(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
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/090936 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/00 (2006.01) *G01T 1/202* (2006.01)
C09K 11/78 (2006.01) *G01T 1/161* (2006.01)
G01T 1/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080076

(22) 国際出願日: 2011 年 12 月 26 日(26.12.2011)

(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 2010-291327 2010 年 12 月 27 日(27.12.2010) 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). 神島化学工業株式会社 **(KONOSHIMA CHEMICAL CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座一丁目３番１５号 Osaka (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]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 柳田 健之 **(YANAGIDA Takayuki)** [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 藤本 裕 **(FUJIMOTO Yutaka)** [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 八木秀喜 **(YAGI Hideki)** [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座一丁目３番１５号 神島化学工業株式会社内 Osaka (JP). 柳谷 高公 **(YANAGITANI Takagimi)** [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座一丁目３番１５号 神島化学工業株式会社内 Osaka (JP).

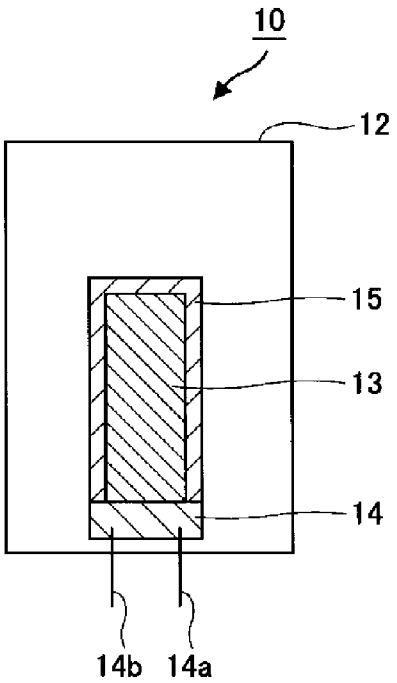
(74) 代理人: 平山 一幸 **(HIRAYAMA Kazuyuki)**; 〒1600022 東京都新宿区新宿２丁目３－１０ 新宿御苑ビル６階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) **Title**: LUMINESCENT MATERIAL FOR SCINTILLATOR, SCINTILLATOR USING SAME, AND RADIATION DETECTOR AND RADIATION INSPECTION APPARATUS USING SAME

(54) 発明の名称 : シンチレータ用発光材料、それを用いたシンチレータ及びそれを用いた放射線検出器並びに放射線検査装置

[図3]



(57) **Abstract**: Provided are: a luminescent material for a scintillator, the material having an extremely short fluorescence lifetime of subnanoseconds; a scintillator using same; and a radiation detector and a radiation inspection apparatus using same. The luminescent material for a scintillator is represented by chemical formula $(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$ (wherein R is at least one element selected from rare earth elements consisting of Sc, Y and lanthanoid, and $0<x<0.1$). This luminescent material for a scintillator generates fluorescence having an emission peak wavelength in the wavelength range of about 300-600 nm by exposure to radiation, has less absorption in the wavelength range of 300-530 nm which corresponds to this emission peak wavelength, and is transparent. The luminescent material for a scintillator is polycrystalline or monocrystalline. The scintillator is composed of the above luminescent material for a scintillator. A radiation detector (10) comprises a scintillator (13) and, and a light receiving element (14) which receives fluorescence from the scintillator (13).

(57) 要約: サブナノ秒という極めて短い蛍光寿命を示すシンチレータ用発光材料、それを用いたシンチレータ及びそれを用いた放射線検出器並びに放射線検査装置を提供する。シンチレータ用発光材料は、化学式(R

[続葉有]

WO 2012/090936 A1

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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（条約第 21 条(3)）

$_{1-X}$Ｙｂ$_{X)2}$Ｏ$_{3}$（ここで、Ｒは、Ｓｃ、Ｙ及びランタノイドで構成される希土類元素から選択される１つ以上の元素であり、０＜ｘ＜０．１）で表される。このシンチレータ用発光材料は放射線の照射によって大凡３００～６００ｎｍの波長領域に発光ピーク波長を有している蛍光を発生し、この発光ピーク波長に対応する３００～５３０ｎｍの波長領域における吸収が少なく透明である。シンチレータ用発光材料は多結晶や単結晶からなる。シンチレータは上記シンチレータ用発光材料からなる。放射線検出器（１０）は、シンチレータ（１３）と、シンチレータ（１３）からの蛍光を受光する受光素子（１４）と、を備える。

明　細　書

発明の名称 ：

シンチレータ用発光材料、それを用いたシンチレータ及びそれを用いた放射線検出器並びに放射線検査装置

技術分野

[0001] 本発明は、シンチレータ用発光材料、この発光材料を用いたシンチレータ及びこのシンチレータを用いた放射線検出器並びに放射線検査装置に関する。

背景技術

[0002] 高エネルギー物理における核崩壊事象や陽電子放出型断層撮影（ＰＥＴ）法による画像診断では、核崩壊事象によって発生する放射線の衝突をシンチレータで検出して画像等が作成される。陽電子はポジトロンとも呼ばれている。

[0003] 例えば、ＰＥＴ法による画像診断では、被検体内に陽電子放出性医薬品が投与される。陽電子放出性医薬品は、陽電子放出核種で標識された化合物であり、化合物にサイクロトン等で陽子や重陽子が照射されて作製される。被検体内に投与された陽電子放出核種は体内で崩壊して、１個の陽電子を発生する。この陽電子は近傍の原子の電子と対消滅する。この際、陽電子と対応する電子との相互作用によって５１１ｋｅＶのエネルギーを有する２つの逆方向に向いたγ線が生じる。このγ線は、シンチレータ中のシンチレータ用の結晶中へ入って、光（フォトン）に変換される。この光が受光素子によって検出される。被検体内の特定の位置から放出された光は、このようにしてシンチレータを介して電気信号に変換されて検出される。受光素子は、例えば、フォトダイオード（ＰＤ）や光電子増倍管（ＰＭＴ）等が使用される。

[0004] ＰＥＴを用いた検査は、治療前の腫瘍悪性度診断、癌の浸潤範囲や転移病巣の検出などによる臨床病期の診断のために使用されつつある。例えば癌診断の場合、ＰＥＴ検査は、治療中や治療直後の癌治療に対する反応の判定や

評価、治療後の予後予測や再発診断等に対して精度の高い情報が得られるものと期待され、癌臨床への応用が広まっている。

[0005] しかしながら、癌浸潤範囲の正確な診断という観点では、通常のＰＥＴにより得られる画像だけでは、Ｓ／Ｎ比や分解能が悪く、生体臓器や組織の正確な位置情報が得にくいという欠点がある。

[0006] これまで、シンチレータ用発光材料として使用されているものは、Ｃｅ：ＧＳＯ、Ｃｅ：ＬＳＯ、Ｃｅ：ＹＡＰに代表されるようなＣｅ$^{3+}$（３価セリウムイオン）の５ｄ－４ｆ遷移を用いた材料である（非特許文献１参照）。このようなシンチレータ用発光材料からなる通常のＣｅ系シンチレータ結晶は、蛍光寿命が数１０ｎｓであった（非特許文献２参照）。

[0007] ＰＥＴ等に用いられる放射線検出器では、数え落としを少なくするために応答速度の速い放射線検出器が求められている。特に、ＰＥＴ装置では、検査時間を短くして検査の対象となる被検体の負担を軽減することが求められている。さらに、ＰＥＴ等に用いられる放射線検出器では、複数の蛍光が重なり合う現象、所謂パイルアップ現象を防止することができる高い時間分解能を有する放射線検出器が求められている。このように、応答速度が速く、高い時間分解能を得るために、発光量が低くとも蛍光寿命が短いシンチレータと、シンチレータの発光ピーク波長で量子変換効率が高く、時間応答性の速い受光素子とを組み合わせた、高速応答する放射線検出器が求められている。

[0008] しかしながら、非特許文献２に記載の一般的なシンチレータ結晶は、蛍光寿命が数１０ｎｓであるので、例えば１ｎｓ以下の高速応答が得られていない。１ｎｓは１０$^{-9}$秒である。

[0009] 特許文献１では、シンチレータとして１ｎｓ以下の時間分解能を有するとの記載があるが、その具体的なシンチレータの構成や、時間応答に関するデータは示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特表２００８－５３６６００号公報

特許文献2：特許第３８８３１０６号

特許文献3：特許第４０３３４５１号

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Charles L. Melcher,"Scintillation Crystals for PET", The Journal Of Nuclear Medicine, Vol.41, No.6, pp.1051-1055, June 2000

非特許文献2：M. Nikl 他１６名,"An effect of Zr4+ co-doping of YAP: Ce scintillator", Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section A, 486, pp.250-253, 2002

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 従来では、Ｌｕ等のγ線に対する感度が高くなる、所謂実効原子番号Z_{eff}の元素を母結晶の構造構成元素として含み、１ｎｓ以下～数ｎｓ秒の蛍光寿命を呈する無機シンチレータを用いた放射線検出器に関する報告はない。１ｎｓ以下の時間は、サブナノ秒とも呼ばれている。

[0013] 本発明は、上記課題に鑑み、サブナノ秒～５ｎｓという極めて短い蛍光寿命を示すシンチレータ用発光材料と、この新規な発光材料を用いたシンチレータ、さらに、このシンチレータを搭載した放射線検出器並びに放射線検査装置を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者等は、Ｙｂ混晶希土類酸化物が室温で高速応答するシンチレータとして動作することを見出し、適切な受光素子と組み合わせることにより、特性の優れた高速応答する放射線検出器を実現し、本発明に到達した。

[0015] 上記の第１の目的を達成するため、本発明のシンチレータ用発光材料は、化学式$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$（ここで、Ｒは、Ｓｃ、Ｙ及びランタノイドで構成される希土類元素から選択される１つ以上の元素であり、０＜ｘ＜０．１）で表されることを特徴とする。

上記構成において、希土類元素は、好ましくは、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ、Ｇｄ及びＬｕからから選択される１つ以上の元素である。

