

(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
2024年10月3日(03.10.2024)



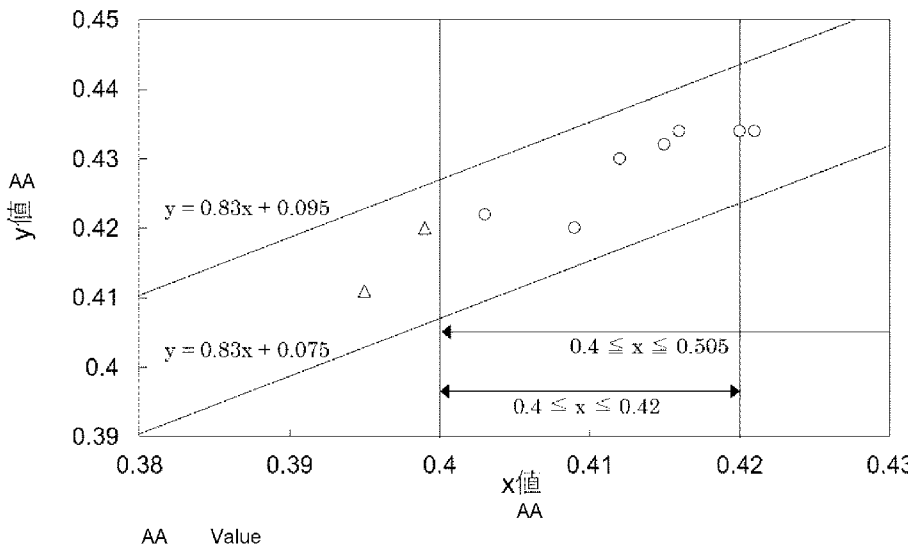
(10) 国際公開番号

WO 2024/203234 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/84 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) G01T 1/20 (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01) G21K 4/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009361
- (22) 国際出願日: 2024年3月11日(11.03.2024)
- (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 2023-059275 2023年3月31日(31.03.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社 (TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 高野 紘彰 (TAKANO Hiroaki); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 小柳津 英二 (OYAIZU Eiji); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 足達 祥卓 (ADACHI Yoshitaka); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 林 誠 (HAYASHI Makoto); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP). 六反田 貴史 (ROKUTANDA Takashi); 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) Title: CERAMIC SCINTILLATOR, CERAMIC SCINTILLATOR PRODUCTION METHOD, RADIATION DETECTOR, AND RADIOLOGICAL EXAMINATION DEVICE

(54) 発明の名称: セラミックシンチレータ、セラミックシンチレータの製造方法、放射線検出器、及び放射線検査装置



(57) Abstract: A ceramic scintillator according to an embodiment comprises a sintered body of a gadolinium oxysulfide phosphor containing praseodymium as a main activator. Where the color of the sintered body is expressed using chromaticity coordinates (x, y) based on CIE 1931 chromaticity values, the sintered body is a color satisfying (1) $0.4 \leq x \leq 0.505$... and (2) $0.83x + 0.075 \leq y \leq 0.83x + 0.095$... The ceramic scintillator according to the embodiment is obtained using a ceramic scintillator production method comprising a heat treatment step for reacting a reactive gas containing oxygen and sulfur with the sintered body. The duration of the heat treatment in the heat treatment step is 1-50 hours, inclusive.



WO 2024/203234 A1

〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番
地 東芝マテリアル株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人:宮嶋 学, 外(MIYAJIMA Manabu et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目
6 番 6 号 日本生命丸の内ビル 協和特
許法律事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 実施形態のセラミックシンチレータは、主付活剤としてプラセオジウムを含有する酸硫化ガドリニウム蛍光体の焼結体を具備する。焼結体の体色をCIE 1931色度値に基づく色度座標(x, y)で表したとき、焼結体は $0.4 \leq x \leq 0.505 \dots (1)$ 及び $0.83x + 0.075 \leq y \leq 0.83x + 0.095 \dots (2)$ を満足する体色を有する。実施形態のセラミックシンチレータは、酸素及び硫黄を含む反応ガスと前記焼結体とを反応させる熱処理工程を具備する、セラミックシンチレータの製造方法により得られる。熱処理工程における熱処理の時間は、1時間以上50時間以下である。

明 細 書

発明の名称：

セラミックシンチレータ、セラミックシンチレータの製造方法、放射線検出器、及び放射線検査装置

技術分野

[0001] 本発明による実施形態は、セラミックシンチレータ、セラミックシンチレータの製造方法、放射線検出器、及び放射線検査装置に関する。

背景技術

[0002] 医療診断又は工業用非破壊検査などの分野においては、X線断層写真撮影装置（以下、「X線CT装置」と称する。）などの放射線検査装置を用いた検査が行われている。X線CT装置は、扇状のファンビームX線を照射するX線管（X線源）と、複数のX線検出素子を並列配置したX線検出器とを具備しており、被検査体の断層面が中央に来るようにX線管及びX線検出器を対向配置させた構造を有している。X線CT装置においては、X線管及びX線検出器を回転させながらファンビームX線を被検査体に照射し、被検査体を透過したX線の強度をX線検出器で測定し、X線吸収データを収集する。その後、得られたX線吸収データをコンピュータで解析することによって、被検査体の断層像が再生される。

[0003] X線CT装置のX線検出器には、X線の刺激により可視光線などを放射する固体シンチレータを検出素子として用いた検出器が多用されている。固体シンチレータを用いたX線検出器では、X線検出素子を小型化してチャンネル数を増やすことが容易であることから、X線CT装置の解像度をより一層高めることができる。固体シンチレータとしては種々の物質が知られているが、特に $Gd_2O_2S:Pr$ のような希土類酸硫化物の焼結体からなるセラミックシンチレータ（例えば、特許文献1参照）は、X線吸収係数が大きく、発光効率などに優れ、また発光の残光（アフターグロー）が短いことから、X線検出器用シンチレータ材料として好適である。

[0004] 例えば、希土類酸硫化物蛍光体粉末をホットプレス法又はHIP（熱間静水圧プレス）法などを適用して焼結し、得られた高密度焼結体をブレードソー又はワイヤーソーなどにより所望の形状及び寸法に切り出すことによって得られるシンチレータ片が、この種のセラミックシンチレータとして使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭58-204088号公報

特許文献2：特開平6-201834号公報

特許文献3：特開2000-171563号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] セラミックシンチレータには、高い検出感度を得るために透明性を有することが要求される。ところが、希土類酸硫化物蛍光体粉末を単に焼結しただけでは、焼結時の圧力により焼結体の内部に歪みが生じており、また焼結体の組成が化学量論比から僅かにずれることで黒っぽく着色されてしまうことが多い。さらに、焼結体からシンチレータ片を切り出す際に、切断面の結晶が破碎されることによって、表面から3 μ m以上5 μ m以下程度の破碎層が生じたり、切断時の圧力により着色層が生じたりしてしまうこともある。焼結体の内部歪み、組成変動に起因する内部着色、又は切断時に生じる破碎層若しくは着色層は、セラミックシンチレータの光出力及び安定性などを低下させると共に、残光時間の増大要因となり得る。

そこで、従来のセラミックシンチレータの製造工程においては、希土類酸硫化物焼結体からシンチレータ片などを切り出した後に、種々の雰囲気中で熱処理を実施している（例えば、特許文献2及び3参照）。これらのうち特許文献3には、実質的に密閉された容器内に希土類酸硫化物焼結体と酸硫化物粉末とを収容し、これを通常の大気雰囲気焼成炉内に配置して900℃以

上1200℃以下の温度で熱処理し、この熱処理時に酸硫化物粉末の分解により生じる硫黄及び酸素（例えばSO₂又はSO₃）と希土類酸硫化物焼結体とを反応させることによって、焼結体の着色及び内部歪みなどを取り除く技術が記載されている。

特許文献3記載のセラミックシンチレータの熱処理方法は、焼結体の内部着色又は切断時に生じる着色層などの除去に対して、効果が認められている。しかしながら、出発原料である希土類酸硫化物蛍光体粉末の粒子径が大きいと、900℃以上1200℃以下の温度では着色（特に内部着色）を完全に取り除くことができず、残光を十分に短くすることができない可能性があった。その結果、X線CT装置などにより得られる画像に擬似画像（アーチファクト）が生じてしまう可能性があり、改良の余地があった。

