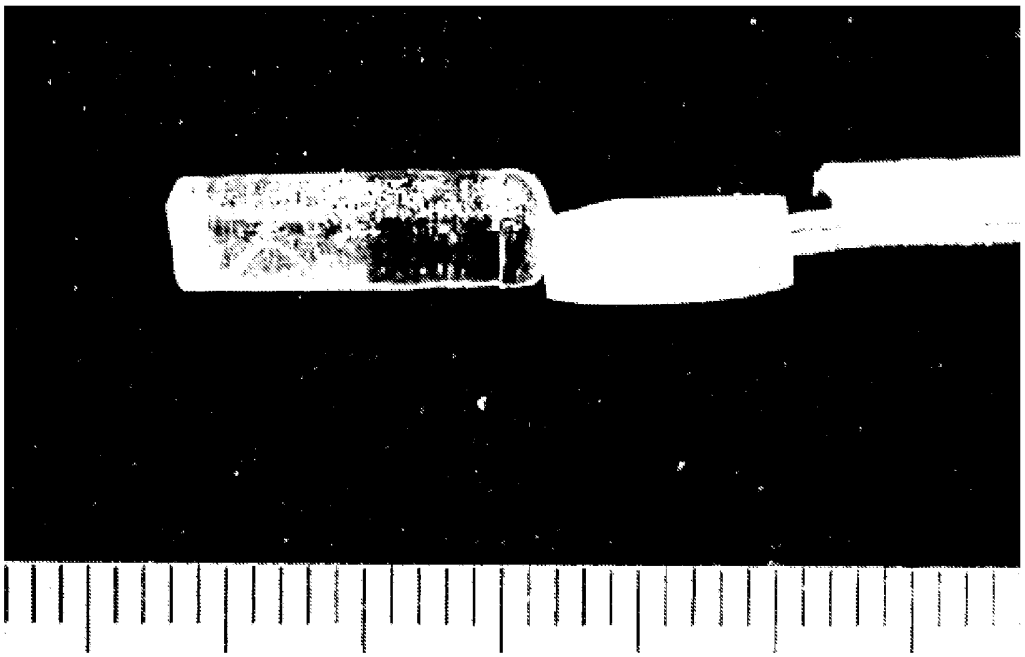
[図19]



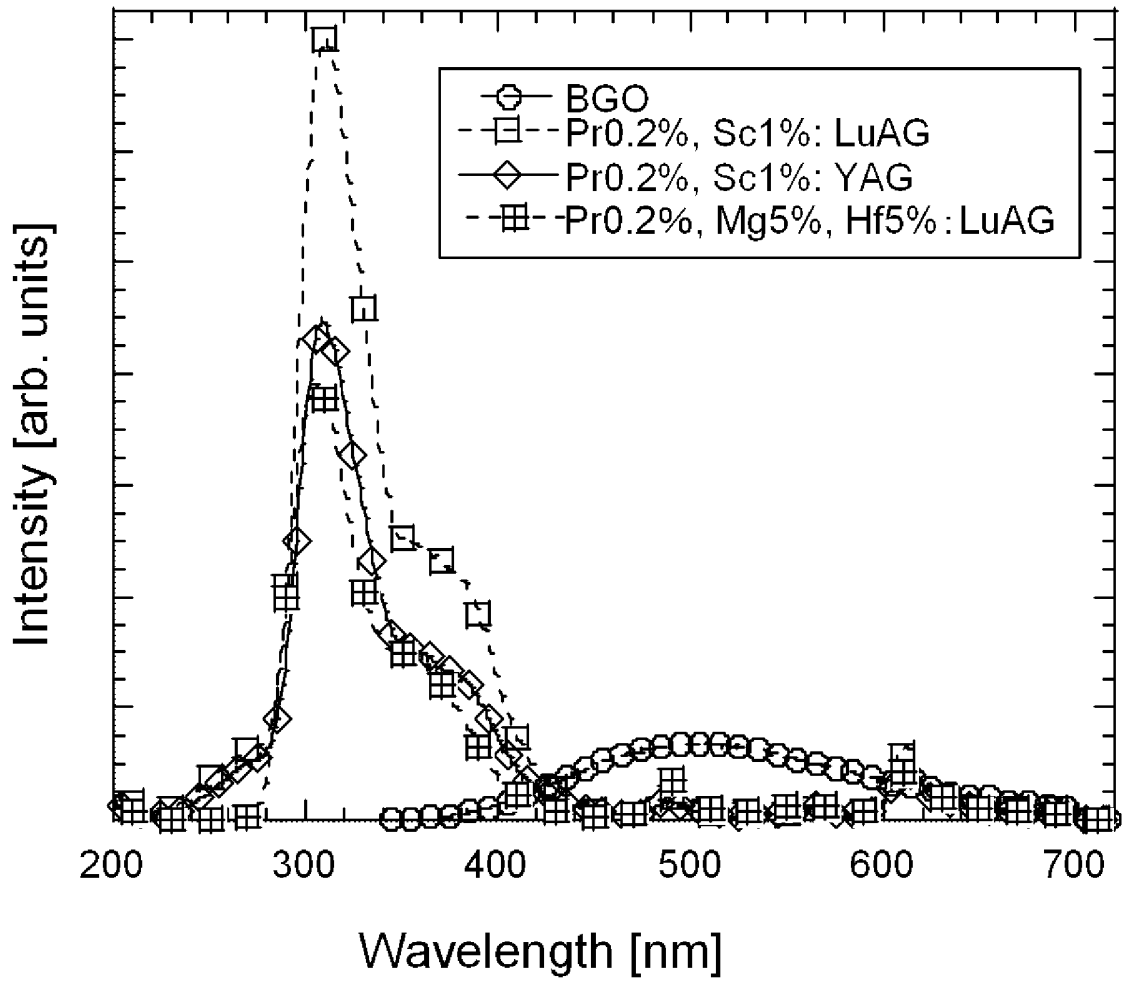
[図20]



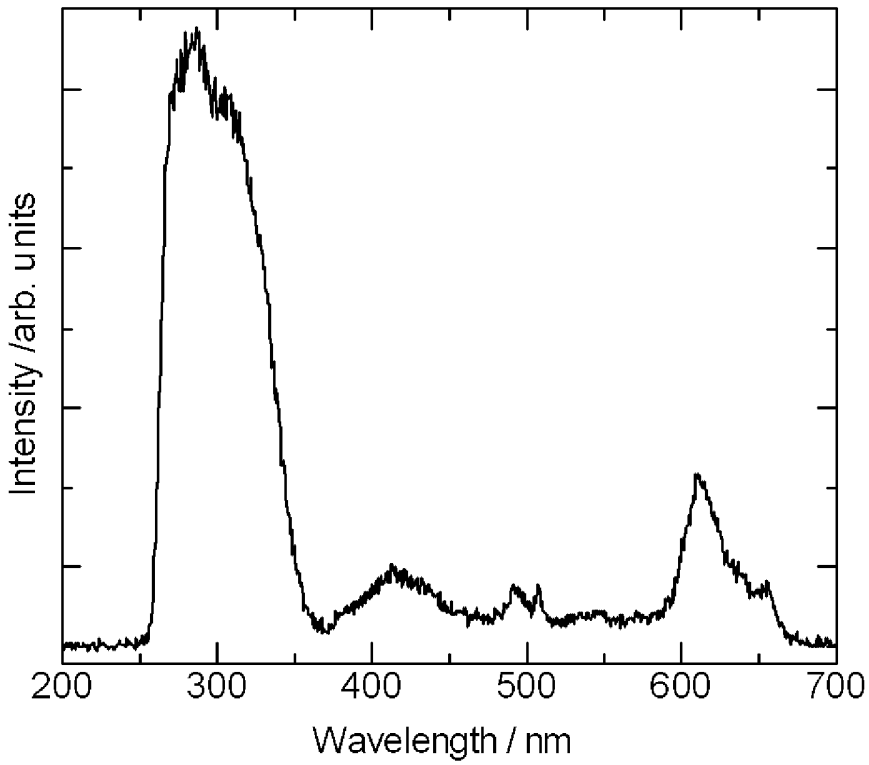
[図21]