シンチレータ用発光材料は、好ましくは、放射線の照射によって大凡３００～６００ｎｍの波長領域に発光ピーク波長を有している蛍光を発生する。

シンチレータ用発光材料は、好ましくは、発光ピーク波長に対応する３００～５３０ｎｍの波長領域における吸収が少なく、透明である。

シンチレータ用発光材料は、好ましくは、Yb^{3+}の電荷移動状態（ＣＴＳ）からの遷移に起因する蛍光を発光する。シンチレータ用発光材料は、好ましくは、多結晶又は結晶からなる。

[0016] 本発明のシンチレータ用発光材料は、上記の何れかに記載のシンチレータ用発光材料から構成されることを特徴とする。

上記構成において、室温における蛍光寿命は、好ましくは、５ｎｓ以下である。

[0017] 本発明の放射線検出器は、上記何れかに記載のシンチレータ用発光材料から構成したシンチレータとシンチレータからの蛍光を受光する受光素子とを備えたことを特徴とする。

上記構成において、受光素子は、好ましくは、光電子増倍管、フォトダイオード、アバランシェフォトダイオード、ガイガーモードアバランシェフォトダイオード、イメージインテンシファイア、電荷結合素子の何れかである。

[0018] 本発明の放射線検査装置は、上記記載の放射線検出器を備えることを特徴とする。

本発明のシンチレータ用発光材料の製造方法は、上記の何れかに記載のシンチレータ用発光材料の製造方法であって、下記Ｒの酸化物粉末とＹｂの酸化物粉末とを混合し原料粉末の成形体とし、成形体を所定の時間焼成することによって、$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$の多結晶を製造することを特徴とする。

上記構成において、好ましくは、酸化物粉末のＢＥＴ比表面積が、２m^2／ｇ以上１５m^2／ｇ以下で、５μｍを超える２次凝集粒子が質量分率で１０％

以下である。成形体の密度を５８％以上としてもよい。

前記化学式で表される組成の原料粉末を用いて、シンチレータ用発光材料の単結晶を育成してもよい。

発明の効果

[0019] 本発明のシンチレータ用発光材料は、化学式$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$（ここで、Ｒは、Ｓｃ、Ｙ及びランタノイドで構成される希土類元素から選択される１つ以上の元素であり、０＜ｘ＜０．１）で表され、サブナノ秒～５ｎｓという極めて短い蛍光寿命を示すので、放射線用の高速シンチレータに適用することができる。

[0020] 本発明の放射線検出器によれば、上記の高速シンチレータと応答速度が速い受光素子とを組み合わせているので、高速応答、時間分解能が高く、さらにパイルアップを防止することができるので、数え落としが少なく、高精度で放射線を検出することができる。

[0021] 本発明の放射線検査装置によれば、上記記載の放射線検出器を備えているので、例えばＰＥＴ法による画像診断装置に応用でき、高精度で放射線を検出することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明のシンチレータ用発光材料に含有されるＹｂイオンとＯイオンによるＣＴＳを説明する模式図である。

[図2]マイクロ引下げ装置を示す模式図である。

[図3]本発明のシンチレータ用発光材料を用いた第１の実施形態に係る放射線検出器の構成を示す断面図である。

[図4]本発明の第２の実施形態に係る放射線検査装置の構成を示すブロック図である。

[図5]本発明の第２の実施形態に係る放射線検査装置の変形例の構成を示すブロック図である。

[図6]実施例１の$(Lu_{X0.99}Yb_{0.01})_2O_3$からなるシンチレータ結晶の透明性を示す光学像である。

[図7]（$Lu_{1-x}Yb_x)_2O_3$（ｘ＝０．００３、０．０１、０．０３）の吸収係数を測定した結果を示す図である。

[図8]（$Lu_{1-x}Yb_x)_2O_3$（ｘ＝０．０１）の蛍光強度をラジオルミネッセンスにより測定した結果を示す図である。

[図9]（$Lu_{1-x}Yb_x)_2O_3$の蛍光減衰時間を、ラジオルミネッセンスにより測定した結果を示す図であり、（ａ）はｘ＝０．００３、（ｂ）はｘ＝０．０１、（ｃ）はｘ＝０．０３の組成の場合である。

[図10]実施例１のシンチレータ（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$と光電子増倍管からなる放射線検出器を用いて、^{137}Ｃｓ線源からの０．６６ＭｅＶのγ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。

[図11]実施例１のシンチレータ（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$と光電子増倍管からなる放射線検出器を用いて、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。

[図12]実施例１のシンチレータ（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$と光電子増倍管からなる放射線検出器を用いて、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。

[図13]実施例１のシンチレータ（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$とアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器を用いて、^{137}Ｃｓ線源からの０．６６ＭｅＶのγ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。

[図14]実施例１のシンチレータ（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$とアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器を用いて、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。

[図15]実施例１のシンチレータ（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$とアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器を用いて、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。

[図16]実施例１のシンチレータ（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$とアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器を用いて、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。

[図17]実施例１のシンチレータ（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とガイガーモードアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器を用いて、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。

符号の説明

[0023] １：マイクロ引下げ装置

２：融液

３：坩堝

３ａ：細孔

４：種結晶保持部

４ａ：種結晶

５：移動機構部

５ａ：引下げ軸

５ｂ：移動機構

５ｃ：移動機構制御部

６：誘導加熱部

６ａ：誘導加熱コイル

７：炉材

７ａ：断熱材

７ｂ：アフターヒーター

８：結晶合成チャンバ

８ａ：真空排気部

８ｂ：ガス導入部

９：単結晶

１０：放射線検出器

１２：チャンバ

１３：シンチレータ

１４：受光素子

１４ａ：電源接続用端子

１４ｂ：出力端子

１５：反射材

１７：読み出し回路

２０，２０ａ：放射線検査装置

２２：バイアス電源

２３：前置増幅器

２４：波形整形増幅器

２５：マルチチャンネルアナライザ

２６：コンピュータ

３０：線源

３１：イメージインテンシファイア（ＩＩＴ）

３２：ＣＣＤ

３３：読み出し回路

３４：高圧電源

発明を実施するための形態

[0024] 以下、図面を参照しながら本発明の幾つかの実施形態について具体的に説明する。

本発明の実施形態に係るシンチレータ用発光材料は、化学式$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$の組成（ここで、Ｒは、Ｓｃ、Ｙ及びランタノイドで構成される希土類元素から選択される１つ以上の元素であり、０＜ｘ＜０．１）で表される透明セラミックからなる。ランタノイドは、元素番号５７から７１までの元素である。発光中心となるＹｂの組成ｘは、Ｙｂを発光中心とするために０よりも大きくし、上限はｘ＜０．１とする。これは、後述するように、Yb^{3+}のＣＴＳが多すぎると濃度消光が起こって発光量が減少するからである。

[0025] 本発明のシンチレータ用発光材料は、放射線が照射されると、大凡３００～６００ｎｍの波長領域に発光ピーク波長を有している蛍光を発生する。この蛍光の発生は、上記発光材料内において近接する陰イオンである酸素イオンと電荷移動状態（Charge Transfer State,以下、ＣＴＳと呼ぶ。）と呼ば

れる光学的に活性な状態を形成する元素であるＹｂ（イッテルビウム）との相互作用に基づいている。本発明において、放射線とは、原子、分子をイオン化させるのに十分なエネルギーをもった粒子（α線、β線、中性子線等）及び光子（γ線、Ｘ線等）を示す。

[0026] Ｒは、Ｓｃ（スカンジウム）、Ｙ（イットリウム）及びランタノイドで構成される希土類元素から選択される１つ以上の元素である。好ましくは、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ（ランタン）、Ｇｄ（ガドリニウム）、Ｌｕ（ルテチウム）等から選択される１つ以上の元素を用いることができる。

[0027] 本発明のシンチレータ用発光材料から発生する蛍光を高発光量とするためには、上記化学式$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$の組成ｘは、０＜ｘ＜０．００６、より好ましくは０．００１＜ｘ＜０．００５とすればよい。Ｙｂの組成ｘが０．００１よりも少ないと、発光中心となるYb^{3+}のＣＴＳが少なすぎて発光量が低くなるために好ましくない。逆に、上限はYb^{3+}の濃度消光が起こって発光量が減少しない値とする。Yb^{3+}のＣＴＳからの発光の場合、完全に消光するのは数十％と高濃度である。しかしながら、Yb^{3+}の発光量が減り始める現象は数％という濃度から観察されるので、Ｙｂの組成ｘは０．００６よりも小さいか又は０．００５よりも小さくすればよい。

[0028] 高速応答には、０．００７＜ｘ＜０．１、より好ましくは、０．０１＜ｘ＜０．０５とすればよい。応答速度が１ｎｓより短時間であるという特徴がある。

[0029] 図１は、本発明のシンチレータ用発光材料に含有されるＹｂイオンによるＣＴＳを説明する模式図である。

図１に示すように、Yb^{3+}陽イオンは近接の陰イオンである酸素イオンとＣＴＳと呼ばれる光学的に活性な状態を形成している。シンチレータに放射線が照射されると、図１の左側に示すYb^{3+}陽イオンが回りのＯと相互作用して、基底状態の$4f^{13}2P^6$の状態にある電子が励起準位である$4f^{14}2P^5$に励起され、緩和の過程で蛍光が発光する（図１の右側参照）。従来のシンチレータ用発光材料の添加物であるＣｅ（非特許文献１及び２参照）では、その核

内で５ｄ－４ｆ遷移の励起状態を形成する。しかしながら、本発明のシンチレータ用発光材料に含有されるＹｂイオン（Yb^{3+}）によるＣＴＳからの発光の場合は、Ｙｂの核内ではなくＹｂイオンとＯの相互作用により形成されるＣＴＳが励起状態であり、この状態からの遷移に伴う発光となる。

[0030] 本発明のシンチレータ用発光材料に含有されるYb^{3+}によるＣＴＳからの蛍光寿命は、低温状態では１００～３００ｎｓであり、室温では１～５ｎｓとなる。このYb^{3+}によるＣＴＳからの室温での蛍光寿命は、従来のCe^{3+}の蛍光寿命である１０～８０ｎｓと比較すると約１桁速くなる。

[0031] Yb^{3+}によるＣＴＳからの蛍光の波長領域は、ＵＶから赤までに及ぶ。従来のCe^{3+}の蛍光の波長領域は、ＵＶから青である。これから、本発明のシンチレータ用発光材料からの蛍光の波長領域は、従来のCe^{3+}の蛍光の波長領域よりも広く赤色までの可視光に及ぶので、蛍光の検出には後述する各種の半導体検出器を使用することができる。