[0007] 一般的に、セラミックシンチレータの内部着色の除去に対しては、熱処理温度の高温化が有効である。しかしながら、特許文献3に記載された熱処理方法では、1200℃を超える温度で熱処理を行うと、炉内の大気雰囲気中に相当量含まれる酸素と焼結体との反応が急激に活発化することで、焼結体表面が酸化によって白色化してしまい、セラミックシンチレータの光出力が低下してしまう可能性もある。

[0008] このように、セラミックシンチレータにおいては内部着色の抑制と表面の白色化の抑制とはトレードオフの関係にあり、残光時間の増大の抑制と光出力の低下の抑制との両立は難しかった。

[0009] 本発明による実施形態は、残光時間の増大を抑制しつつ、光出力の低下を抑制した、セラミックシンチレータを提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題は以下の実施形態により解決される。

<1>

主付活剤としてプラセオジウムを含有する酸硫化ガドリニウム蛍光体の焼結体を具備するセラミックシンチレータであって、

前記焼結体の体色をCIE1931色度値に基づく色度座標（x，y）で

表したとき、前記焼結体が

$$0.4 \leq x \leq 0.505 \quad \dots (1)$$

及び

$$0.83x + 0.075 \leq y \leq 0.83x + 0.095 \quad \dots (2)$$

を満足する体色を有する、セラミックシンチレータ。

<2>

<1>記載のセラミックシンチレータにおいて、

前記焼結体の体色をCIE1931色度値に基づく色度座標(x, y)で表したとき、前記焼結体が

$$0.4 \leq x \leq 0.42 \quad \dots (1a)$$

及び

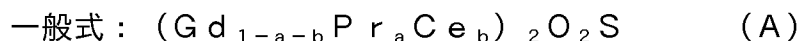
$$0.83x + 0.075 \leq y \leq 0.83x + 0.095 \quad \dots (2)$$

をさらに満足する体色を有する、セラミックシンチレータ。

<3>

<1>又は<2>記載のセラミックシンチレータにおいて、

前記酸硫化ガドリニウム蛍光体が、



(式中、aは $0.0001 \leq a \leq 0.01$ を満足する数であり、bは $0 \leq b \leq 0.005$ を満足する数である。)

で表される組成を有する、セラミックシンチレータ。

<4>

<1>~<3>のいずれか1つに記載のセラミックシンチレータの製造方法であって、

大気雰囲気加熱炉の内部にて、酸素及び硫黄を含む反応ガスと前記焼結体とを反応させる熱処理工程を具備し、

前記熱処理工程における熱処理の時間が1時間以上50時間以下である、セラミックシンチレータの製造方法。

<5>

<4>記載のセラミックシンチレータの製造方法において、
前記熱処理工程を、900℃以上1600℃以下の範囲の温度で実施する、セラミックシンチレータの製造方法。

<6>

<4>又は<5>記載のセラミックシンチレータの製造方法において、
前記熱処理工程を、1100℃超1300℃未満の範囲の温度で実施する、セラミックシンチレータの製造方法。

<7>

<4>~<6>のいずれか1つに記載のセラミックシンチレータの製造方法において、

前記焼結体と酸硫化物粉末とを容器の内部に収容し、前記熱処理工程を行う、セラミックシンチレータの製造方法。

<8>

<7>記載のセラミックシンチレータの製造方法において、
前記容器が、第一容器と前記第一容器の内部の第二容器とを備える二重以上の構造を有し、

前記焼結体を前記第二容器の内部に収容し、前記酸硫化物粉末を前記第二容器の外部かつ前記第一容器の内部に収容し、前記熱処理工程を行う、セラミックシンチレータの製造方法。

<9>

<7>又は<8>記載のセラミックシンチレータの製造方法において、
前記酸硫化物粉末は、酸硫化ガドリニウム粉末である、セラミックシンチレータの製造方法。

<10>

<1>~<3>のいずれか1つに記載のセラミックシンチレータを具備する、放射線検出器。

<11>

<10>記載の放射線検出器を具備する、放射線検査装置。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例及び比較例のセラミックシンチレータを構成する焼結体の体色をx y色度座標にプロットしたグラフである。

[図2]図2は、実施形態の製造方法において、二重構造の容器を用いて熱処理工程を実施するときの状態を示す概略構成図である。

[図3]図3は、実施形態の放射線検出器の一例であるX線検出器を示す概略構成図である。

[図4]図4は、実施形態の放射線検査装置の一例であるX線CT装置を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、図面を参照しながら種々の実施形態について説明する。各図は実施形態とその理解を促すための模式図であり、その形状、寸法、比などは実際と異なる個所があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して、適宜設計変更できる。

[0013] <セラミックシンチレータ>

実施形態のセラミックシンチレータは、主付活剤としてプラセオジウム（Pr）を含有する酸硫化ガドリニウム蛍光体の焼結体を具備するものである。酸硫化ガドリニウム蛍光体においては、主付活剤としてのPrに加えて、残光の抑制に効果を示すセリウム（Ce）を共付活剤として微量含有させてもよい。このような酸硫化ガドリニウム蛍光体としては、



（式中、aは0.0001 ≤ a ≤ 0.01を満足する数であり、bは0 ≤ b ≤ 0.005を満足する数である。）

で表される組成を有する蛍光体が挙げられる。なお、Gdの一部は他の希土類元素（Y、La及びLuから選ばれる少なくとも1種の元素など）で置換してもよく、この際の置換量は30mol%以下とすることが好ましい。

[0014] 主付活剤としてPrを含有する酸硫化ガドリニウム蛍光体はX線吸収係数が大きく、優れた光出力が得られることから、放射線検出器の蛍光発生材料

として特に有効である。

主付活剤としてのPrの含有量は、上記一般式(A)のaの値として0.0001以上0.01以下の範囲とすることが好ましい。Pr含有量を示すaの値が0.0001未満では主付活剤としての効果を十分に得ることができず、発光効率が低下する傾向がある。一方、aの値が0.01を超えても発光効率が低下する傾向がある。Pr含有量を示すaの値は0.0002以上0.005以下とすることがより好ましい。

共付活剤としてのCeの含有量は、上記一般式(A)のbの値として0.005以下とすることが好ましい。Ce含有量を示すbの値が0.005を超えると、逆に光出力の低下を招く可能性があるので注意が必要である。

[0015] 実施形態のセラミックシンチレータにおいては、上述した酸硫化ガドリニウム蛍光体の焼結体（以下、単に「焼結体」と記す。）の体色を、CIE1931色度値に基づく色度座標(x, y)で表したときに、焼結体は

$$0.4 \leq x \leq 0.505 \quad \dots (1)$$

$$0.83x + 0.075 \leq y \quad \dots (2-1)$$

の色度座標を満足する体色を有するものである。

[0016] 図1は、後述の実施例1~7及び比較例1~2のセラミックシンチレータを構成する焼結体の体色を測定し、各体色のxy色度座標をプロットしたものである。実施形態における焼結体の体色は10°視野のxy色度を示すものである。このxy色度の測定は、分光測色計CM-3500d（商品名、ミノルタ社製）を用い、照射光にD65光源を選び、正反射光込み方式、測定径8mmを採用して実施する。測定試料は表面を番手700番以上の研磨剤で研磨し、厚さを1.0mm±0.1mmとする。測定試料は分光器の窓に密着して設置し、測定試料の分光器の窓と反対側には零校正ボックスと呼ばれる内面黒色円筒状箱を設置する。実施形態における焼結体の体色は、このようにして測定したxy色度値を示す。

[0017] 上述したように、焼結体が上記式(1)及び(2-1)で表される色度座標を満足する体色（黄色又は極薄い橙色で、かつ透明性の高い色調）を有す

るということは、残光時間の増大要因となる焼結体の内部着色が十分に取り除かれていると共に、光出力の低下原因となる焼結体表面の白色化が生じていないことを意味する。従って、このような体色を有する焼結体を用いることによって、光出力に優れると共に、残光時間が短いセラミックシンチレータを再現性よく提供できる。