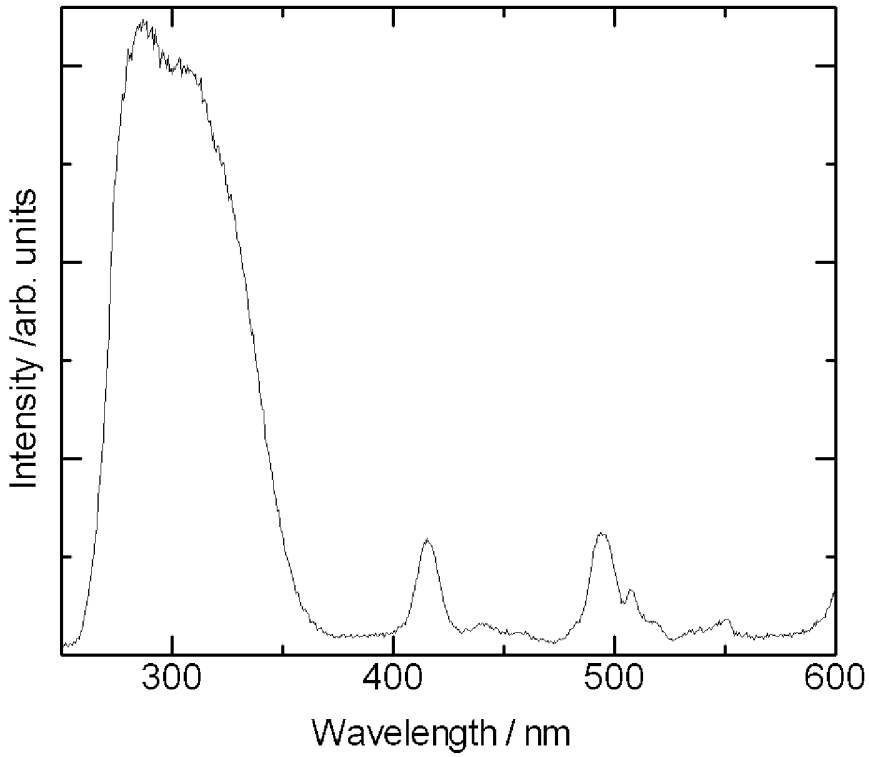
[図22]


BGO
Pr0.2%, Sc1%: LuAG
Pr0.2%, Sc1%: YAG
Pr0.2%, Mg5%, Hf5%: LuAG
Intensity [arb. units]
200
300
400
500
600
700
Wavelength [nm]

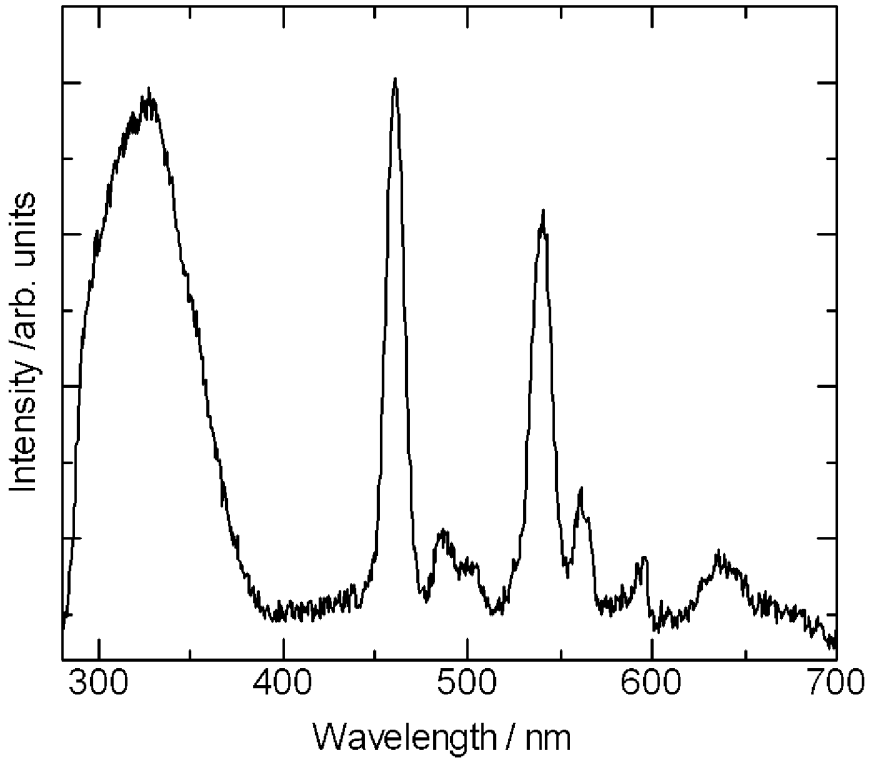
[図23]



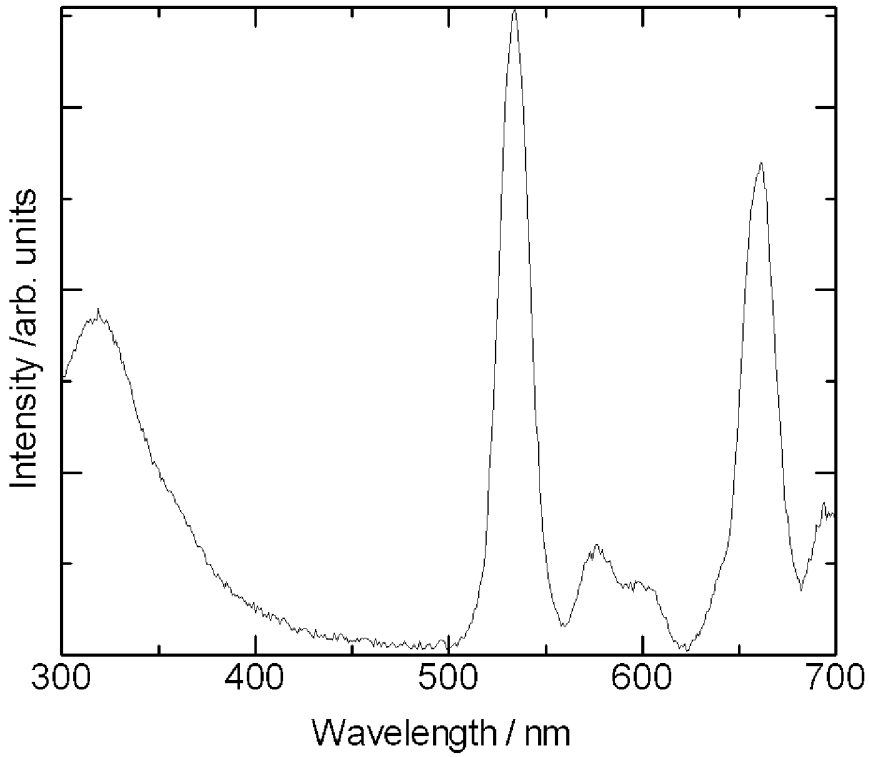
[図24]