[0032] Yb^{3+}によるＣＴＳではストークスシフトが大きいのに対して、従来のCe^{3+}ではストークスシフトが小さい。

[0033] 本発明のシンチレータ用発光材料によれば、熱消光のため室温での蛍光寿命は、５ｎｓよりも短い値となる。本発明の$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$によれば、発光量の温度依存性は発光中心となるＹｂ以外の他の組成、つまりホストに依存する。このため、室温でも高い発光量を示すホストと組み合わせることによって蛍光寿命を変えることが可能となる。

[0034] 表１は、本発明によるYb^{3+}のＣＴＳ及びCe^{3+}の５ｄ－４ｆ遷移における、蛍光寿命、蛍光の波長領域、ストークスシフト、濃度消光との対比を纏めて示す表である。

[表1]

遷移の種類	本発明	比較例
	Yb^{3+}によるCTS	Ce^{3+}による5d-4f遷移
蛍光寿命	100～300ns(低温状態) 1～5ns(室温)	10～80ns
蛍光の波長領域	UV～緑～赤	UV～青
ストークスシフト	大きい	小さい
濃度消光	～50%	～3%

[0035] シンチレータ用発光材料は、多結晶からなる焼結体や単結晶を使用することができる。多結晶からなる焼結体は、単にセラミックスとも呼ばれている。多結晶の焼結体からなるシンチレータ用発光材料は、原料となる材料を混合し、この原料粉末を固めて焼成することによって作製することができる。シンチレータ用発光材料の単結晶は、ブリッジマン法、ゾーンメルト法、ベルヌイ法、熱交換法、ＣＺ法、ＦＺ法、マイクロ引下げ法等の融液成長法で育成することができる。単結晶の原料となる多結晶は、上記のシンチレータ用発光材料となる多結晶と同じ原料を用いることができる。

[0036] （多結晶からなるシンチレータ用発光材料の製造方法）

$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$（ここで、Ｒは、Ｓｃ、Ｙ及びランタノイドで構成される希土類元素から選択される１つ以上の元素）の各原料粉末としては、Ｒの酸化物及びＹｂの酸化物である酸化イッテルビウム（Yb_2O_3）を使用することができる。Ｒの酸化物としては、酸化スカンジウム（Sc_2O_3）、酸化イットリウム（Y_2O_3）及びランタノイドの酸化物を用いることができる。ランタノイドの酸化物としては、酸化ルテチウム（Lu_2O_3）や酸化ガドリニウム等（Gd_2O_3）が挙げられる。

[0037] 上記の各原料粉末は、純度が９９．９％以上、ＢＥＴ値（ＢＥＴ比表面積）が２m^2／ｇ以上１５m^2／ｇ以下で、５μｍを超える２次凝集粒子が質量分率で１０％以下とする。この原料粉末を成形し、原料粉末の成形体を形成する。この原料粉末成形体を、融点よりも極めて低い１７５０℃以下の温度で

焼結して透光性焼結体を合成する。透光性焼結体の平均粒子径を２０μｍ以下にするには、高密度な成形体を作製する必要がある。焼結前の原料粉末成形体は、脱脂後で成形体密度を経験的には５８％以上とすればよい。

[0038] 原料粉末のＢＥＴ値が１５ｍ^2／ｇを超える場合には、微粉末すぎるため取り扱いが容易でなく、成形体密度を高くすることは困難である。逆に、原料粉末のＢＥＴ値が２ｍ^2／ｇ未満の場合では、低温で緻密化させることは容易でないので好ましくない。このため、焼結性、パッキング性及び取り扱いの容易さという観点から、使用する原料粉末のＢＥＴ値は、２ｍ^2／ｇ以上１５ｍ^2／ｇ以下とした。原料粉末のＢＥＴ値は、４ｍ^2／ｇ以上８ｍ^2／ｇ以下程度のものがより好ましい。

[0039] 高密度成形体の作製には、２次凝集粒子の大きさも問題となる。２次凝集粒子内又は２次凝集粒子間には、一般の成形によって生成するよりも大きな、数μｍにもなる空隙が存在する。このような大きな空隙は、熱間静水圧成形（ＨＩＰ）等の加圧焼結を行っても除去が困難であり、透過率を低下させる要因となる。従って、５μｍを超える２次凝集粒子が質量分率で１０％以下、好ましくは５％以下で、粒度分布の均一な原料粉末が好ましい。２次凝集粒子が質量分率で１０％を超える場合には、高密度な成形体が得られないので好ましくない。

[0040] （単結晶からなるシンチレータ用発光材料の製造方法）

シンチレータ用発光材料となる単結晶を、マイクロ引下げ装置で成長させる製造方法について説明する。

図２は、マイクロ引下げ装置１を示す模式図である。最初にマイクロ引下げ装置の構成を説明する。図２に示すように、マイクロ引下げ装置１は、融液２を保持する坩堝３と、坩堝３の底部に設けた細孔３ａから流出する融液２に接触させる種結晶４ａを保持する種結晶保持部４と、種結晶保持部４を下方に移動させる移動機構部５と、坩堝３を加熱する誘導加熱部６と、を備えている。坩堝３の周囲には、炉材７としてジルコニア等からなる断熱材７ａが配置されている。坩堝３は、断熱材７の外側に配置されている石英管等

からなる結晶合成チャンバ８中に収容されている。結晶合成チャンバ８は、真空排気部８ａとガス導入部８ｂとを備えており、真空引きが可能な容器である。

[0041] 坩堝３を加熱する誘導加熱部６は、坩堝３を加熱する誘導加熱コイル６ａと誘導加熱コイル６ａに電力を供給する交流周波数の電源（図示せず）等から構成されている。

[0042] 移動機構部５は、種結晶保持部４を下方に移動させる引下げ軸５ａとこの引下げ軸５ａを上下方向に移動させる移動機構５ｂと、移動機構制御部５ｃとから構成されている。移動機構制御部５ｃは、引下げ軸５ａの位置制御や単結晶成長時に引下げ軸５ａを下方に移動させる速度制御等を行う。

[0043] 坩堝３の底部外周には発熱体であるアフターヒーター７ｂが配置されている。坩堝３の底部に設けた細孔から引き出される融液２の固液境界相の加熱温度は、誘導加熱コイル６ａで加熱される坩堝３及びアフターヒーター７ｂによって制御される。

[0044] 次に、上記マイクロ引下げ装置を用いて$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$の単結晶を成長する方法について説明する。

上記した$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$の多結晶を原料として坩堝３に入れ、真空排気部８ａによって結晶合成チャンバ８を真空排気した後、ガス導入部８ｂから結晶合成チャンバ８内に不活性ガスのＡｒを導入して、結晶合成チャンバ８内を不活性ガス雰囲気とする。不活性ガスのＡｒ（８５～９９％）には、坩堝３の酸化防止のために水素ガス（H_2、１～１５％）を混合した混合ガスとしてもよい。

次に、坩堝３を誘導加熱コイル６ａ及びアフターヒーター７ｂで加熱して、坩堝３内の原料を完全に融解する。

[0045] 種結晶４ａを所定の速度で徐々に上昇させ、種結晶４ａの先端を坩堝３の下端の細孔に接触させて充分になじませる。そして、融液温度を調整しながら引下げ軸５ａを下降させることで単結晶９を成長させる。坩堝３内の融液２が全て結晶化し、融液２が無くなった時点で結晶成長を終了させる。

[0046] マイクロ引下げ装置１を用いた場合には、融液から単結晶化する際の実効偏析係数が１に近く、従来の引上げ法やブリッジマン法を用いた場合に比較して、シンチレータ用発光材料の組成のばらつきが少なくなるという利点がある。従来の引き上げ法やブリッジマン法を用いた場合の１組成の単結晶成長が１週間掛かるのに比較して、マイクロ引下げ法では、５～１０時間で済むという利点があり、短時間で単結晶成長を行うことができる。

[0047] （放射線検出器）

次に、本発明のシンチレータ用発光材料を組み込んだ第１の実施形態に係る放射線検出器について説明する。

図３は、本発明の第１の実施形態に係る放射線検出器１０の構成を示す断面図である。図３に示すように、本発明の放射線検出器１０は、チャンバ１２と、チャンバ１２内に収容されるシンチレータ１３と、シンチレータ１３からの蛍光を検出する受光素子１４と、反射材１５と、から構成されている。受光素子１４はシンチレータ１３の下面に接して設けられている。シンチレータ１３の受光素子１４と接触している面以外は、蛍光がシンチレータ１３の外部に漏れないように反射材１５で被覆されていてもよい。さらに、受光素子１４は、電源が供給される電源接続用端子１４ａと出力端子１４ｂとを備えている。

[0048] 受光素子１４は、$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$からなるシンチレータ１３から発せられた蛍光を電気信号に変換する。$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$からなるシンチレータ１３の材料は、Ｙｂ混晶希土類酸化物とも呼ぶ。受光素子１４としては、シンチレータ１３の発光ピーク波長、すなわち３００～６００ｎｍの波長域の検出ができ、高い量子変換効率を有していることが望ましい。量子変換効率は好ましくは１０％以上である。このような、受光素子１４としては、光電子増倍管（ＰＭＴ）、フォトダイオード（ＰＤ）、アバランシェフォトダイオード（ＡＰＤ）、ガイガーモードアバランシェフォトダイオード（ガイガーモードＡＰＤ）、イメージインテンシファイア（ＩＩＴ）、電荷結合素子（Charge Coupled Device、ＣＣＤとも呼ぶ。）を用いることができる。

[0049] 受光素子１４に使用可能な市販品の例としては、浜松ホトニクス株式会社製の光電子増倍管、フォトダイオード、アバランシェフォトダイオード、ガイガーモードアバランシェフォトダイオード等が挙げられる。これらの受光素子１４は何れも２００ｎｍ～９００ｎｍの波長領域の検出が可能で、３００ｎｍ～６００ｎｍの波長領域で量子変換効率が１０％以上の量子変換効率を有している。