[0018] 焼結体の体色を示す x y 色度座標のうち x 値が 0.4 未満であると、不透明性（白色度合）が強まる。このような不透明な焼結体を用いたセラミックシンチレータでは光の散乱が生じるため、 X 線などを照射した際の光出力が低下してしまう。焼結体の不透明化には種々の要因が考えられるが、特に焼結体表面の酸化に起因する白色化が挙げられる。実施形態では、例えば後述の製造方法に基づいて、焼結体表面の酸化を防止することによって、透明性の高い体色を再現性よく得ることができる。

[0019] また、焼結体の体色を示す x y 色度座標のうち、 y 値が上記式（2-1）の値より小さい（ $0.83x + 0.075 > y$: 図1の $y = 0.83x + 0.075$ の直線より下方の色度）ということとは、焼結体全体としての色調が暗色となっていることを意味する。これは、焼結体の焼結時又は加工時に生じた着色（特に内部着色）が十分に取り除かれていないことを意味する。このような焼結体を用いたセラミックシンチレータでは、残光時間の増大を招くことになる。

言い換えると、 y 値が上記式（2-1）を満足する焼結体（図1の $y = 0.83x + 0.075$ の直線上又は該直線より上方の色度を有する焼結体）では、内部着色が十分に取り除かれているため、セラミックシンチレータの残光時間を十分に短くすることができる。なお、 P_r に加えて C_e で付活した酸硫化ガドリニウム蛍光体の焼結体においても、その体色の y 値が上記式（2-1）を満足することによって、残光時間が十分に短いセラミックシンチレータを得ることができる。

[0020] x y 色度座標において、 x 値及び y 値の合計（ $x + y$ ）は1以下である。上記式（2-1）を満足し、かつ $x + y \leq 1$ 以下を満足するときの x 値の最

大値は約0.505である。そのため、実施形態におけるx y色度座標のx値の上限は、上記式(1)で表される通り0.505である。

また、x y色度座標のy値の上限は必ずしも限定されるものではない。x y色度座標のx値が上記式(1)の範囲内において、y値が大きくなるということは緑色の色調が強くなることを意味する。Prで付活した酸硫化ガドリニウム蛍光体は緑色の発光スペクトルを有し、焼結体の体色において緑色の色調が強くなっても、セラミックシンチレータの光出力があまり低下することはない。

[0021] 焼結体の体色において、緑色の色調は主としてPr濃度に左右される。従って、実用的なPr濃度を考慮すると共に、より高出力のシンチレータを得る上で、焼結体の体色のy値は

$$y \leq 0.83x + 0.095 \quad \dots (2-2)$$

を満足することが好ましい。即ち、実施形態における焼結体は、上記式(1)のx値を満足すると共に、

$$0.83x + 0.075 \leq y \leq 0.83x + 0.095 \quad \dots (2)$$

を満足する体色を有する。

[0022] 上記式(2)のy値を満足する体色を有しない焼結体としては、含まれる不純物が部分的に偏析している焼結体などが挙げられる。特に、着色などを引き起こす元素が焼結体中に偏析していると、シンチレータとしての性能にばらつきが生じてしまうおそれがある。

[0023] 実施形態のセラミックシンチレータにおいては、上述の通り酸硫化ガドリニウム蛍光体にCeが添加されていてもよく、添加されていなくてもよい。Ceを添加しない場合、焼結体の内部着色を十分に取り除くことによって、残光時間を十分に短くすることができる。

酸硫化ガドリニウム蛍光体にCeを添加しないことによって、均質な材料特性が得られやすくなると共に、光出力の向上を図ることができる。そのため、Ceを添加しない酸硫化ガドリニウム蛍光体を後述の放射線検査装置に用いた場合に、少ないX線量でも解像度の高い画像を得られやすくなる。C

eを添加しない形態のセラミックシンチレータは、被検査体の被曝量を抑制できるため、医療診断用のX線検査装置に好適に用いることができる。

他方、酸硫化ガドリニウム蛍光体にCeを添加すると、残光時間をさらに短くすることができる。そのため、Ceを添加した酸硫化ガドリニウム蛍光体を後述の放射線検査装置に用いた場合に、多くのX線量を連続照射しても解像度の高い画像を得られやすくなる。Ceを添加した形態のセラミックシンチレータは、工業用途のX線非破壊検査装置に好適に用いることができる。

[0024] Ceを添加しない場合の焼結体の体色は、Ceを添加した場合に比べて、 x y 色度座標の x 値が低下する。そのため、実施形態においては

$$0.4 \leq x \leq 0.42 \quad \dots (1a)$$

の x 値を満足することが好ましい。焼結体の体色を示す x y 色度座標の x 値が上記式(1a)を満足する場合に、特に大きな光出力を再現性よく得ることができる。即ち、実施形態のセラミックシンチレータにおいては、焼結体が上記式(1a)及び(2)を満足する体色を有することが好ましい。

また、後述の熱処理工程における熱処理時間が短いと、 x 値が小さくなって、0.42以下となる傾向にある。熱処理時間の短縮によって加熱炉の回転率を上げ、製造コストの上昇を防止できる観点においても、 x 値が上記式(1a)を満足することが好ましい。

[0025] 焼結体の体色を示す x y 色度座標の x 値は、より大きな光出力が得られる観点から、0.407以上であることが好ましい。

[0026] 焼結体の色差は小さいことが好ましい。例えば、 x y 色度座標の測定面上の任意の箇所における x 値と、該箇所から5mm以上離れた任意の箇所における x 値との差は、0.01以下であることが好ましい。また、 x y 色度座標の測定面上の任意の箇所における y 値と、該箇所から5mm以上離れた任意の箇所における y 値との差も、0.01以下であることが好ましい。

例えば、 x y 色度座標の測定面上の任意の箇所における x 値と、該測定面とは反対側の面上の任意の箇所における x 値との差は、0.01以下である

ことが好ましい。また、 x y 色度座標の測定面上の任意の箇所における y 値と、該測定面とは反対側の面上の任意の箇所における y 値との差も、 0.01 以下であることが好ましい。

いずれの測定箇所においても色差が小さくなるように制御することで、シンチレータの部分的な性能のばらつきを抑制することができる。

[0027] 実施形態のセラミックシンチレータを構成する焼結体において、体色以外の他の特性については、従来のセラミックシンチレータと同等又はそれ以上とすることが好ましい。例えば、光透過率に影響を及ぼす焼結体密度に関しては、相対密度（真密度に対する密度比）で 99.5% 以上とすることが好ましい。Pr 付活酸硫化ガドリニウム焼結体の相対密度が 99.5% 未満の場合には光の散乱が生じやすいことから、セラミックシンチレータの光透過率又は光出力が低下することがあるので注意が必要である。

[0028] <セラミックシンチレータの製造方法>

次に、実施形態のセラミックシンチレータの製造方法の詳細について述べる。実施形態の製造方法は、上述したセラミックシンチレータの製造に好適であるものの、必ずしもこれに限定されるものではなく、各種の希土類酸硫化物蛍光体の焼結体からなるセラミックシンチレータの製造に適用できる。

[0029] 実施形態の製造方法においては、まず焼結体の原料である酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末を作製する。即ち、Gd、Pr、Ce などの各希土類元素を所定量秤量し、これらを十分に混合する。この際、各出発原料には例えば酸化ガドリニウム又は酸化プラセオジウムなどの酸化物が用いられる。これら各出発原料の混合物としては、シュウ酸共沈塩などを焼成することにより得られる均一な混合酸化物を用いることが好ましい。

[0030] 次いで、得られた混合物に、硫黄（S）粉末などの硫化剤と、 A_3PO_4 又は A_2CO_3 （A は Li、Na、K、Rb 及び Cs から選ばれる少なくとも 1 種の元素）などのフラックスとを配合して十分に混合する。このような混合粉末を 1100°C 以上 1300°C 以下の温度で 5 時間以上 10 時間以下焼成した後、酸及び水で洗浄することによって、酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末

を得る。

[0031] このようにして得られた酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末を、セラミックシンチレータの構成材料となる焼結体の原料として用いる。実施形態においては、酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末の平均粒子径は特に限定されるものではないが、平均粒子径があまりに小さいと大型形状の焼結体の作製が困難となり、平均粒子径があまりに大きいと焼結時により高温にする必要が生じる。かかる観点から、酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末の平均粒子径は、例えば1 μm 以上50 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以上20 μm 以下であることがより好ましい。