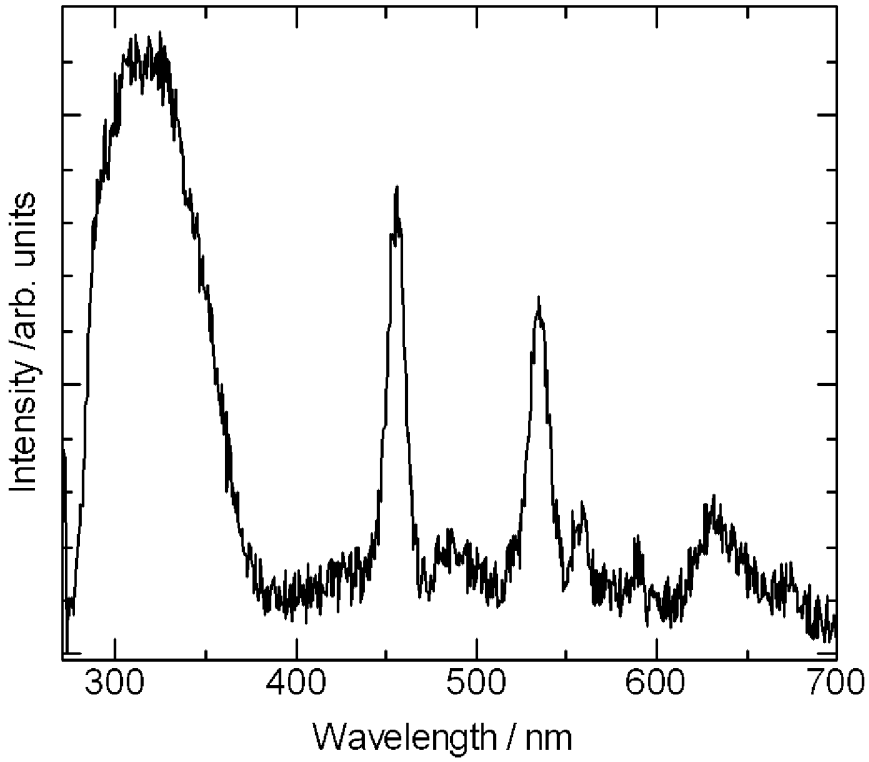
[図25]



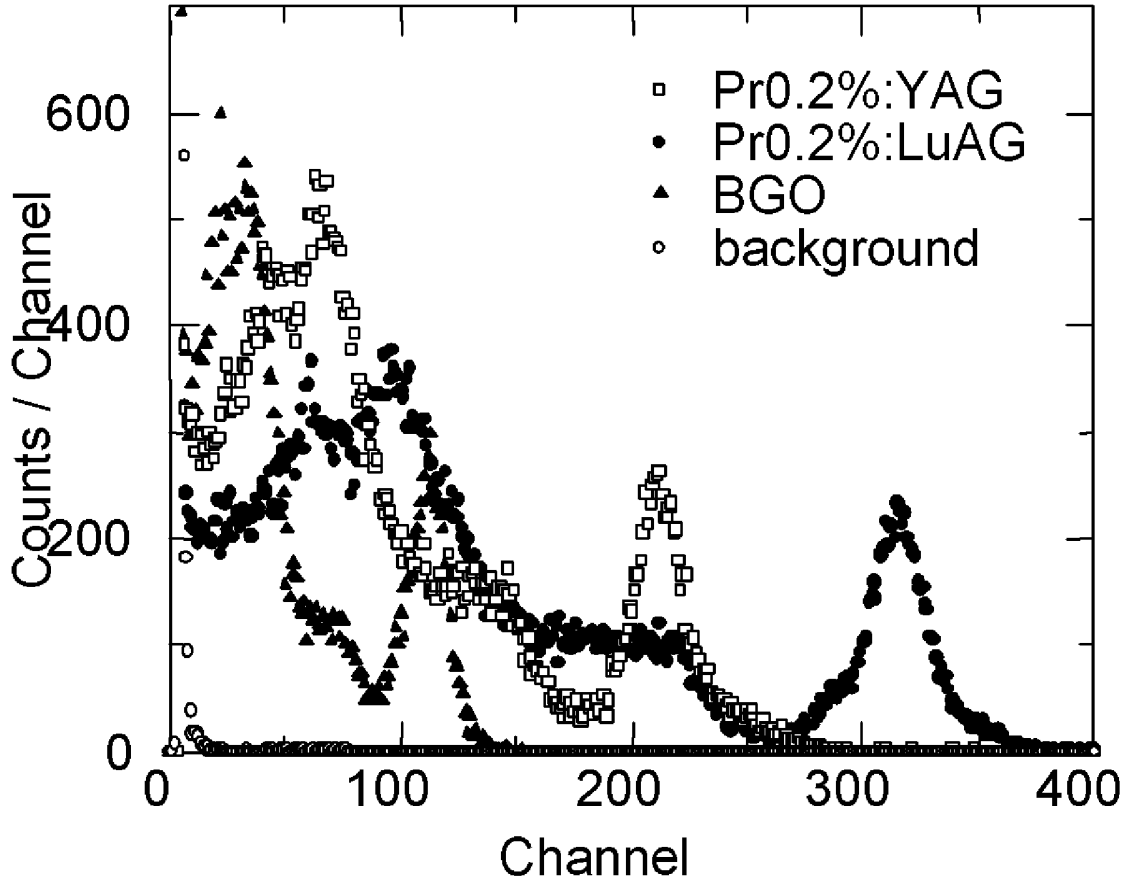
[図26]



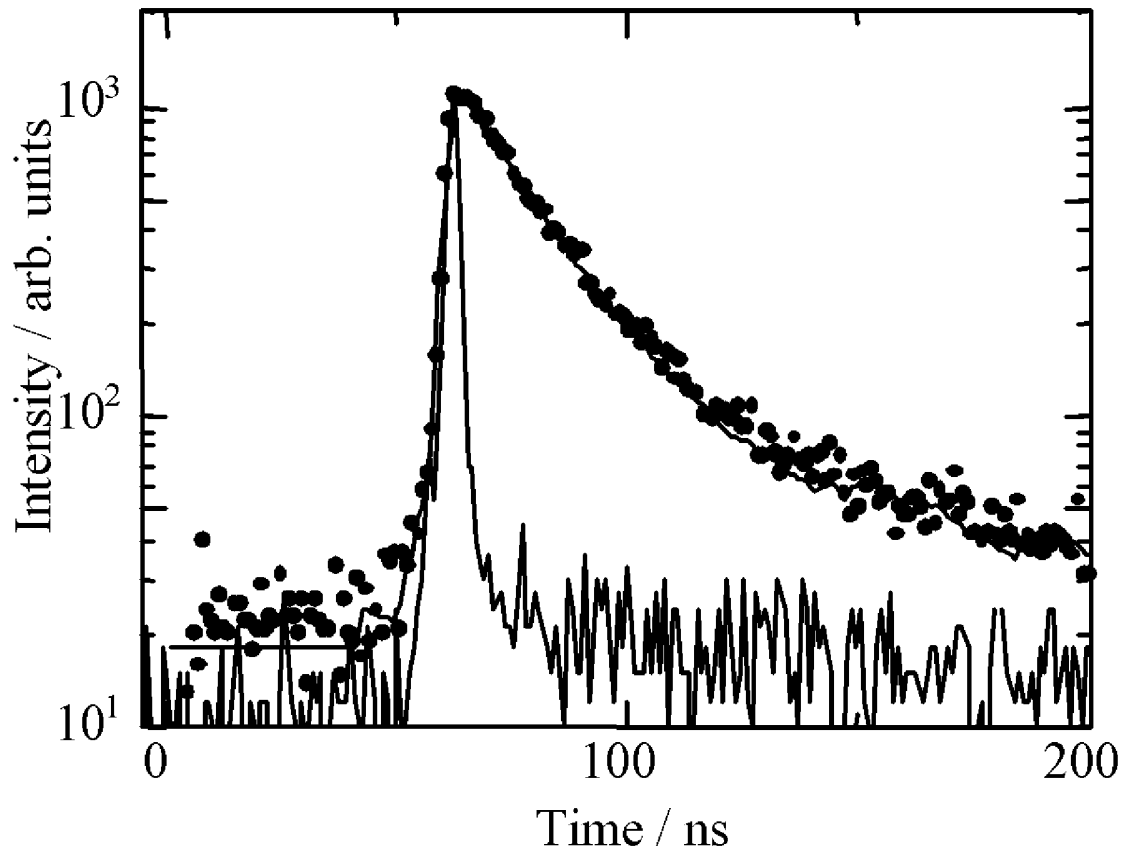
[図27]