[0050] Ｙｂ混晶希土類酸化物シンチレータ１３は、Yb^{3+}の電荷移動状態（ＣＴＳ）からの遷移に起因する発光により０．０５ｎｓ～５ｎｓ秒の蛍光寿命を有している。また、Ｙｂ混晶希土類酸化物からなるシンチレータ１３は、３００ｎｍ～６００ｎｍに発光ピーク波長を有している。

[0051] 次に、放射線検出器１０の動作について説明する。

放射線検出器１０は、放射線がＹｂ混晶希土類酸化物シンチレータ１３の内部に入ると、Ｙｂ混晶希土類酸化物シンチレータ１３が蛍光を発し、この蛍光を受光素子１４が検出して電気信号に変換して出力するようになっている。

[0052] 放射線検出器１０は、Ｙｂ混晶希土類酸化物シンチレータ１３及び受光素子１４が共に０．０５ｎｓ～１ｎｓというサブナノ秒台の高速応答性を備えている。さらに、Ｙｂ混晶希土類酸化物シンチレータ１３は、Ｌｕ等の実効原子番号Z_{eff}の高い元素を母結晶構造構成元素として含んでいるので、高感度かつ高精度で放射線を検出することができる。このため、放射線検出器１０の時間分解能も高くなる。これにより、放射線検出器１０は、時間分解能が高くパイルアップを防止することができる。このため、数え落としが少なくなる。

[0053]（放射線検査装置）

本発明の第２の実施形態として、放射線検出器１０を用いた放射線検査装置２０について説明する。

図４は、本発明の第２の実施形態に係る放射線検査装置２０の構成を示すブロック図である。図４に示すように、本発明の放射線検査装置２０は、上

記した放射線検出器１０と、さらに、バイアス電源２２と前置増幅器２３と波形整形増幅器２４とマルチチャンネルアナライザ２５とコンピュータ２６と放射線の線源３０とを有している。

バイアス電源２２は、放射線検出器１０に電力を供給するために受光素子１４の電源接続用端子１４ａに接続されている。前置増幅器２３は、受光素子１４の出力端子１４ｂに接続され、受光素子１４から出力された電気信号を増幅するようになっている。波形整形増幅器２４は、前置増幅器２３に接続され、前置増幅器２３から出力された信号波形を整形し、さらに増幅するようになっている。マルチチャンネルアナライザ２５は、波形整形増幅器２４に接続され、波形整形増幅器２４からの信号を入力して、サンプリング、データの保存、データの表示などを行うようになっている。コンピュータ２６としては、パーソナルコンピュータ（ＰＣ）等のコンピュータを使用することができる。

[0054] コンピュータ２６はマルチチャンネルアナライザ２５に接続され、測定データに対しての各種演算処理が実行可能になっている。これにより、放射線検査装置２０は、線源３０からの放射線を放射線検出器１０で検出し、検出されたデータを保存し、解析することが可能になっている。

[0055] （放射線検査装置の変形例）

図５は、本発明の第２の実施形態に係る放射線検査装置２０の変形例の構成を示すブロック図である。

図５に示すように、本発明の放射線検査装置２０ａは、放射線検出器１０の受光素子１４をイメージインテンシファイア（ＩＩＴ）３１とし、イメージインテンシファイア３１からの出力光をさらにＣＣＤ３２で受光し、ＣＣＤ３２からの出力を読み出す読み出し回路３３からパーソナルコンピュータ２６に出力される構成を有している。イメージインテンシファイア３１には、バイアス用電源として高圧電源３４が接続されている。読み出し回路３３は、増幅器や増幅したアナログ信号をデジタル信号に変換するＡ／Ｄ変換器等から構成されている。

[0056] 放射線検査装置２０，２０ａは、用いる放射線の線源３０によって、例えば、ＰＥＴ、Ｘ線ＣＴ、ＳＰＥＣＴ（単一光子放射断層撮影）等を構成することができる。放射線検査装置２０，２０ａは、ＰＥＴからなる場合、特に限定されることはないが、ＭＲＩ－ＰＥＴ、ＣＴ－ＰＥＴ、２次元型ＰＥＴ、三次元型ＰＥＴ、飛行時間陽電子放出装置（ＴＯＦ型ＰＥＴ）、深さ検出（ＤＯＩ）型ＰＥＴ、ＯＰＥＮ－ＰＥＴから成ることが好ましい。さらに、放射線検査装置２０，２０ａは、これらの組み合わせから構成されてもよい。

[0057] 特に、現在実現が期待されているＴＯＦ型ＰＥＴでは、従来の２つのシンチレータ、つまり両検出器を結ぶ直線（ＬＯＲ）上に等確率を付与して検知する方法と異なり、対向する両検出器の計測時刻の差から放射線の線源３０の座標点を求め、ＬＯＲに沿って検出器の時間分解能に相当するガウス関数でぼかした分布を位置情報とする。このため、従来のシンチレータの応答速度では、１００ｃｍ弱の位置特定能力しか有していない。

これに対して、本発明のＹｂ混晶希土類酸化物からなるシンチレータ１３を用いた放射線検査装置２０では、シンチレータ１３の蛍光寿命は、従来のシンチレータよりも約１桁速くなるので、１０ｃｍ以下、つまり数ｃｍの位置特定能力を持たせることができ、高性能化を図ることができる。

[0058] 放射線検査装置２０は、高速応答の放射線検出器１０を備えるため、データ取得時間を大幅に短縮することができる。このため、放射線検査装置２０を医療画像装置などに利用することにより、検査時間を短くすることができ、被検体の負担を大幅に軽減することができる。

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

実施例 1

[0059] 実施例１として、$(Lu_{1-X}Yb_X)_2O_3$（ｘ＝０．００３、０．０１、０．０３）からなるシンチレータ用結晶を作製した。

純度９９．９９％の高純度塩化ルテチウム溶液（信越化学工業（株））に超純水を加え、濃度０．５Ｍ（$mol \cdot dm^{-3}$）の塩化ルテチウム水溶液を調整し

た。この溶液５リットルをポリテトラフルオロエチレン製容器に入れ攪拌した。塩化ルテチウム水溶液に濃度３Ｍ(mol・dm^{-3})の炭酸水素アンモニウム溶液２リットルを毎分５ｍｌの速さで滴下し、室温にて７日間攪拌養生を行った。養生後、濾過及び超純水を用いた水洗を数回繰り返した後、１５０℃の乾燥機に入れ、３日間乾燥することで、前駆体粉末を作製した。得られた前駆体粉末をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉で１２００℃において１０時間仮焼することにより、ＢＥＴ比表面積値が５．０m^2／ｇ、平均一次粒子径が０．１３μｍの酸化ルテチウム原料粉末を作製した。

[0060] 酸化ルテチウム原料粉末１００．０ｇに対し酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）０．２９７ｇを添加し、解こう剤として共栄社化学製フローレンＧ７００（フローレンは共栄社化学の商品名）を２ｇ、更にバインダーとして積水化学製ＰＶＢ－ＢＬ１(ＰＶＢ－ＢＬ１は積水化学の商品名)を０．５ｇ添加した。この混合物にエタノール３５ｇを加え、ナイロンポット及びナイロンボールを用いて５０時間混合し、アルコールスラリーとした。

次に、アルコールスラリーを石膏型に流し込み、３日間放置養生することにより成形体を作製した。Yb_xの組成を変える場合には、酸化イッテルビウム原料粉末の量を調整すればよく、ｘが０．０１の場合には、酸化イッテルビウム原料粉末の量を０．９９ｇとした。

[0061] 上記成形体を酸素気流中５℃／時間で昇温し、９００℃で４０時間脱脂処理を行った。成形体の組成比をＩＣＰ（誘導結合プラズマ）発光分析法により求めた結果、$(Lu_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$であった。

[0062] 脱脂処理を充分行うために、この成形体を更に１２００℃まで昇温し、１０時間保持した。その後、真空焼成炉にて１６５０℃の温度で１０時間焼結した。この際、昇温速度は１２００℃までは３００℃／時間、それ以上は５０℃／時間とし、炉内の真空度は10^{-2}Ｐａ以下とした。

次に、得られた焼結体を大気中９００℃で５０時間アニール処理を行った後、ダイヤモンドスラリーを用いて鏡面研磨を行うことで、透明な多結晶か

らなるセラミックスを作製した。

[0063] 図６は、実施例１の（$Lu_{X0.99}Yb_{0.01}$）$_2O_3$からなるシンチレータ結晶の透明性を示す光学像である。図６から明らかなように、実施例１の（$Lu_{X0.99}Yb_{0.01}$）$_2O_3$からなるシンチレータ結晶の下部の模様が透けて見えるので、シンチレータ結晶の透明性が高いことが分かる。

[0064] 図７は、（$Lu_{1-X}Yb_X$）$_2O_3$（ｘ＝０．００３、０．０１、０．０３）の吸収係数を測定した結果を示す図である。図７には、比較のためにＹｂが添加されていないLu_2O_3のデータも示している。図７から明らかなように、Yb^{3+}の電荷移動状態（ＣＴＳ）からの遷移に起因する発光ピークである３００～５３０ｎｍ付近には、吸収が無いことが分かる。

[0065] 図８は、（$Lu_{1-X}Yb_X$）$_2O_3$（ｘ＝０．０１）の蛍光強度をラジオルミネッセンスにより測定した結果を示す図である。図８の横軸は波長（ｎｍ）、縦軸は蛍光強度（任意目盛）である。図８から明らかなように、蛍光強度スペクトルにおいては、Yb^{3+}の電荷移動状態（ＣＴＳ）からの遷移に起因する発光ピークに特徴的な２つのピークを、３７０ｎｍ付近及び４８０ｎｍ付近に有していることが分かる。

[0066] 図９は、（$Lu_{1-X}Yb_X$）$_2O_3$の蛍光減衰時間をラジオルミネッセンスにより測定した結果を示す図であり、（ａ）は組成ｘ＝０．００３、（ｂ）は組成ｘ＝０．０１、（ｃ）は組成ｘ＝０．０３である。図９の横軸は時間（ｎｓ）、縦軸は蛍光のカウント数である。