[0032] さらに、実施形態では平均粒子径が20 μm 以上の酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末を用いた場合においても、後述の熱処理により焼結体の内部着色を良好に取り除くことができる。言い換えると、比較的粒子径が大きい酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末を用いて、光出力の向上などを図った場合においても、内部着色などに起因する残光時間を十分に短くできる。

[0033] 次に、酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末を焼結して、セラミックシンチレータの構成材料となる焼結体を作製する。酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末を焼結するに当たっては、ホットプレス又はHIPなどの公知の焼結法を適用できる。中でも、特に高密度の焼結体が容易に得られる観点から、HIP法を適用して焼結を実施することが好ましい。

[0034] HIP法を適用した焼結は、例えば、まず酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末をラバープレスで適当な形に成形した後、金属容器などに充填封入してHIP処理を施すことにより実施する。この際のHIP条件は、HIP温度を1300°C以上1600°C以下とし、HIP圧力は98MPa以上、HIP時間は1時間以上10時間以下とすることが好ましい。HIP温度については、1350°C以上1600°C以下とすることがより好ましい。このような条件下でHIP処理を行うことによって、例えば相対密度が99.5%以上の焼結体が再現性よく得られる。焼結体の相対密度が99.5%未満であると、セラミックシンチレータに求められる光透過性又は光出力などの特性を満

足させることができない。

[0035] 次に、得られた焼結体を、ブレードソー又はワイヤーソーなどにより所望の形状及び寸法に切り出して、シンチレータ片などとする。

焼結体においては、焼結時の圧力で内部に歪みが生じたり、また焼結体の組成が化学量論比から僅かにずれたりすることによって、内部着色が発生することがある。さらに、焼結体からシンチレータ片などを切り出す際に、切断時の圧力などで表面に着色層が生じることがある。これら着色現象はセラミックシンチレータの光出力又は安定性を低下させると共に、残光時間の増大要因となる。

そこで、焼結体を所望形状に切り出した後に、光出力の回復及び着色の除去などを目的とした熱処理を施す。この熱処理工程は、例えば大気雰囲気とされた加熱炉の内部にて、酸素及び硫黄を含む反応ガスと切断加工後の焼結体とを反応させる工程である。具体的には、大気雰囲気とされた炉内に密閉可能な容器を配置し、この容器内で酸素及び硫黄を含む反応ガスと切断加工後の焼結体とを反応させる。

[0036] 実施形態の製造方法では、加熱炉の内部を大気雰囲気とすることに代えて、窒素ガス又はアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気としてもよい。但し、加熱炉の内部を不活性ガスのフローで置換する必要がなく、製造コストの上昇を防止する観点から、加熱炉の内部を大気雰囲気とすることが好ましい。

[0037] 熱処理は900℃以上1600℃以下の範囲の温度で実施することが好ましい。そうすることで、焼結時に生じた焼結体の内部歪みが緩和されると共に、酸素欠損及び硫黄欠損を埋めることができるため、焼結体の内部着色を取り除くことができる。さらに、切断時に生じた着色層なども同時に除去できる。

熱処理温度が900℃未満だと、酸素及び硫黄が焼結体中に十分に拡散されず、内部着色の除去効果を十分に得ることができないおそれがある。一方、熱処理温度が1600℃を超えると、焼結体の結晶粒が粗大化し、加工形状を保つことができないおそれがある。

[0038] 実施形態の製造方法においては、熱処理温度を例えば1100℃を超えるような高温とした場合においても、焼結体表面が酸化されることがないため、光出力の低下要因となる焼結体表面の白色化を防止できる。従って、光出力及び安定性などに優れると共に、残光時間が短いセラミックシンチレータを再現性よく提供できる。

特に、実施形態の製造方法では、1100℃超1300℃未満で熱処理を実施することが好ましい。

[0039] 熱処理時間は、熱処理温度、処理対象の焼結体の状態、反応ガスの濃度、反応ガスの種類などに応じて適宜に設定するものとするが、実用的には1時間以上50時間以下の範囲とすることが好ましい。熱処理時間が1時間未満であると、場合によっては内部着色を十分に除去できないおそれがある。一方、熱処理時間を50時間超に設定しても、それ以上の効果が得られず、製造コストの上昇を招くことになる。特に、実施形態の製造方法では、熱処理時間は3時間以上14時間以下であることが好ましく、5時間以上7時間以下であることがより好ましい。

[0040] 即ち、実施形態の製造方法においては、高温熱処理に伴う従来技術の問題点（焼結体表面の酸化及びそれに伴う白色化）を、熱処理時間の調整によって防止している。そのため、内部着色の除去に有効な1100℃超の高温域で熱処理を実施できる。言い換えると、実施形態の製造方法によれば、熱処理時間を一定の範囲内とすることにより、焼結体表面の白色化を防止した上で内部着色を除去でき、セラミックシンチレータの残光時間のより一層の短縮を図った上で、良好な光出力を維持できる。

[0041] 実施形態における熱処理工程では、酸素及び硫黄を含む反応ガスが用いられる。反応ガスの生成方法は特に限定されるものではないが、酸素及び硫黄の適度な濃度状態の反応ガスを得る観点から、酸硫化物粉末を反応ガスの発生源として用いることが好ましい。

例えば、焼結体と酸硫化物粉末とを密閉可能な容器の内部に収容し、この容器を大気雰囲気とされた加熱炉の内部に配置して熱処理を施す。これによ

って、酸硫化物粉末は熱処理温度付近で分解し、 SO_x ガス（例えば SO_2 又は SO_3 ）あるいは酸素及び硫黄の混合ガスなどが反応ガスとして発生する。実施形態では、このようにして得られる反応ガスと焼結体とを反応させることが好ましい。

[0042] ここで、反応ガスの発生源である酸硫化物粉末としては、酸化物粉末と硫化物粉末とを所定の組成割合で混合した混合粉末を用いてもよい。また、酸硫化物粉末としては、酸硫化ガドリニウム (Gd_2O_2S) 粉末又は酸硫化イットリウム (Y_2O_2S) 粉末といった、希土類酸硫化物粉末を用いてもよい。中でも、酸素及び硫黄を酸硫化ガドリニウム蛍光体の組成割合で発生させる観点から、酸硫化物粉末として酸硫化ガドリニウム粉末を使用することが好ましい。さらに、希土類酸硫化物粉末は純粋の化合物で構成されてもよいし、酸硫化ガドリニウム蛍光体と同様に、付活剤を含む組成を有してもよい。

[0043] 焼結体及び酸硫化物粉末（特に希土類酸硫化物粉末）は、直接接しないようにして一重構造の容器の内部に収容してもよいが、二重以上の構造の容器を用いることが好ましい。例えば、図2に示すような二重構造の容器を使用することによって、反応制御が容易になると共に、焼結体の内部着色を再現性よく除去できる。

[0044] 図2は、実施形態の製造方法において、二重構造の容器を用いて熱処理工程を実施する場合の概略構成図である。第二容器1である小るつぼの内部に、例えば切断加工後の焼結体2であるシンチレータ片を収容し、第二容器1の開口部を小蓋3で覆う。次に、第二容器1を第一容器4である大るつぼの内部に配置し、第二容器1の外部（周囲）に酸硫化物粉末5を隙間なく充填する。言い換えると、焼結体2を収容した第二容器1を酸硫化物粉末5内に埋設する。その後、第一容器4の開口部を大蓋6で密閉する。

次いで、第二容器1の内部に焼結体2を、第一容器4の内部に酸硫化物粉末5をそれぞれ収容した二重構造の容器を加熱炉7の内部に配置すると共に、加熱炉7の内部の雰囲気ガス8を例えば大気雰囲気とし、上述の温度で熱

処理を実施する。このような熱処理によって、酸硫化物粉末5の分解により生じた反応ガス（例えば SO_x として酸素及び硫黄を含む反応ガス）が焼結体2と反応し、焼結体2の内部着色などが取り除かれて、残光時間が短いセラミックシンチレータが得られる。また、熱処理の際に焼結体2の表面が白色化することを防止でき、セラミックシンチレータの優れた光出力を維持できる。