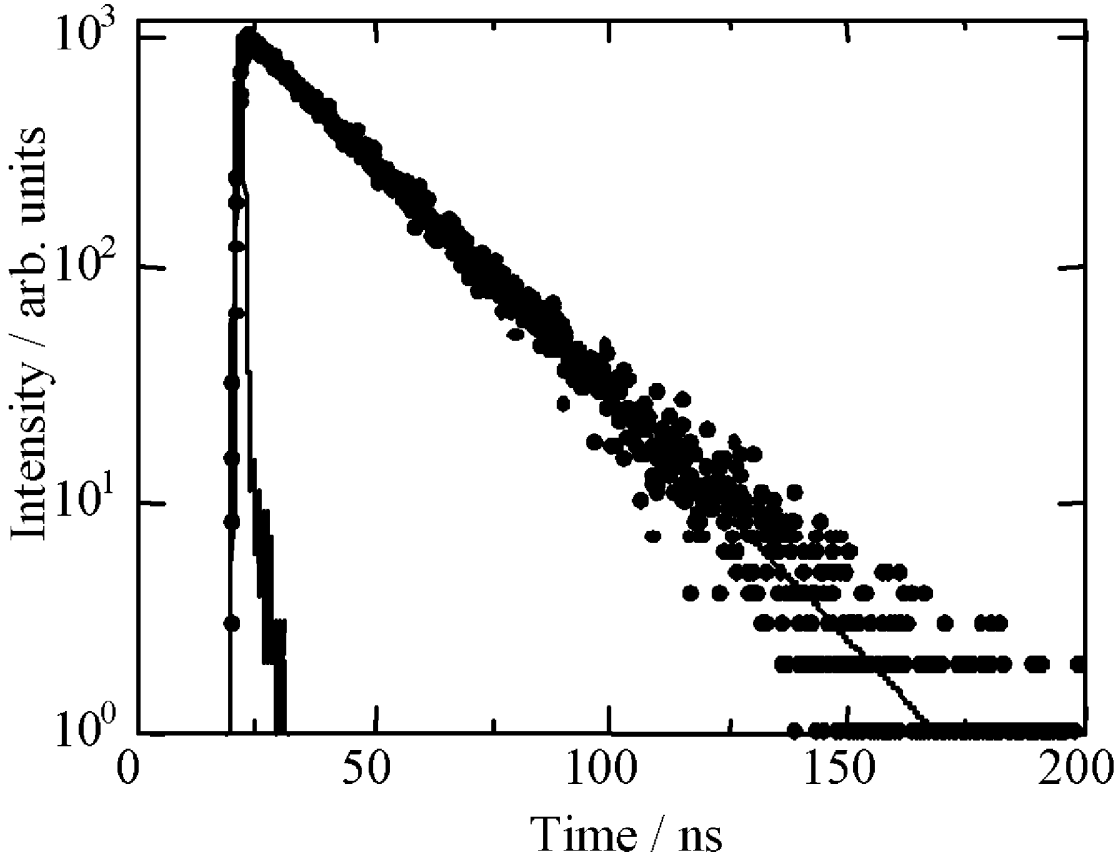
[図28]


Pr0.2%:YAG
Pr0.2%:LuAG
BGO
background
Counts / Channel
Channel
0
200
400
600
0
100
200
300
400

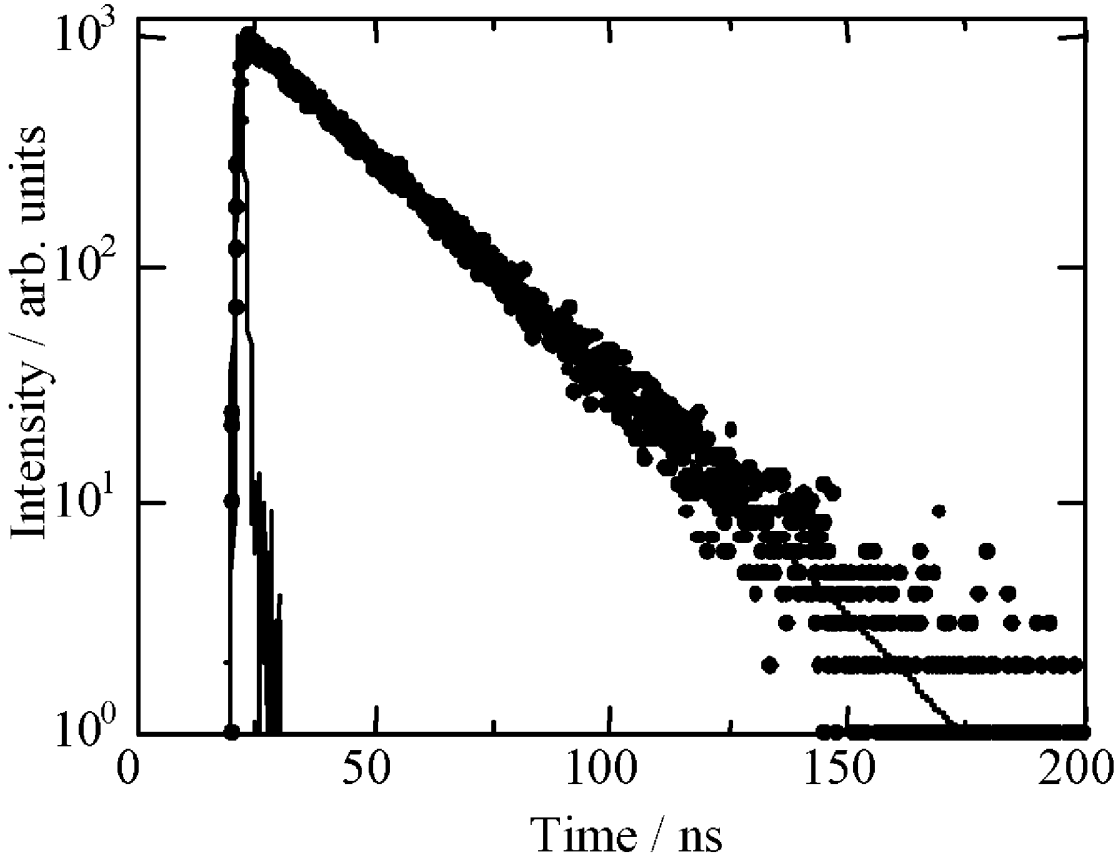
[図29]


Intensity / arb. units
Time / ns
10^3
10^2
10^1
0
100
200

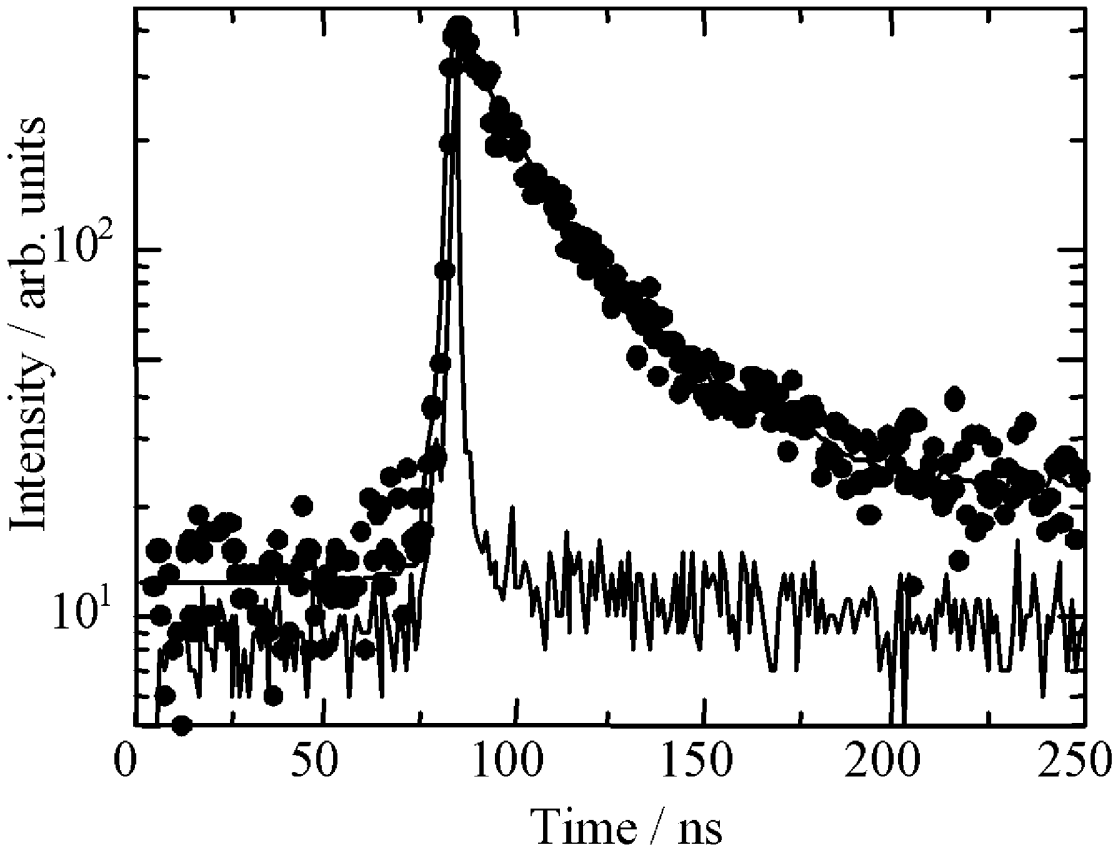
[図30]