図９から明らかなように、これらのシンチレータ１３は、０．８ｎｓという極めて短いサブナノ秒の蛍光寿命を有することが分かる。図９（ｂ）に示すように、（$Lu_{X0.99}Yb_{0.01}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３は、１０００光子／ＭｅＶ程度の発光量を有している。

実施例 2

[0067]（放射線検出器）

実施例１のシンチレータ１３を用いて、放射線検出器１０を製作した。シンチレータ１３を覆う反射部材１４として、フッ素樹脂製のテープを使用し

た。受光素子１４として、光電子増倍管、アバランシェフォトダイオード、ガイガーモードアバランシェフォトダイオードを用いた。図９に示すように、この放射線検出器１０は、受光素子１４として光電子増倍管を使用した場合には、１０００光子／ＭｅＶ程度の発光量を有している。

実施例 3

[0068]（放射線検査装置）

実施例２の放射線検出器１０を用いて、放射線検査装置２０を製作した。放射線検査装置２０は、図５の構成を有している。放射線の線源３０として、^{137}Ｃｓ線源からの０．６６ＭｅＶのエネルギーを有しているγ線、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのエネルギーを有しているβ線、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのエネルギーを有しているα線を使用した。

[0069] 受光素子１４として光電子増倍管を用いた放射線検出器１０を使用して測定した例について説明する。

図１０は、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$と光電子増倍管からなる放射線検出器１０を用いて、^{137}Ｃｓ線源からの０．６６ＭｅＶのγ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。図１０の横軸はチャンネルで、縦軸は各チャンネルにおける蛍光のカウント数である。後述する図１１～図１７の表示も同じである。

図１０に示すように、放射線検出器１０は、受光素子１４として光電子増倍管を使用することで、^{137}Ｃｓ線源からの０．６６ＭｅＶのγ線を感度良く検出できた。

[0070] 図１１は、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$と光電子増倍管からなる放射線検出器１０を用いて、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。図１１に示すように、放射線検出器１０は、受光素子１４として光電子増倍管を使用して、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を感度良く検出できた。

[0071] 図１２は、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$と光電子増倍管からなる放射線検出器１０を用いて、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα

線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。図１２に示すように、放射線検出器１０は、受光素子１４として光電子増倍管を使用することで、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα線を感度良く検出できた。

[0072] 次に、受光素子１４としてアバランシェフォトダイオードを用いた放射線検出器１０の測定例について説明する。

図１３は、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器１０を用いて、^{137}Ｃｓ線源からの０．６６ＭｅＶのγ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。図１３では、γ線のシグナルを直線で示しており、図中のなだらかなスロープはアバランシェフォトダイオードによるγ線直接検出信号である。図１３に示すように、放射線検出器１０は、受光素子１４としてアバランシェフォトダイオードを使用することで、^{137}Ｃｓ線源からの０．６６ＭｅＶのγ線を感度良く検出できた。

[0073] 図１４は、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器１０を用いて、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。図１４に示すように、放射線検出器１０は、受光素子１４としてアバランシェフォトダイオードを使用することで、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を感度良く検出できた。

[0074] 図１５は、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器１０を用いて、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα線を検出したときのエネルギー波高分布を示す図である。図１５に示すように、放射線検出器１０は、受光素子１４としてアバランシェフォトダイオードを使用することで、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα線を感度良く検出できた。

[0075] 次に、受光素子１４としてガイガーモードアバランシェフォトダイオードを用いた放射線検出器１０の測定例について説明する。

図１６は、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とガイガー

モードアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器１０を用いて、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα線を検出したときのエネルギー波高分布を示す。図１６に示すように、放射線検出器１０は、受光素子１４としてガイガーモードアバランシェフォトダイオードを使用することで、^{241}Ａｍ線源からの５．５ＭｅＶのα線を感度良く検出できた。

[0076] 図１７は、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$とガイガーモードアバランシェフォトダイオードからなる放射線検出器１０を用いて、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を検出したときのエネルギー波高分布を示す。図１７に示すように、放射線検出器１０は、受光素子１４としてガイガーモードアバランシェフォトダイオードを使用することで、^{90}Ｓｒ線源からの１．８ＭｅＶのβ線を感度良く検出できた。

[0077] 実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$では、受光素子１４をＩＩＴ及びＣＣＤに換えても放射線検出器１０の特性は同様であった。以上の測定から、実施例１のシンチレータ１３（$Lu_{X0.997}Yb_{0.003})_2O_3$では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１５００光子／ＭｅＶであり、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。

実施例 4

[0078] 実施例４として、配合比を（$Lu_{0.99}Sc_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）と酸化スカンジウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．５m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}Sc_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例４の（$Lu_{0.99}Sc_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$からなる透明な多結晶セラミックスを作製した。次に、この透明な多結晶セラミックスを用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組

み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0079] 実施例４のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、γ線を照射したときの発光量は１８００光子／ＭｅＶであり、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 5

[0080] 実施例５として、配合比を（$Lu_{0.99}Y_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化イットリウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．５m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}Y_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例５の（$Lu_{0.99}Y_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなる透明な多結晶セラミックスを作製した。次に、この透明な多結晶セラミックスを用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0081] 実施例５のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１４００光子／ＭｅＶであり、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。

実施例 6

[0082] 実施例６として、配合比を（$Lu_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）と酸化ガドリニウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．３m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混

合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例６の（$Lu_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0083] 実施例６のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１５００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 7

[0084] 実施例７として、配合比を（$Lu_{0.99}La_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化ランタン原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．８m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}La_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例６の（$Lu_{0.99}La_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0085] 実施例７のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１０００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 8

[0086] 実施例８として、配合比を（$Lu_{0.99}Sc_{0.003}Y_{0.004}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化スカンジウム原料粉末

（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．５m^2／ｇ）と酸化イットリウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．５m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}Sc_{0.003}Y_{0.004}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例６の（$Lu_{0.99}Sc_{0.003}Y_{0.004}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0087] 実施例８のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１７００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 9

[0088] 実施例９として、配合比を（$Lu_{0.99}Sc_{0.003}Gd_{0.004}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化スカンジウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．５m^2／ｇ）と酸化ガドリニウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．３m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}Sc_{0.003}Gd_{0.004}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例９の（$Lu_{0.99}Sc_{0.003}Gd_{0.004}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３

の特性を測定した。

[0089] 実施例９のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１６００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 10

[0090] 実施例１０として、配合比を$(Lu_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化スカンジウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．５m^2／ｇ）と酸化ランタン原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．８m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを$(Lu_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例１０の$(Lu_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0091] 実施例１０のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１４００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．７ｎｓ程度であった。

実施例 11

[0092] 実施例１１として、配合比を$(Lu_{0.99}Y_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化イットリウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．５m^2／ｇ）と酸化ガドリニウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９

%、ＢＥＴ比表面積値４．３m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９%、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}Y_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例１１の（$Lu_{0.99}Y_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0093] 実施例１１のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１５００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。

実施例 12

[0094] 実施例１２として、配合比を（$Lu_{0.99}Y_{0.005}La_{0.02}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化イットリウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９%、ＢＥＴ比表面積値４．５m^2／ｇ）と酸化ランタン原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９%、ＢＥＴ比表面積値３．８m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９%、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}Y_{0.005}La_{0.02}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例１２の（$Lu_{0.99}Y_{0.005}La_{0.02}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0095] 実施例１２のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎ

ｍであり、発光量は１４００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。

実施例 13

[0096] 実施例１３として、配合比を（$Lu_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１で作製した酸化ルテチウム原料粉末と酸化ガドリニウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．３m^2／ｇ）と酸化ランタン原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．８m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを（$Lu_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003}$）$_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して１６５０℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例１３の（$Lu_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0097] 実施例１３のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１５００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。

[0098] 実施例３～１３のシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０にγ線を照射したときの発光ピーク波長、発光量及び蛍光寿命を表２に纏めて示す。

[表2]

	組成	発光ピーク波長 (nm)	発光量 (光子/MeV)	蛍光寿命 (ns)	用いた受光素子
実施例3	$(Lu_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1500	1	PMT,PD, APD, ガイガーモードAPD, IIT, CCD
実施例4	$(Lu_{0.99}Sc_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1800	1.5	
実施例5	$(Lu_{0.99}Y_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1400	1	
実施例6	$(Lu_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1500	1.5	
実施例7	$(Lu_{0.99}La_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1000	1.5	
実施例8	$(Lu_{0.99}Sc_{0.003}Y_{0.004}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1700	1.5	
実施例9	$(Lu_{0.99}Sc_{0.003}Gd_{0.004}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1600	1.5	
実施例10	$(Lu_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1400	1.7	
実施例11	$(Lu_{0.99}Y_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1500	1	
実施例12	$(Lu_{0.99}Y_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1400	1	
実施例13	$(Lu_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1500	1	

実施例 14

[0099] 実施例１４として、配合比を（$Gd_{0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

このシンチレータ１３用単結晶の作製にはマイクロ引下げ法を用いた。融液としては、単結晶が（$Gd_{0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$の組成比となるようにGd_2O_3及びYb_2O_3の酸化物粉末を混合したものを用いた。つまり、純度９９．９９％の酸化物粉末原料を調合し、Ｒｅ金属を坩堝として用いた。雰囲気としては、Ａｒ（９７％）ガス及びH_2（３％）ガスからなる混合ガスを用いた。作製する単結晶と同じ組成の単結晶を［１１１］方位で方位切断して種結晶とした。固体と液体の界面をＣＣＤカメラで観察し、適切な温度と結晶作製速度を決定した。結晶作製速度は０．０５～０．１ｍｍ／分が典型的な条件であった。

[0100] （$Gd_{0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作し、放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。実施例１４のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１６００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。実施例１４のシンチレータ１３では、実施例３の

ＬｕがＧｄに置換されているが、受光ピーク波長は実施例３と同様に３６０～３７０ｎｍである。さらに、実施例１４の発光量及び蛍光寿命も実施例３と同様であった。

実施例 15

[0101] 実施例１５として、配合比を（$Gd_{0.947}Sc_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１５では、実施例１４と同様に（$Gd_{0.947}Sc_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作し、放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。実施例１５のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１８００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 16

[0102] 実施例１６として、配合比を（$Gd_{0.947}Y_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１６では、実施例１４と同様に（$Gd_{0.947}Y_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作し、放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。実施例１６のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１６００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。