[0045] 実施形態の製造方法によれば、焼結体の体色を再現性よく所定の色調にできるため、光出力に優れ、かつ残光時間を短縮したセラミックシンチレータを再現性よく得ることができる。

[0046] 実施形態のセラミックシンチレータ、又は実施形態の製造方法により得られるセラミックシンチレータは、光出力に優れ、残光時間も短い。従って、このようなセラミックシンチレータを放射線検出器の蛍光発生材料として使用することによって、放射線の検出感度の向上、擬似画像の抑制などを実現できる。これは放射線検出器の小型化、高解像度化などに大きく寄与する。

[0047] <放射線検出器及び放射線検査装置>

次に、実施形態の放射線検出器及び放射線検査装置について、図3及び4を参照して説明する。

[0048] 図3は実施形態の放射線検出器の一例であるX線検出器を示す概略構成図である。図3に示すX線検出器11は、蛍光発生材料としてセラミックシンチレータ12を有している。セラミックシンチレータ12は、例えば焼結体から所望形状に切り出したシンチレータ片、又は複数のシンチレータ片を縦横方向に集積したシンチレータブロックからなるものである。

[0049] 矩形棒状のセラミックシンチレータ12は、一面を除いて反射膜13で覆われており、この反射膜13で覆われていない面に接着層14を介してシリコンフォトダイオード15などの光電変換素子が光電変換部材として取り付けられている。なお、セラミックシンチレータ12として、複数のシンチレータ片を集積したシンチレータブロックを用いる場合には、各シンチレータ片に対応させてシリコンフォトダイオード15を配置する。

- [0050] 上述したX線検出器11においては、セラミックシンチレータ12にX線が入射し、この入射したX線量に応じてセラミックシンチレータ12が発光する。セラミックシンチレータ12から放射された光はシリコンフォトダイオード15で検出される。入射したX線量に基づいて発光する光の出力は、シリコンフォトダイオード15により電氣的出力に変換された後、出力端子16から例えばX線CT装置のコンピュータに送られる。
- [0051] 図4は実施形態の放射線検査装置の一例であるX線CT装置を示す概略構成図である。図4に示すX線CT装置20は、上述のX線検出器11を有している。X線検出器11は、被検査体21の撮像部位を安置する円筒の内壁に貼り付けられている。X線検出器11が貼り付けられた円弧の略中心には、X線を出射するX線管22が配置されている。
- [0052] X線検出器11とX線管22の間には、固定された被検査体21が配置される。X線検出器11及びX線管22は、固定された被検査体21を中心にして、X線による撮影を行いながら回転するように構成されている。このようにして、被検査体21の画像情報が異なる角度から立体的に集められる。
- [0053] X線撮影により得られた信号（シリコンフォトダイオード15により変換された電気信号）はコンピュータ23で処理され、ディスプレイ24上に被検査体画像25として表示される。被検査体画像25は、例えば被検査体21の断層像である。この際、セラミックシンチレータ12として、複数のシンチレータ片を集積したシンチレータブロックを用いることによって、マルチ断層像タイプのX線CT装置が構成され、これによれば被検査体21の断層像を複数同時に撮影できる。このようなマルチ断層像タイプのX線CT装置によれば、撮影結果を立体的に描写することもできる。
- [0054] 上述したようなX線CT装置20においては、残光時間が短いセラミックシンチレータを用いているため、疑似画像の出現などを有効に防ぐことができる。また、各セラミックシンチレータからの出力も高いため、解像度の向上などを図ることができる。これらによって、X線CT装置20による医療

診断能を大幅に高めることができる。

[0055] 実施形態の放射線検査装置は、医療診断用のX線検査装置に限らず、工業用途のX線非破壊検査装置などに対しても適用可能である。実施形態の放射線検査装置は、X線非破壊検査装置による検査精度の向上などに対しても寄与するものである。

実施例

[0056] 次に、実施形態の具体的な実施例及びその評価結果について述べる。

[0057] [実施例1]

平均粒子径が $10\mu\text{m}$ で、 $(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.001})_2\text{O}_2\text{S}$ の組成を有する酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末を、ラバープレスにより成形した。成形体をTa製カプセル中に密封した後、HIP処理装置にセットした。HIP処理装置に加圧媒体としてアルゴンガスを封入し、圧力 148MPa 、温度 1500°C の条件で3時間処理することで焼結体を作製した。

冷却後に焼結体を取り出し、この焼結体からブレードソーにより $1\times 2\times 30\text{mm}$ の棒状試料を切り出して、複数のシンチレータ片を作製した。

[0058] 次に、図2に示すように、複数のシンチレータ片を高純度アルミナ製の第二容器（小るつぼ：容量 500cc ）に收容し、第二容器の開口部を小蓋で覆った。第二容器よりも一回り大きい高純度アルミナ製の第一容器（大るつぼ）を用意し、シンチレータ片を收容した第二容器を第一容器の内部に配置すると共に、第二容器の周囲に酸硫化物粉末として酸硫化ガドリニウム（ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ）粉末を隙間なく充填した。その後、第一容器の開口部を大蓋で密閉した。

[0059] 次いで、第一容器の内部に第二容器を收容した二重構造の容器を、加熱炉7の内部に配置し、大気雰囲気下にて熱処理を1時間行った。この熱処理工程において、第二容器の周囲を覆うように第一容器の内部に充填した酸硫化物粉末を分解し、酸素及び硫黄を含む反応ガスを発生させた。この反応ガスとシンチレータ片とを反応させることによって、焼結体からなる実施例1のセラミックシンチレータを作製した。

[0060] [実施例 2]

熱処理を 5 時間行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 のセラミックシンチレータを作製した。

[0061] [実施例 3]

熱処理を 7 時間行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 のセラミックシンチレータを作製した。

[0062] [実施例 4]

熱処理を 10 時間行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 のセラミックシンチレータを作製した。

[0063] [実施例 5]

熱処理を 12 時間行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 のセラミックシンチレータを作製した。

[0064] [実施例 6]

熱処理を 14 時間行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 6 のセラミックシンチレータを作製した。

[0065] [比較例 1]

シンチレータ片に熱処理を施さなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 のセラミックシンチレータを作製した。

[0066] [比較例 2]

($Gd_{0.999}, Pr_{0.001}$) $_2O_2S$ の組成を有する酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末の代わりに ($Gd_{0.9989}, Pr_{0.0009}, Ce_{0.0002}$) $_2O_2S$ の組成を有する酸硫化ガドリニウム蛍光体粉末を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 のセラミックシンチレータを作製した。

[0067] [実施例 7]

熱処理を 5 時間行ったこと以外は、比較例 2 と同様にして、実施例 7 のセラミックシンチレータを作製した。

[0068] [体色の測定]

実施例 1 ~ 7 並びに比較例 1 及び 2 のセラミックシンチレータ (焼結体)

の体色を、上述の方法に基づいてそれぞれ測定した。測定結果を表1に示す。

なお、図1は実施例1～7並びに比較例1及び2のセラミックシンチレータの体色を示すx y色度座標をプロットしたグラフである。図1において、○は実施例の結果、△は比較例の結果である。

また、実施例1～7並びに比較例1及び2のセラミックシンチレータそれぞれについて、上記の測定箇所に加えて、任意の4箇所における体色を同様に測定した。即ち、セラミックシンチレータの一面（表面）において、合計5箇所の体色を測定した。5つの測定箇所は互いに5 mm以上離れていた。さらに、表面とは反対側の面（裏面）についても、互いに5 mm以上離れた任意の5箇所の体色を測定した。実施例1～7並びに比較例1及び2のセラミックシンチレータいずれにおいても、合計10箇所（表面に5箇所、裏面に5箇所）の測定箇所におけるx値の最大値と最小値との差は0.01以下であり、また、合計10箇所の測定箇所におけるy値の最大値と最小値との差も0.01以下であった。即ち、焼結体の色差は小さかった。

[0069] [光出力及び残光の測定]