Intensity / arb. units
10^3
10^2
10^1
10^0
0
50
100
150
200
Time / ns

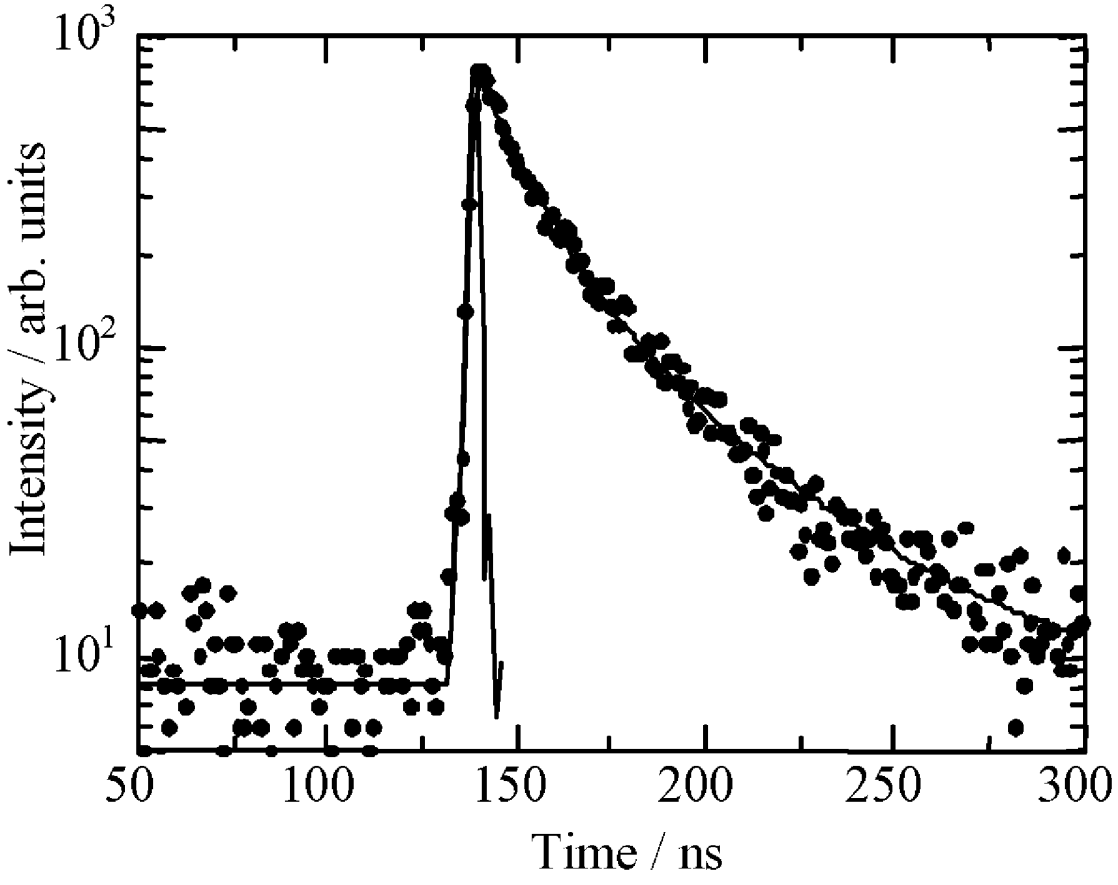
[図31]


Intensity / arb. units
10^3
10^2
10^1
10^0
0
50
100
150
200
Time / ns

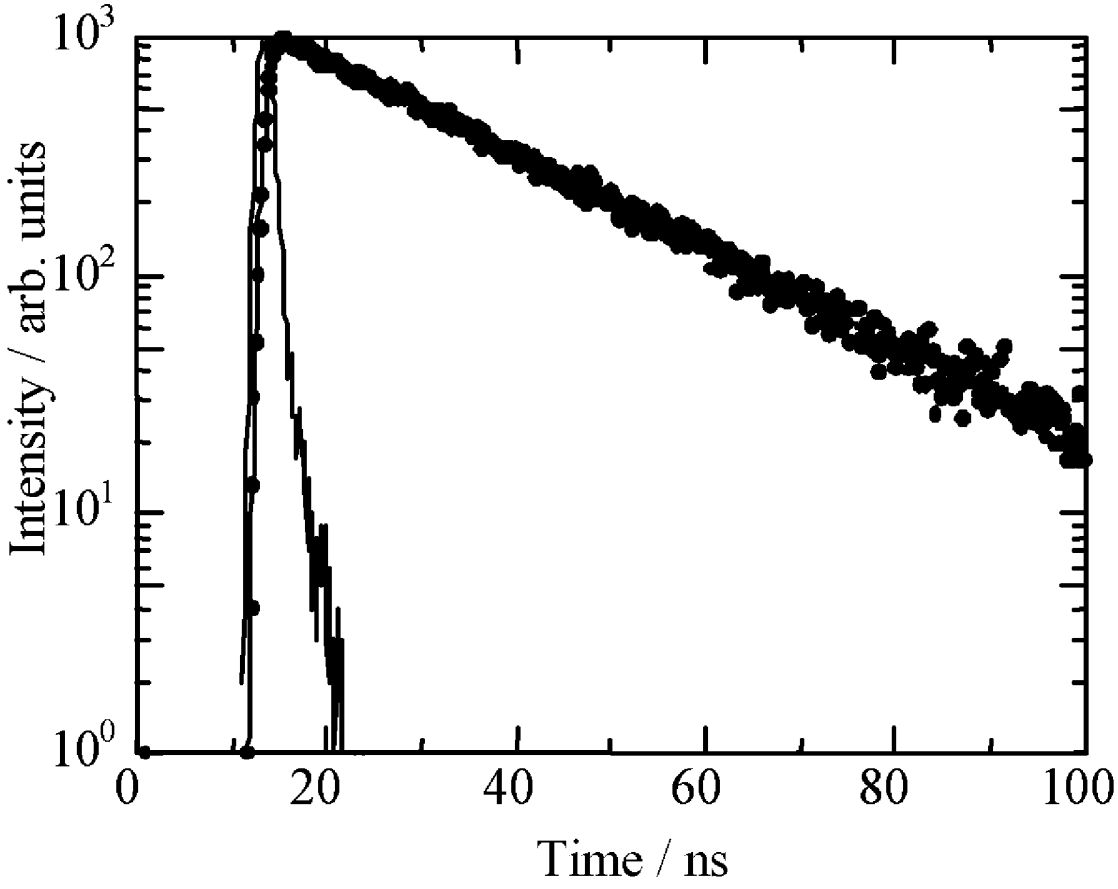
[図32]