実施例 17

[0103] 実施例１７として、配合比を（$Gd_{0.947}La_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１７では、実施例１４と同様に（$Gd_{0.947}La_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作し、放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。実施例１７のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１２００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。実施例１４～１７のシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０にγ線を照射し

たときの発光ピーク波長、発光量及び蛍光寿命を表３に纏めて示す。

[表3]

	組成	発光ピーク波長 (nm)	発光量 (光子/MeV)	蛍光寿命 (ns)	用いた受光素子
実施例14	$(Gd_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1600	1	PMT,PD, APD, ガイガーモードAPD, IIT, CCD
実施例15	$(Gd_{0.947}Sc_{0.05}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1800	1.5	
実施例16	$(Gd_{0.947}Y_{0.05}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1600	1	
実施例17	$(Gd_{0.947}La_{0.05}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1200	1	

実施例 18

[0104] 実施例１８として、配合比を（$La_{0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１８～２１では、実施例１と同様に多結晶を用いた。実施例１８では、（$La_{0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作し、放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。実施例１８のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は２００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。実施例１４のシンチレータ１３では、実施例３のＬｕがＬａに置換されているが、受光ピーク波長は実施例３と同様に３６０～３７０ｎｍである。さらに、実施例１４の発光量は、実施例３の１３％程度となったが、蛍光寿命は実施例３と同様であった。

実施例 19

[0105] 実施例１９として、配合比を（$La_{0.947}Sc_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例１９では、（$La_{0.947}Sc_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作し、放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。実施例１９のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は４００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 20

[0106] 実施例２０として、配合比を（$La_{0.947}Y_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２０では、（$La_{0.947}Y_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作し、放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。実施例２０のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は３００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。

実施例 21

[0107] 実施例２１として、配合比を（$La_{0.947}Gd_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２１では、（$La_{0.947}Gd_{0.05}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作し、放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。実施例２１のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は３００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。実施例１８～２１のシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０にγ線を照射したときの発光ピーク波長、発光量及び蛍光寿命を表４に纏めて示す。

[表4]

	組成	発光ピーク波長 (nm)	発光量 (光子/MeV)	蛍光寿命 (ns)	用いた受光素子
実施例18	$(La_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	200	1	PMT,PD, APD, ガイガーモードAPD, IIT, CCD
実施例19	$(La_{0.947}Sc_{0.05}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	400	1.5	
実施例20	$(La_{0.947}Y_{0.05}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	300	1	
実施例21	$(La_{0.9470}Gd_{0.05}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	300	1	

実施例 22

[0108] 実施例２２として、配合比を（$Sc_{0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

最初に、酸化スカンジウム原料粉末を作製した（特許文献２、段落[００４０]参照）。純度９９．９％以上Ｓｉ５ｐｐｍの酸化スカンジウムを塩酸に溶解させ、濃度０．２５Ｍ（mol・dm^{-3}）の塩化スカンジウム水溶液を調製した。この溶液５００ｍｌをポリテトラフルオロエチレン製ビーカーに入れ攪拌した。塩化スカンジウム水溶液に、濃度０．５Ｍ（mol・dm^{-3}）の炭酸水素アンモニウム溶液を５ｍｌ／ｍｉｎの速さでｐＨ８．０となるまで滴下し、攪拌を続けながら室温で１０日間養生を行った。養生後、濾過及び超純水を用いた水洗を数回繰り返した後、１５０℃の乾燥機に入れ２日間乾燥した。得られた前駆体粉末をアルミナ製坩堝に入れ、電気炉で仮焼（１２５０℃×３時間）することにより、平均一次粒子径０．３５μｍの酸化スカンジウム原料粉末を作製した。

[0109] 次に、酸化スカンジウム原料粉末と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、$(Sc_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を、実施例１と同様に処理して、１７００℃で５時間真空焼成を行うことによって、実施例２２の$(Sc_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0110] 実施例２２のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は２０００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は２ｎｓ程度であった。実施例２２のシンチレータ１３では、実施例３のＬｕがＳｃに置換されているが、受光ピーク波長は実施例３と同様に３６０～３７０ｎｍである。さらに、実施例２２の発光量は、実施例３の１３３％程度となったが、蛍光寿命は実施例３の２倍程度の２ｎｓであった。

実施例 23

[0111] 実施例２３として、配合比を$(Sc_{0.99}Y_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２２で作製した酸化スカンジウム原料粉末と酸化イットリウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．５m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、$(Sc_{0.99}Y_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１７００℃で５時間真空焼成を行うことによって、実施例２３の$(Sc_{0.99}Y_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0112] 実施例２３のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１８００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．８ｎｓ程度であった。

実施例 24

[0113] 実施例２４として、配合比を$(Sc_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２２で作製した酸化スカンジウム原料粉末と酸化イットリウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．５m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、$(Sc_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１７００℃で５時間真空焼成を行うことによって、実施例２４の$(Sc_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0114] 実施例２４のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１８００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は２ｎｓ程度であった

。

実施例 25

[0115] 実施例２５として、配合比を（$Sc_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２２で作製した酸化スカンジウム原料粉末と酸化イットリウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９%、ＢＥＴ比表面積値４．５m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９%、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、（$Sc_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１７００℃で５時間真空焼成を行うことによって、実施例２５の（$Sc_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0116] 実施例２５のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は１６００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は２ｎｓ程度であった。

[0117] 実施例２２～２５のシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０にγ線を照射したときの発光ピーク波長、発光量及び蛍光寿命を表５に纏めて示す。

[表5]

	組成	発光ピーク波長 (nm)	発光量 (光子/MeV)	蛍光寿命 (ns)	用いた受光素子
実施例22	$(Sc_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	2000	2	PMT,PD, APD, ガイガーモードAPD, IIT, CCD
実施例23	$(Sc_{0.99}Y_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1800	1.8	
実施例24	$(Sc_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1800	2	
実施例25	$(Sc_{0.99}La_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	1600	2	

実施例 26

[0118] 実施例２６として、配合比を（$Y_{0.997}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

最初に、酸化イットリウム原料粉末を作製した、特許文献３の段落[００３７]に記載されているように、特開平１１－１５７９３３号公報の手法に基づき、平均一次粒子径０．３μｍ、純度９９．９％以上、Ｓｉ３ｗｔｐｐｍの酸化イットリウム原料粉末を作製した。

即ち、イットリウムの硝酸塩水溶液と尿素の水溶液と硫酸アンモニウムの水溶液とを混合して、イットリウム：尿素：硫酸アンモニウムがモル比で１：６：１とし、オートクレーブ中１２５℃で２時間水熱反応させ、イットリウムの炭酸塩を得た。得られた炭酸塩を純水で洗浄し、乾燥した。次に、この乾燥粉末を、アルミナ坩堝を用い大気雰囲気中１２００℃で３時間仮焼して、酸化イットリウム原料粉末とした。

[0119] 上記の酸化イットリウム原料粉末と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、$(Y_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１６００℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例２６の$(Y_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0120] 実施例２６のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は２００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。実施例２２のシンチレータ１３では、実施例３のＬｕがＹに置換されているが、受光ピーク波長は実施例３と同様に３６０～３７０ｎｍである。さらに、実施例２２の発光量は、実施例３の１３％程度となったが、蛍光寿命は実施例３と同じ１ｎｓであった。

実施例 27

[0121] 実施例２７として、配合比を$(Y_{0.99}Sc_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２６で作製した酸化イットリウム原料粉末と酸化スカンジウム原料

粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．５m^2／ｇ）と、酸化イッテルビウム（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、$(Y_{0.99}Sc_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１６００℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例２７の$(Y_{0.99}Sc_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0122] 実施例２７のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は２５０光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は２ｎｓ程度であった。

実施例 28

[0123] 実施例２８として、配合比を$(Y_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２６で作製した酸化イットリウム原料粉末と酸化ガドリニウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．３m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、$(Y_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１６００℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例２８の$(Y_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0124] 実施例２８のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は３００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 29

[0125] 実施例２９として、配合比を（$Y_{0.995}La_{0.002}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２６で作製した酸化イットリウム原料粉末と酸化ランタン原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．８m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、（$Y_{0.995}La_{0.002}Yb_{0.003}$）$_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１６００℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例２９の（$Y_{0.995}La_{0.002}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0126] 実施例２９のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は２５０光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 30

[0127] 実施例３０として、配合比を（$Y_{0.99}Sc_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003}$）$_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２６で作製した酸化イットリウム原料粉末と酸化スカンジウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．５m^2／ｇ）と酸化ガドリニウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値４．３m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、（$Y_{0.99}Sc_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003}$）$_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１６００℃で１０時間真空焼成を行うことによって、実施例３０の（$Y_{0.99}Sc_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003}$）$_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線

検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0128] 実施例３０のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は５００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 31

[0129] 実施例３１として、配合比を$(Y_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２６で作製した酸化イットリウム原料粉末と酸化スカンジウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．５m^2／ｇ）と酸化ランタン原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．８m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、$(Y_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１６００℃で１０時間真空焼成を行うことによって実施例３１の$(Y_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0130] 実施例３１のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は６００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１．５ｎｓ程度であった。

実施例 32

[0131] 実施例３２として、配合比を$(Y_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$とした蛍光材料を作製した。

実施例２６で作製した酸化イットリウム原料粉末と酸化スカンジウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．５

m^2／ｇ）と酸化ランタン原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値３．８m^2／ｇ）と酸化イッテルビウム原料粉末（信越化学工業（株）製、純度９９．９９％、ＢＥＴ比表面積値２．７m^2／ｇ）とを、$(Y_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$の組成比となるように秤量した後、混合して原料混合粉末とした。この原料混合粉末を実施例１と同様に処理して、１６００℃で１０時間真空焼成を行うことによって実施例３２の$(Y_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$からなるシンチレータ１３を作製した。次に、このシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０を製作した。放射線検出器１０を放射線検査装置２０に組み込み、実施例３と同様にシンチレータ１３の特性を測定した。