次に、実施例1～7並びに比較例1及び2のセラミックシンチレータそれぞれについて、図3に示すX線検出器を構成した。120 kV P、200 mAのX線をX線検出器に照射した際にシリコンフォトダイオードに流れた電流値を測定した。タングステン酸カドミウム（ $CdWO_4$ ）の単結晶からなるシンチレータをX線検出器に用いた際の電流値を100とした場合の相対値を、実施例1～7並びに比較例1及び2のセラミックシンチレータの光出力とした。

また、X線照射中の発光強度 I_0 と、X線照射を停止してから10 ms経過後の発光強度 I_{10} とを測定した。 I_0 に対する I_{10} の割合を算出し、残光強度とした。

測定結果を表1に示す。

[0070]

[表1]

表 1	酸化ガドリウム 蛍光体粉末の組成	熱処理時間 [hour]	体色		光出力 [%]	残光強度 [%]
			x	y		
実施例 1	$(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.001})_2\text{O}_2\text{S}$	1	0.403	0.422	169	0.011
実施例 2	$(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.001})_2\text{O}_2\text{S}$	5	0.416	0.434	177	0.012
実施例 3	$(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.001})_2\text{O}_2\text{S}$	7	0.412	0.430	176	0.016
実施例 4	$(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.001})_2\text{O}_2\text{S}$	10	0.421	0.434	179	0.005
実施例 5	$(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.001})_2\text{O}_2\text{S}$	12	0.420	0.434	182	0.005
実施例 6	$(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.001})_2\text{O}_2\text{S}$	14	0.415	0.432	180	0.007
比較例 1	$(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.001})_2\text{O}_2\text{S}$	0	0.399	0.420	148	0.049
比較例 2	$(\text{Gd}_{0.999}, \text{Pr}_{0.0009}, \text{Ce}_{0.0002})_2\text{O}_2\text{S}$	1	0.395	0.411	90	0.018
実施例 7	$(\text{Gd}_{0.9989}, \text{Pr}_{0.0009}, \text{Ce}_{0.0002})_2\text{O}_2\text{S}$	5	0.409	0.420	102	0.006

[0071] 表 1 及び図 1 から明らかなように、実施例 1～7 のセラミックシンチレータは、上記式 (1) 及び (2) を満足する体色を有していた。

実施例 1～6 のセラミックシンチレータでは、比較例 1 のセラミックシンチレータと比較して、光出力は約 1.14～1.22 倍に大きくなり、10ms 経過後の残光強度は約 0.10～0.33 倍に小さくなった。また、実施例 7 のセラミックシンチレータでは、比較例 2 のセラミックシンチレータと比較して、光出力は約 1.13 倍に大きくなり、10ms 経過後の残光強度は約 0.33 倍に小さくなった。

以上の通り、実施形態のセラミックシンチレータは、残光時間の増大を抑制しつつ、光出力の低下を抑制したものであることが分かる。

さらに、共付活剤を含有させなかった実施例 1～6 のセラミックシンチレータは、共付活剤として Ce を含有させた実施例 7 のセラミックシンチレータと比較して光出力が相対的に大きく、光出力の低下の抑制に一層適することも分かった。

[0072] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これ

ら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

符号の説明

- [0073]
- 1 第二容器（小るつぼ）
 - 2 焼結体（シンチレータ片）
 - 3 小蓋
 - 4 第一容器（大るつぼ）
 - 5 酸硫化物粉末
 - 6 大蓋
 - 7 加熱炉
 - 8 雰囲気ガス
 - 1 1 X線検出器
 - 1 2 セラミックシンチレータ
 - 1 3 反射膜
 - 1 4 接着層
 - 1 5 シリコンフォトダイオード
 - 1 6 出力端子
 - 2 0 X線CT装置
 - 2 1 被検査体
 - 2 2 X線管
 - 2 3 コンピュータ
 - 2 4 ディスプレイ
 - 2 5 被検査体画像

請求の範囲

[請求項1] 主付活剤としてプラセオジウムを含有する酸硫化ガドリニウム蛍光体の焼結体を具備するセラミックシンチレータであって、

前記焼結体の体色をC I E 1 9 3 1色度値に基づく色度座標 (x, y) で表したとき、前記焼結体が

$$0.4 \leq x \leq 0.505 \quad \dots (1)$$

及び

$$0.83x + 0.075 \leq y \leq 0.83x + 0.095 \dots (2)$$

を満足する体色を有する、セラミックシンチレータ。

[請求項2] 請求項1記載のセラミックシンチレータにおいて、

前記焼結体の体色をC I E 1 9 3 1色度値に基づく色度座標 (x, y) で表したとき、前記焼結体が

$$0.4 \leq x \leq 0.42 \quad \dots (1a)$$

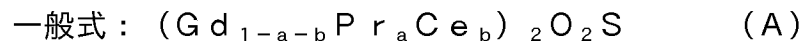
及び

$$0.83x + 0.075 \leq y \leq 0.83x + 0.095 \dots (2)$$

をさらに満足する体色を有する、セラミックシンチレータ。

[請求項3] 請求項1又は2記載のセラミックシンチレータにおいて、

前記酸硫化ガドリニウム蛍光体が、



(式中、aは $0.0001 \leq a \leq 0.01$ を満足する数であり、bは $0 \leq b \leq 0.005$ を満足する数である。)