Intensity / arb. units
10^2
10^1
0
50
100
150
200
250
Time / ns

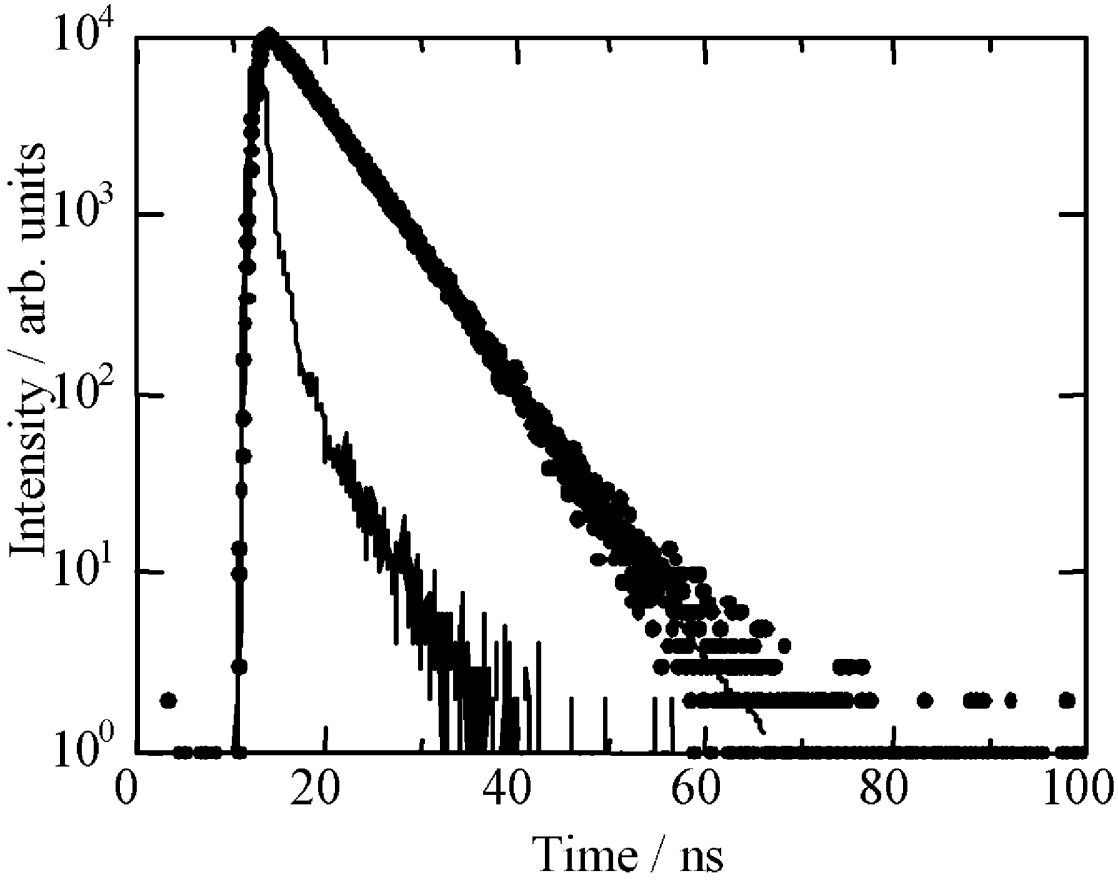
[図33]


Intensity / arb. units
10^3
10^2
10^1
50
100
150
200
250
300
Time / ns

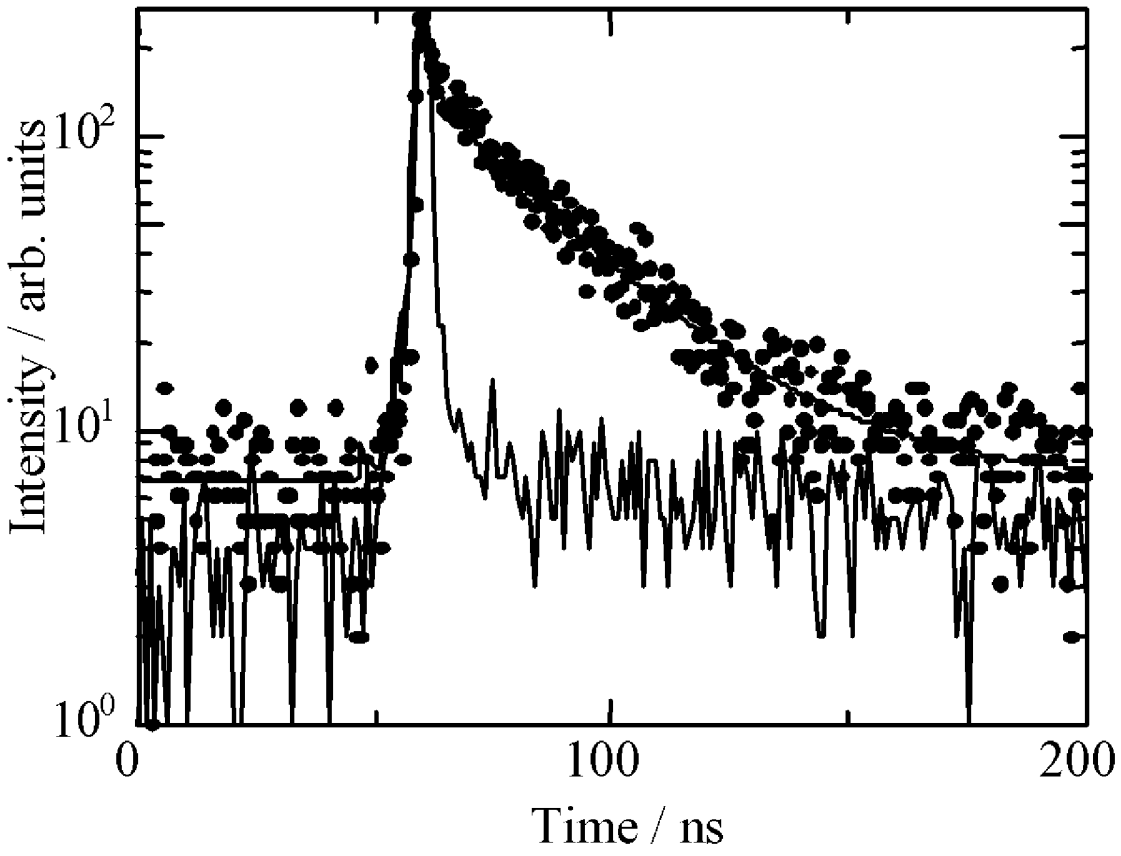
[図34]


Intensity / arb. units
Time / ns
10^0
10^1
10^2
10^3
0
20
40
60
80
100

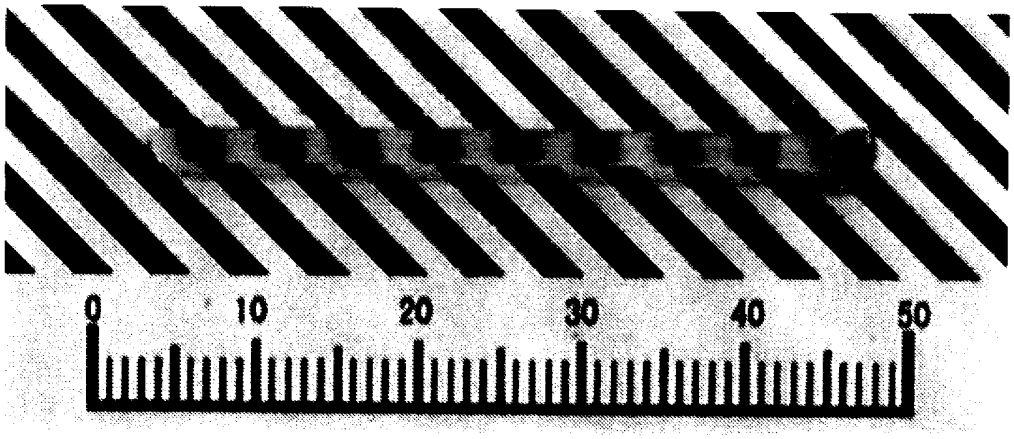
[図35]