[0132] 実施例３２のシンチレータ１３では、受光ピーク波長は３６０～３７０ｎｍであり、発光量は５００光子／ＭｅＶ、蛍光寿命は１ｎｓ程度であった。

[0133] 実施例２６～３２のシンチレータ１３を用いた放射線検出器１０にγ線を照射したときの発光ピーク波長、発光量及び蛍光寿命を表６に纏めて示す。

[表6]

	組成	発光ピーク波長 (nm)	発光量 (光子/MeV)	蛍光寿命 (ns)	用いた受光素子
実施例26	$(Y_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	200	1	PMT,PD, APD, ガイガーモードAPD, IIT, CCD
実施例27	$(Y_{0.99}Sc_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	250	2	
実施例28	$(Y_{0.99}Gd_{0.007}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	300	1.5	
実施例29	$(Y_{0.995}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	250	1.5	
実施例30	$(Y_{0.99}Sc_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	500	1.5	
実施例31	$(Y_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	600	1.5	
実施例32	$(Y_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	500	1	

[0134] 本発明は、上記実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれることはいうまでもない。例えば、シンチレータ１３の組成は、蛍光発光量や蛍光寿命を考慮して適宜に設定すればよい。

請求の範囲

[請求項1] 化学式$(R_{1-x}Yb_x)_2O_3$（ここで、Ｒは、Ｓｃ、Ｙ及びランタノイドで構成される希土類元素から選択される１つ以上の元素であり、０＜ｘ＜０．１）で表されることを特徴とする、シンチレータ用発光材料。

[請求項2] 前記希土類元素は、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ、Ｇｄ及びＬｕから選択される１つ以上の元素であることを特徴とする、請求項１に記載のシンチレータ用発光材料。

[請求項3] 前記シンチレータ用発光材料は、放射線の照射によって大凡３００～６００ｎｍの波長領域に発光ピーク波長を有している蛍光を発生することを特徴とする、請求項１又は２に記載のシンチレータ用発光材料。

[請求項4] 前記シンチレータ用発光材料は、前記発光ピーク波長に対応する３００～５３０ｎｍの波長領域における吸収が少なく、透明であることを特徴とする、請求項３に記載のシンチレータ用発光材料。

[請求項5] 前記シンチレータ用発光材料は、Yb^{3+}の電荷移動状態（ＣＴＳ）からの遷移に起因する蛍光を発光することを特徴とする、請求項１に記載のシンチレータ用発光材料。

[請求項6] 前記シンチレータ用発光材料は、多結晶又は結晶からなることを特徴とする、請求項１～５の何れかに記載のシンチレータ用発光材料。

[請求項7] 請求項１～６の何れかに記載のシンチレータ用発光材料から構成したことを特徴とする、シンチレータ。

[請求項8] 室温における蛍光寿命は、５ｎｓ以下であることを特徴とする、請求項７に記載のシンチレータ。

[請求項9] 請求項１～６の何れかに記載のシンチレータ用発光材料から構成したシンチレータと該シンチレータからの蛍光を受光する受光素子とを備えたことを特徴とする、放射線検出器。

[請求項10] 前記受光素子は、光電子増倍管、フォトダイオード、アバランシェ

フォトダイオード、ガイガーモードアバランシェフォトダイオード、イメージインテンシファイア、電荷結合素子の何れかであることを特徴とする、請求項９に記載の放射線検出器。

[請求項11] 請求項９又は１０に記載の放射線検出器を備えることを特徴とする、放射線検査装置。

[請求項12] 請求項１～６の何れかに記載のシンチレータ用発光材料の製造方法であって、

前記Ｒの酸化物粉末と前記Ｙｂの酸化物粉末とを混合して原料粉末の成形体とし、

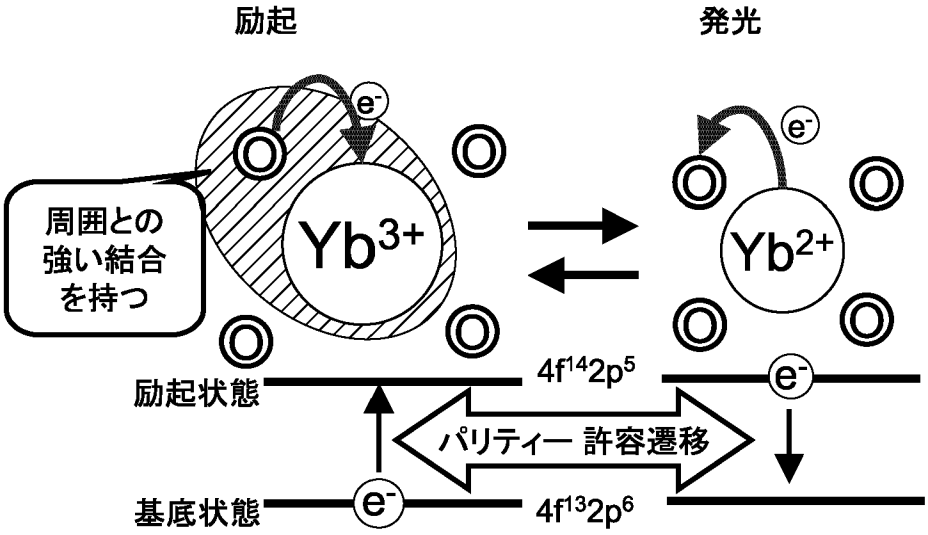
上記成形体を所定の時間焼成することによって、$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$の多結晶を製造することを特徴とする、シンチレータ用発光材料の製造方法。

[請求項13] 前記酸化物粉末のＢＥＴ比表面積が、２m^2／ｇ以上１５m^2／ｇ以下で、５μｍを超える２次凝集粒子が質量分率で１０％以下であることを特徴とする、請求項１２に記載のシンチレータ用発光材料の製造方法。

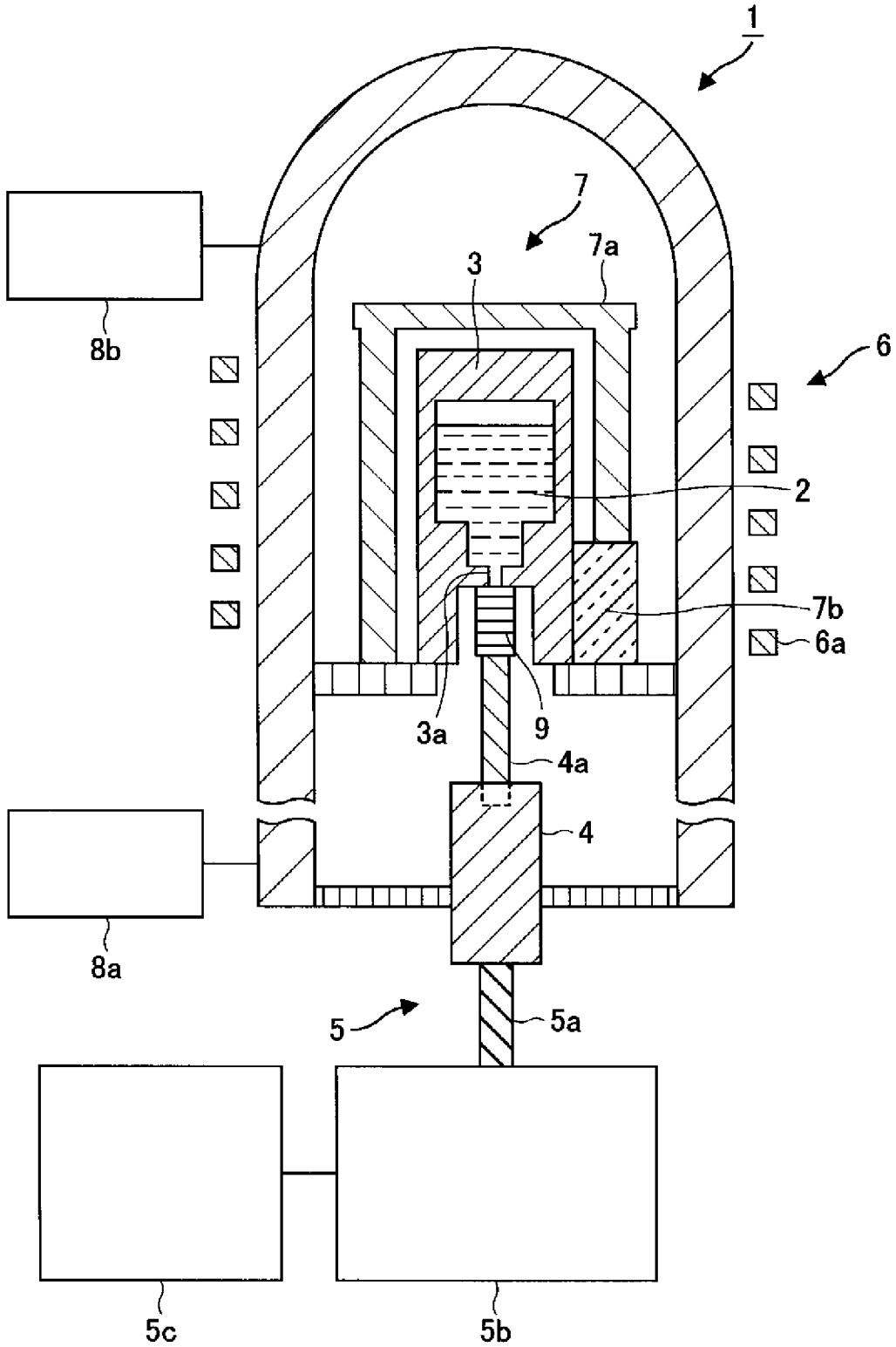
[請求項14] 前記成形体の密度を５８％以上とすることを特徴とする、請求項１２に記載のシンチレータ用発光材料の製造方法。

[請求項15] 請求項１～６の何れかに記載のシンチレータ用発光材料の製造方法であって、前記化学式$(R_{1-X}Yb_X)_2O_3$（ここで、Ｒは、Ｓｃ、Ｙ及びランタノイドで構成される希土類元素から選択される１つ以上の元素であり、０＜ｘ＜０．１）で表される組成の原料粉末を用いて、シンチレータ用発光材料の単結晶を育成することを特徴とする、シンチレータ用発光材料の製造方法。