で表される組成を有する、セラミックシンチレータ。

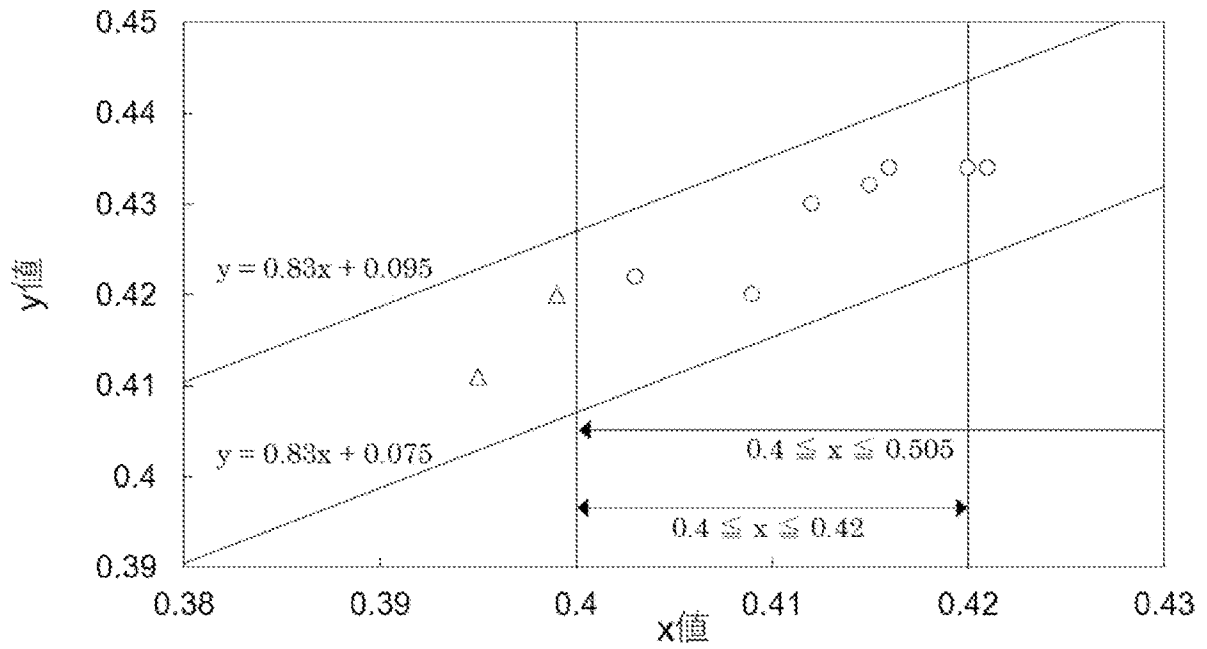
[請求項4] 請求項1又は2記載のセラミックシンチレータの製造方法であって、

酸素及び硫黄を含む反応ガスと前記焼結体とを反応させる熱処理工程を具備し、

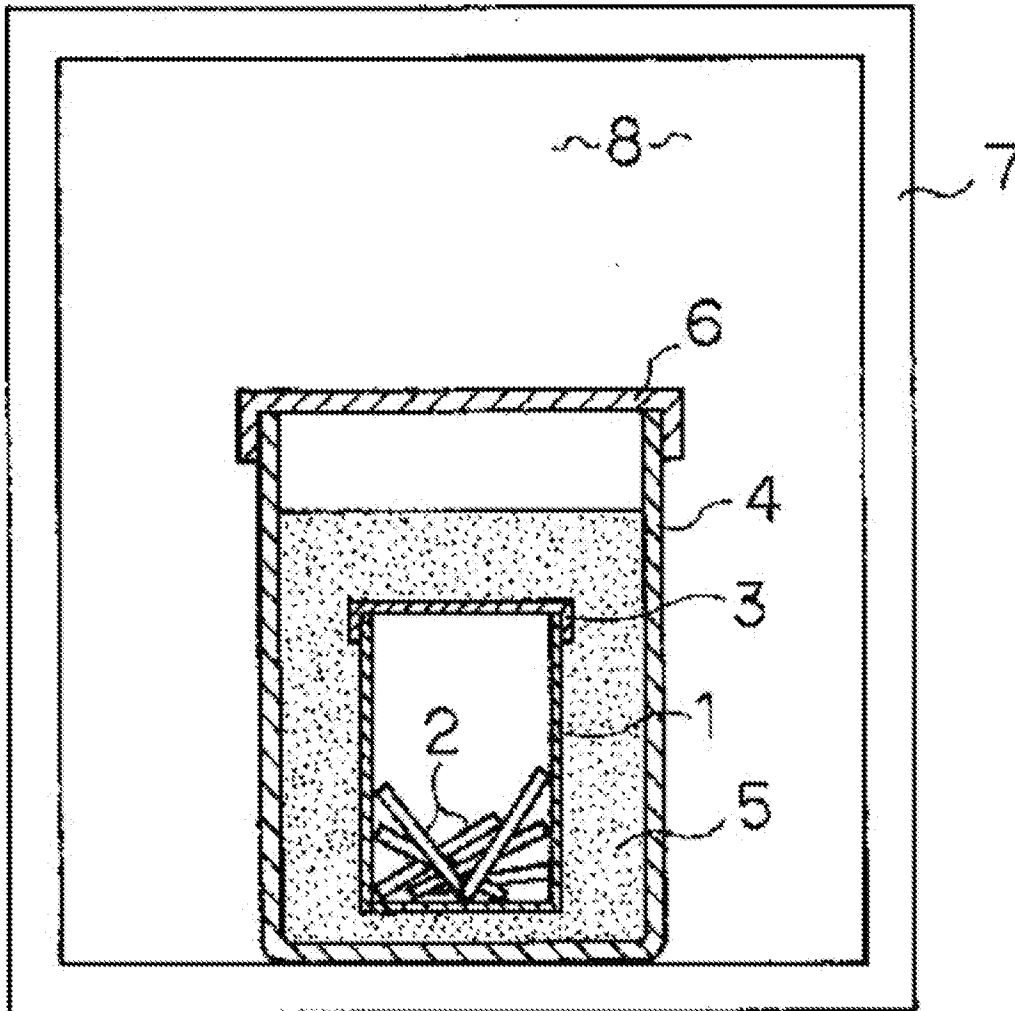
前記熱処理工程における熱処理の時間が1時間以上50時間以下である、セラミックシンチレータの製造方法。

- [請求項5] 請求項4記載のセラミックシンチレータの製造方法において、前記熱処理工程を、900℃以上1600℃以下の範囲の温度で実施する、セラミックシンチレータの製造方法。
- [請求項6] 請求項4記載のセラミックシンチレータの製造方法において、前記熱処理工程を、1100℃超1300℃未満の範囲の温度で実施する、セラミックシンチレータの製造方法。
- [請求項7] 請求項4記載のセラミックシンチレータの製造方法において、前記焼結体と酸硫化物粉末とを容器の内部に收容し、前記熱処理工程を行う、セラミックシンチレータの製造方法。
- [請求項8] 請求項7記載のセラミックシンチレータの製造方法において、前記容器が、第一容器と前記第一容器の内部の第二容器とを備える二重以上の構造を有し、
前記焼結体を前記第二容器の内部に收容し、前記酸硫化物粉末を前記第二容器の外部かつ前記第一容器の内部に收容し、前記熱処理工程を行う、セラミックシンチレータの製造方法。
- [請求項9] 請求項7記載のセラミックシンチレータの製造方法において、前記酸硫化物粉末は、酸硫化ガドリニウム粉末である、セラミックシンチレータの製造方法。
- [請求項10] 請求項1又は2記載のセラミックシンチレータを具備する、放射線検出器。
- [請求項11] 請求項10記載の放射線検出器を具備する、放射線検査装置。

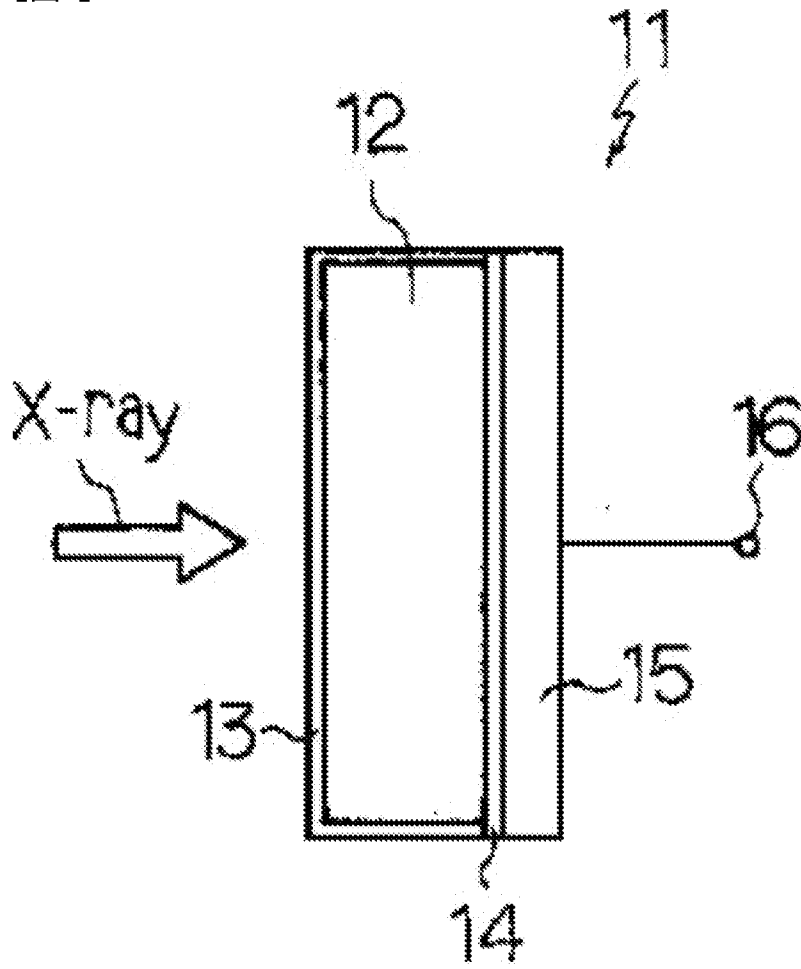
[図1]