Intensity / arb. units
Time / ns
10^0
10^1
10^2
10^3
10^4
0
20
40
60
80
100

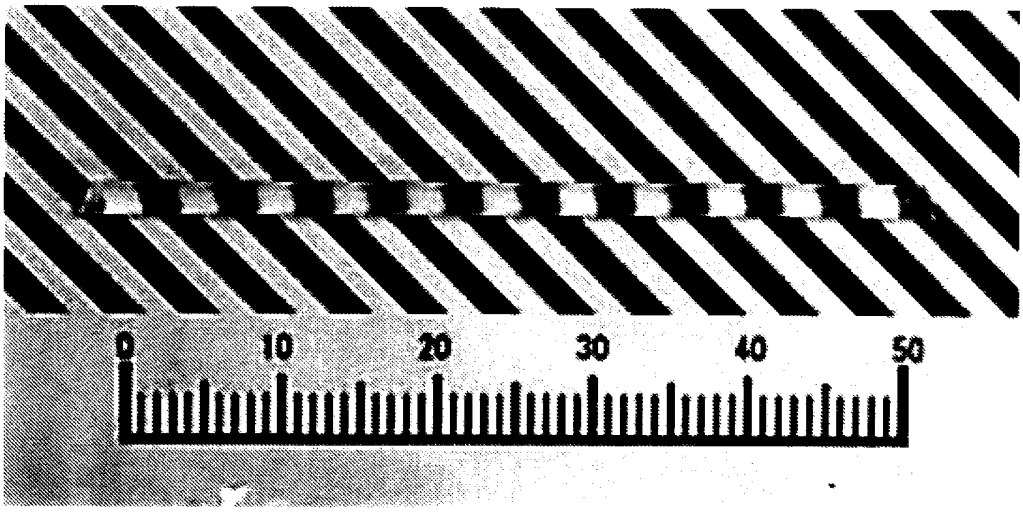
[図36]


Intensity / arb. units
10^2
10^1
10^0
0
100
200
Time / ns

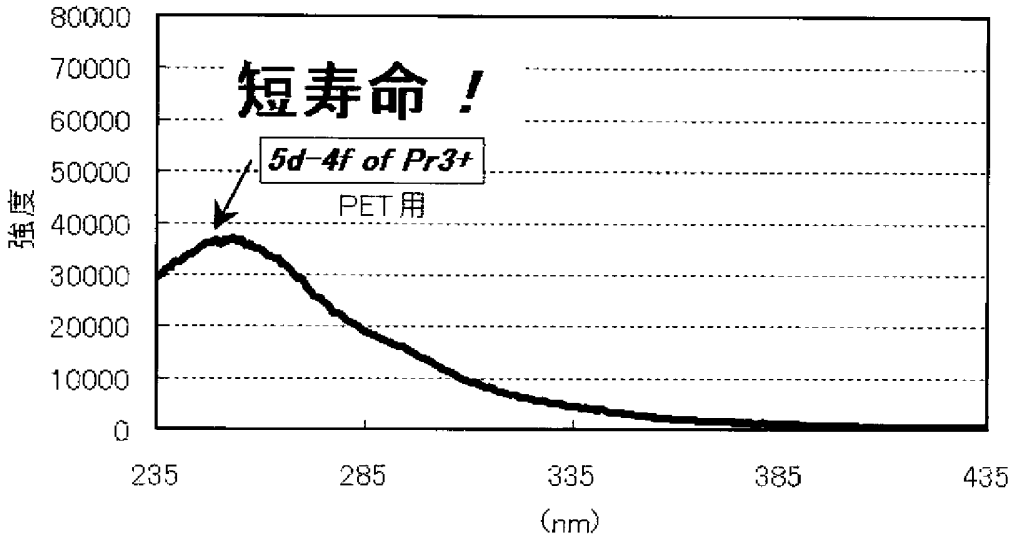
[図37]


0
10
20
30
40
50

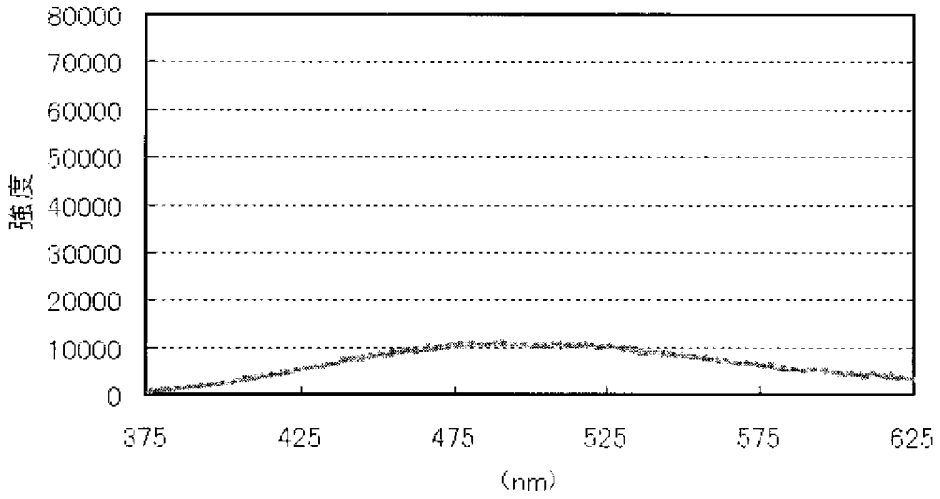
[図38]


0
10
20
30
40
50

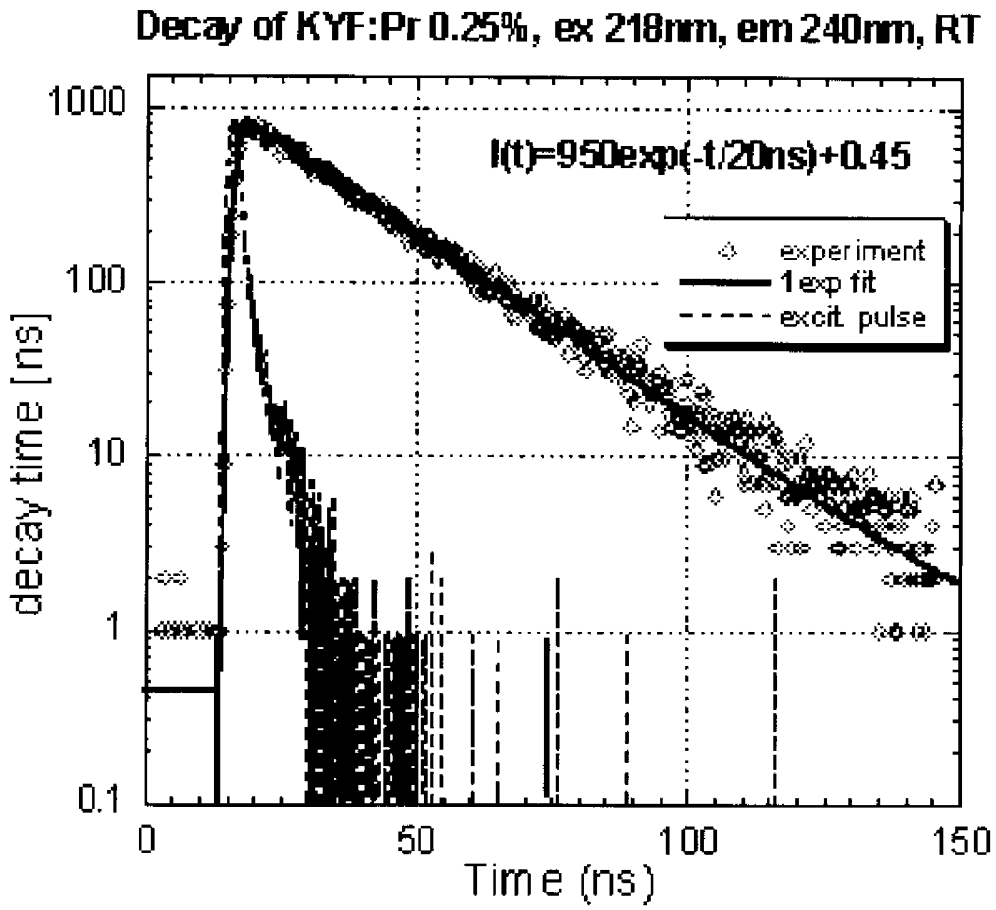
[図39]