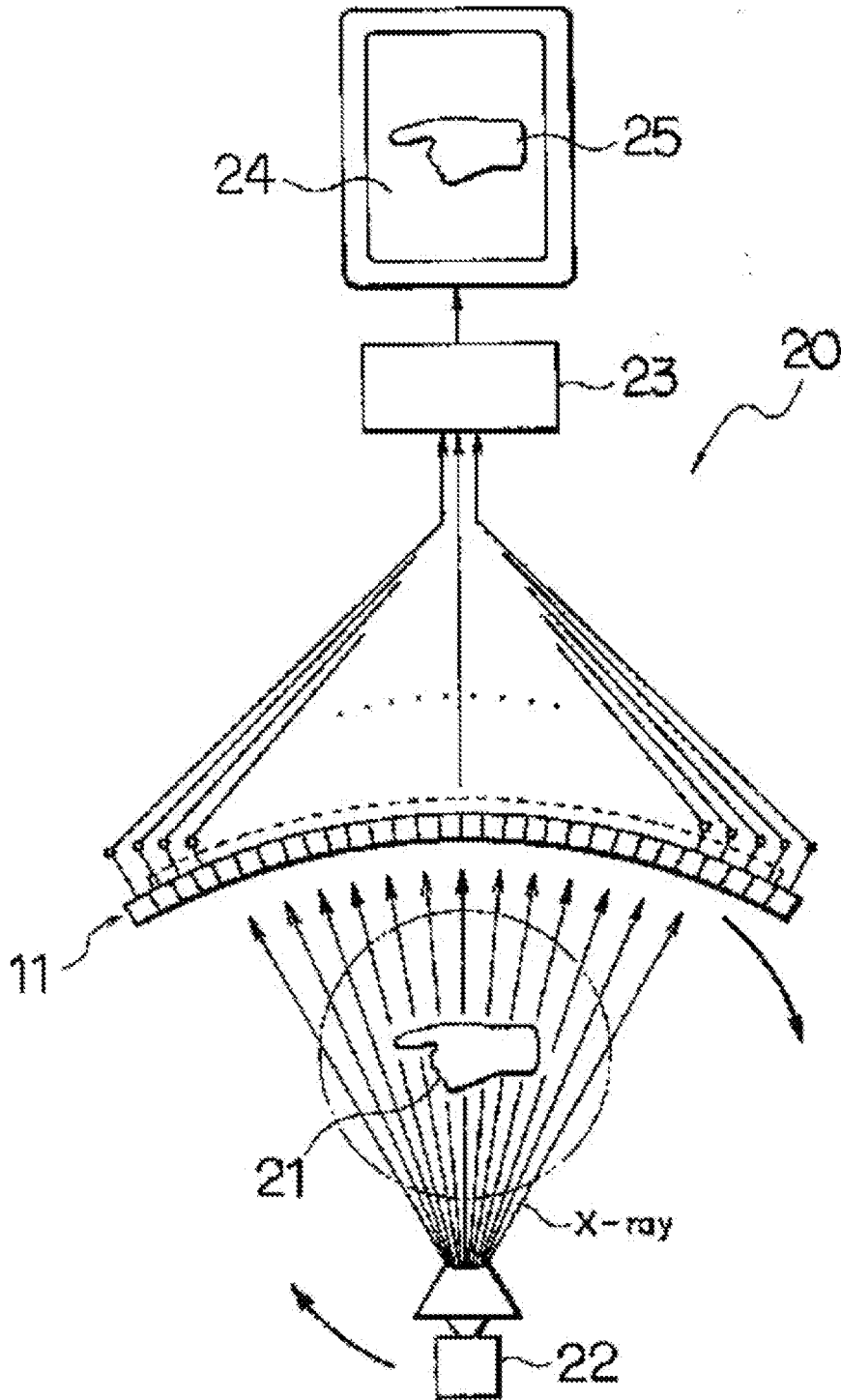
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C09K 11/84</i>(2006.01)i; <i>C04B 35/50</i>(2006.01)i; <i>C09K 11/00</i>(2006.01)i; <i>C09K 11/08</i>(2006.01)i; <i>G01T 1/20</i>(2006.01)i; <i>G21K 4/00</i>(2006.01)i FI: C09K11/84; C09K11/00 E; C09K11/08 B; C04B35/50; G21K4/00 B; G01T1/20 E; G01T1/20 B</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K11/84; C04B35/50; C09K11/00; C09K11/08; G01T1/20; G21K4/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/047139 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 31 March 2016 (2016-03-31) claims, paragraphs [0004], [0030], [0073]-[0088], examples, etc.	1-6, 10-11
Y		7-9
X	WO 2017/078051 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 11 May 2017 (2017-05-11) claims, paragraphs [0004], [0022], [0058]-[0071], examples, etc.	1-6, 10-11
Y		7-9
Y	JP 2002-275465 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 25 September 2002 (2002-09-25) see claims, paragraphs [0050]-[0060], fig. 2, examples, etc.	7-9
Y	JP 2000-171563 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 23 June 2000 (2000-06-23) claims, paragraphs [0030]-[0034], fig. 1, examples, etc.	7-9
A	WO 2015/053033 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 16 April 2015 (2015-04-16) claims, examples, etc.	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 18 April 2024		Date of mailing of the international search report 07 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009361

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-178547 A (HITACHI METALS, LTD.) 27 June 2000 (2000-06-27) claims, examples, etc.	1-11
A	JP 6-201834 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 22 July 1994 (1994-07-22) claims, examples, etc.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/009361

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/047139	A1	31 March 2016	US 2017/0199285 A1 claims, paragraphs [0005], [0035], [0078]-[0089], examples, etc. EP 3200194 A1 CN 106796822 A	
WO	2017/078051	A1	11 May 2017	US 2018/0252824 A1 claims, paragraphs [0005], [0041], [0077]-[0087], examples, etc. EP 3372654 A1 CN 108350358 A	
JP	2002-275465	A	25 September 2002	(Family: none)	
JP	2000-171563	A	23 June 2000	US 6384417 B1 claims, column 4, line 50 to column 5, line 55, fig. 2, examples, etc.	
WO	2015/053033	A1	16 April 2015	US 2016/0251573 A1 claims, examples, etc. EP 3056555 A1 CN 105637062 A	
JP	2000-178547	A	27 June 2000	(Family: none)	
JP	6-201834	A	22 July 1994	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/84(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C09K 11/00(2006.01)i; C09K 11/08(2006.01)i; G01T 1/20(2006.01)i; G21K 4/00(2006.01)i FI: C09K11/84; C09K11/00 E; C09K11/08 B; C04B35/50; G21K4/00 B; G01T1/20 E; G01T1/20 B		
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）） C09K11/84; C04B35/50; C09K11/00; C09K11/08; G01T1/20; G21K4/00 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 請求項の番号
X	WO 2016/047139 A1 (株式会社 東芝) 31.03.2016 (2016-03-31) 請求の範囲, [0004], [0030], [0073]-[0088], 実施例等	1-6, 10-11
Y		7-9
X	WO 2017/078051 A1 (株式会社 東芝) 11.05.2017 (2017-05-11) 請求の範囲, [0004], [0022], [0058]-[0071], 実施例等	1-6, 10-11
Y		7-9
Y	JP 2002-275465 A (株式会社東芝) 25.09.2002 (2002-09-25) 特許請求の範囲, [0050]-[0060], 図2, 実施例等参照	7-9
Y	JP 2000-171563 A (株式会社東芝) 23.06.2000 (2000-06-23) 特許請求の範囲, [0030]-[0034], 図1, 実施例等	7-9
A	WO 2015/053033 A1 (日立金属株式会社) 16.04.2015 (2015-04-16) 請求の範囲, 実施例等	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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	18. 04. 2024	国際調査報告の発送日 07. 05. 2024
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 林 建二 4V 6119 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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 請求項の番号
A	JP 2000-178547 A (日立金属株式会社) 27.06.2000 (2000 - 06 - 27) 特許請求の範囲, 実施例等	1-11
A	JP 6-201834 A (株式会社東芝) 22.07.1994 (1994 - 07 - 22) 特許請求の範囲, 実施例等	1-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2024/009361

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/047139	A1	31.03.2016	US	2017/0199285	A1	特許請求の範囲, [0005], [0035], [0078]-[0089], 実施 例等
				EP	3200194	A1	
				CN	106796822	A	
WO	2017/078051	A1	11.05.2017	US	2018/0252824	A1	特許請求の範囲, [0005], [0041], [0077]-[0087], 実施 例等
				EP	3372654	A1	
				CN	108350358	A	
JP	2002-275465	A	25.09.2002	(ファミリーなし)			
JP	2000-171563	A	23.06.2000	US	6384417	B1	特許請求の範囲, 第4欄第50 行-第5欄第55行, 図2, 実施例 等
WO	2015/053033	A1	16.04.2015	US	2016/0251573	A1	特許請求の範囲, 実施例等
				EP	3056555	A1	
				CN	105637062	A	
JP	2000-178547	A	27.06.2000	(ファミリーなし)			
JP	6-201834	A	22.07.1994	(ファミリーなし)			