80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
強度
短寿命！
5d-4f of Pr3+
PET用
235
285
335
385
435
(nm)

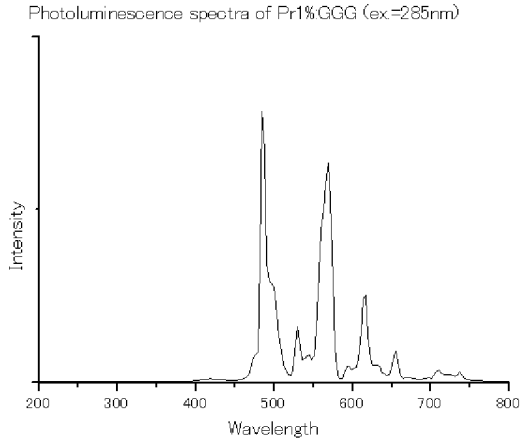
[図40]


80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
強度
375
425
475
525
575
625
(nm)

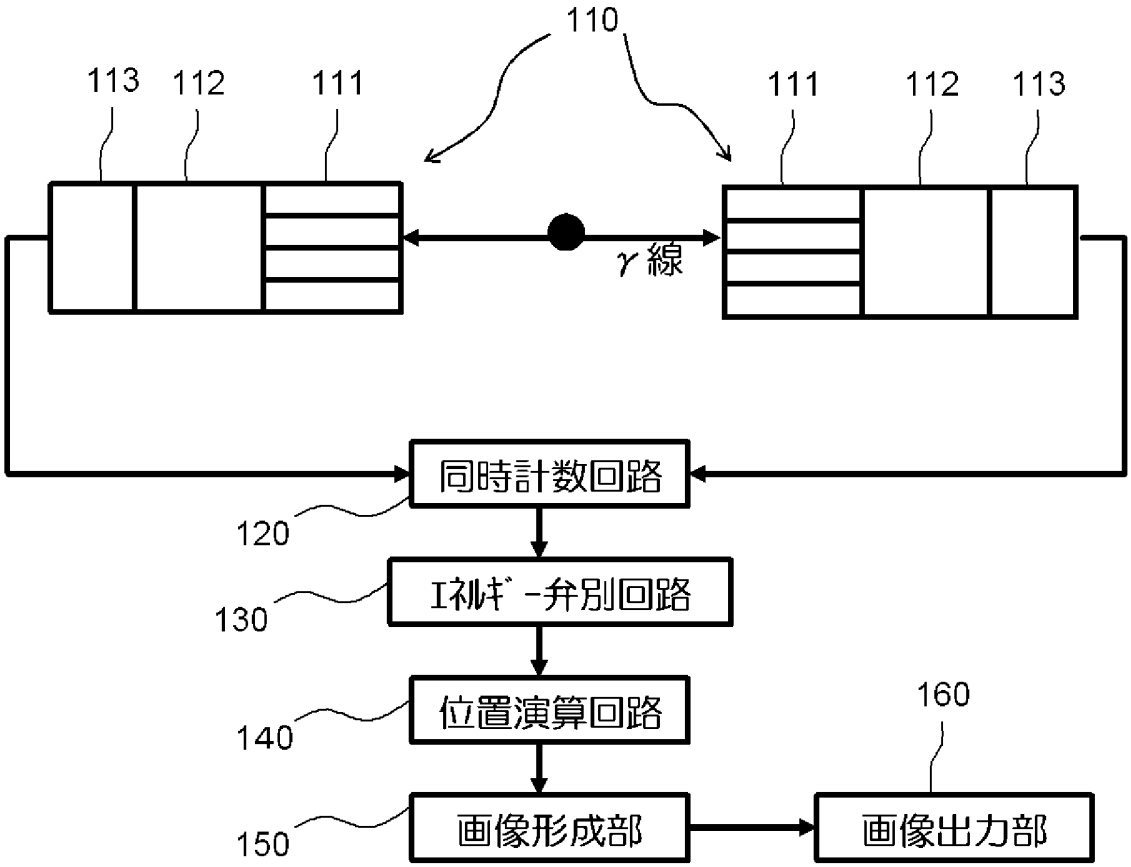
[図41]


Decay of KYF:Pr 0.25%, ex 218nm, em 240nm, RT
I(t)=950exp(-t/20ns)+0.45
experiment
1exp fit
excit pulse
decay time [ns]
1000
100
10
1
0.1
0
50
100
150
Time (ns)

[図42]


Photoluminescence spectra of Pr1%GGG (ex=285nm)
Intensity
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength

[図43]


110
113
112
111
111
112
113
γ線
同時計数回路
120
エネルギー弁別回路
130
位置演算回路
140
160
画像形成部
150
画像出力部

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/020386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B29/28(2006.01), ***C30B11/04***(2006.01), ***C09K11/00***(2006.01), ***C09K11/08***(2006.01), ***C09K11/78***(2006.01), ***C09K11/79***(2006.01), ***C09K11/80***(2006.01), ***G01T1/20***(2006.01), ***G01T1/202***(2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C30B29/28(2006.01), ***C30B11/04***(2006.01), ***C09K11/00***(2006.01), ***C09K11/08***(2006.01), ***C09K11/78***(2006.01), ***C09K11/79***(2006.01), ***C09K11/80***(2006.01), ***G01T1/20***(2006.01), ***G01T1/202***(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2004/0084655 A1 (James Scott VARTULI), 06 May, 2004 (06.05.04), Claim 3; Par. No. [0087] (Family: none)	1-6,23-25, 47-53,60-66 7-22,26-46, 54-59
X A	US 2004/200964 A1 (Charles D BRANDLE), 14 October, 2004 (14.10.04), Claim 1 (Family: none)	1-3,7,8,27, 47-53,60-66 4-6,9-26, 28-46,54-59
X A	JP 6-100360 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 April, 1994 (12.04.94), Claim 1 (Family: none)	1-3,7,8, 47-53, 4-6,9-46, 54-66

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 January, 2006 (27.01.06)	07 February, 2006 (07.02.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/020386

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2625000 B2 (Hitachi Medical Corp.), 11 April, 1997 (11.04.97), Claim 1 (Family: none)	11,12,47-53 1-10,13-46, 54-66

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２０３８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C30B29/28* (2006.01), *C30B11/04* (2006.01), *C09K11/00* (2006.01), *C09K11/08* (2006.01), *C09K11/78* (2006.01), *C09K11/79* (2006.01), *C09K11/80* (2006.01), *G01T1/20* (2006.01), *G01T1/202* (2006.01)

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C30B29/28* (2006.01), *C30B11/04* (2006.01), *C09K11/00* (2006.01), *C09K11/08* (2006.01), *C09K11/78* (2006.01), *C09K11/79* (2006.01), *C09K11/80* (2006.01), *G01T1/20* (2006.01), *G01T1/202* (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	US 2004/0084655 A1(James Scott VARTULI) 2004.05.06 請求項3、0087段落　（ファミリーなし）	1-6, 23-25, 47-53, 60-66
A		7-22, 26-46, 54-59
X	US 2004/200964 A1(Charles D BRANDLE) 2004.10.14 請求項１　（ファミリーなし）	1-3, 7, 8, 27, 47-53, 60-66
A		4-6, 9-26, 28-46, 54-59

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０１．２００６	０７．０２．２００６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｇ	８２１６
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	真々田　忠博 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	JP 6-100360 A(日立化成工業株式会社) 1994.04.12 請求項１　（ファミリーなし）	1-3,7,8,
A		4-6,9-46,54-66
X	JP 2625000 B2(株式会社日立メディコ) 1997.04.11 請求項１　（ファミリーなし）	11,12,47-53
A		1-10,13-46,54-66