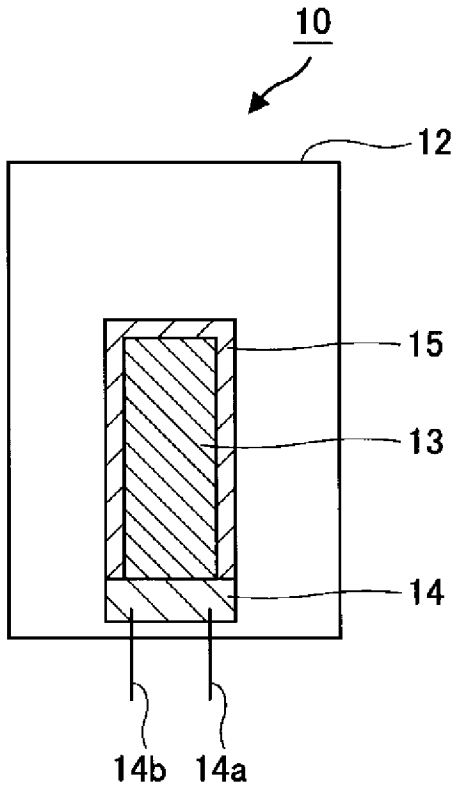
[図1]


励起
発光
周囲との
強い結合
を持つ
Yb3+
Yb2+
e-
e-
e-
4f142p5
励起状態
パリティー 許容遷移
基底状態
4f132p6

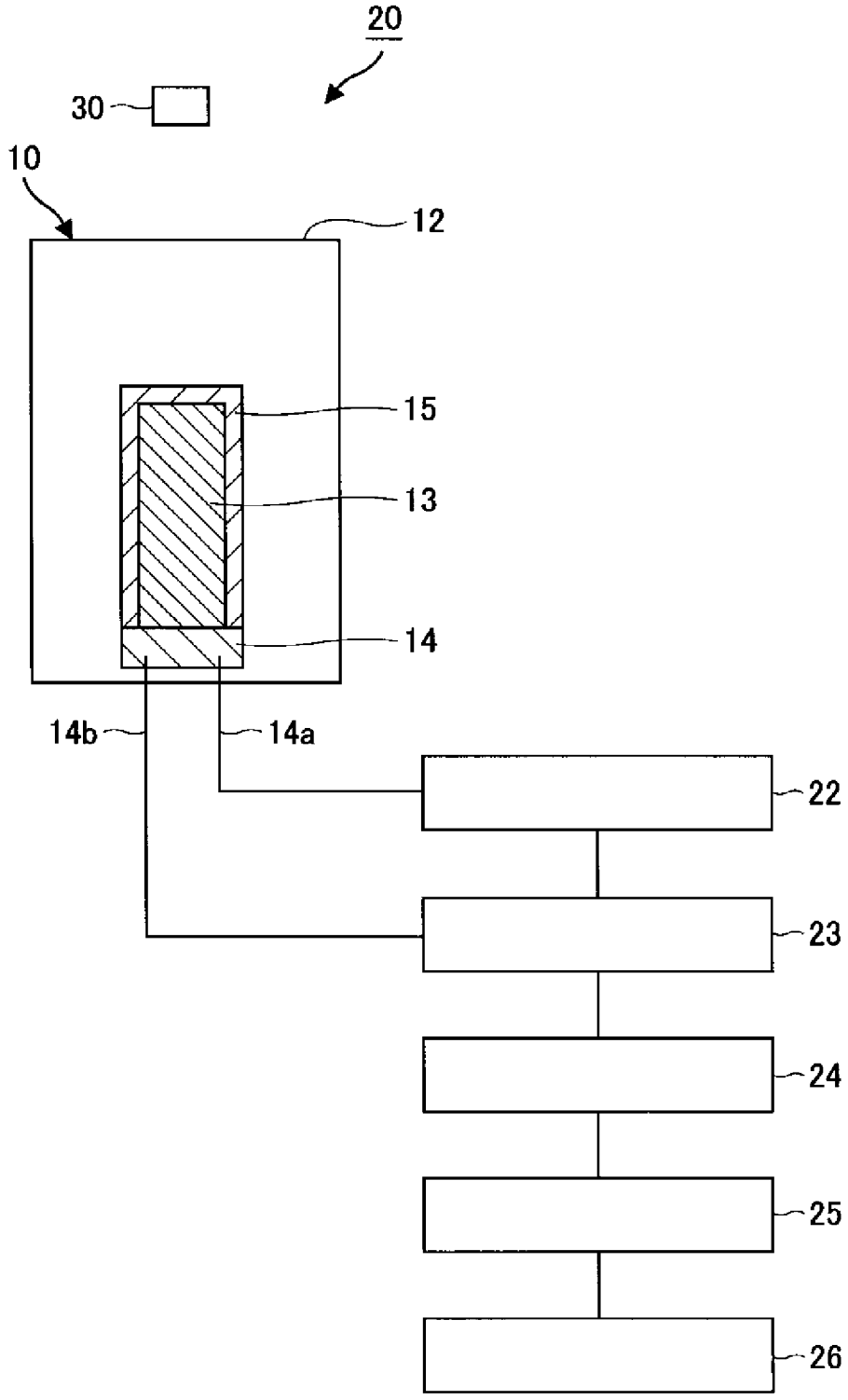
[図2]



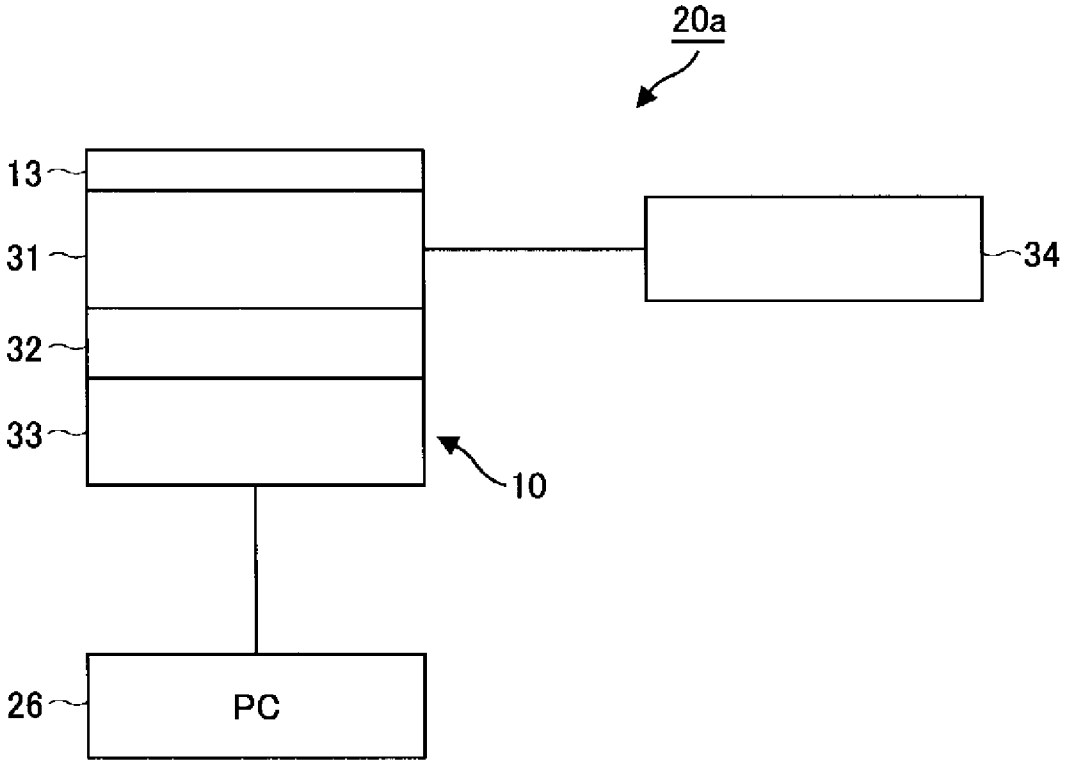
[図3]



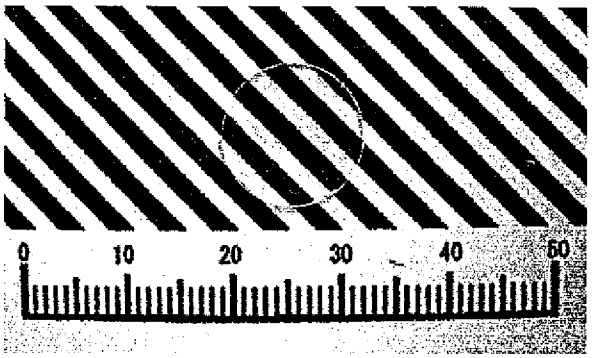
[図4]



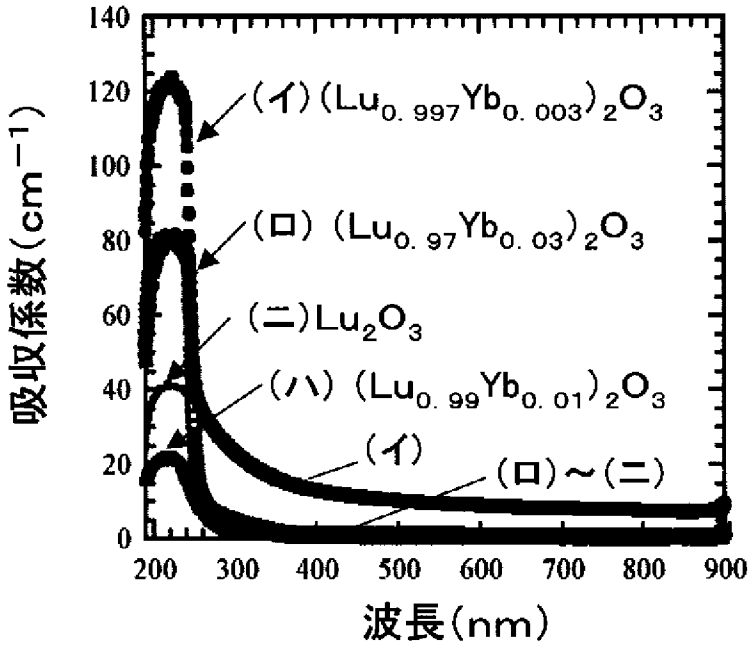
[図5]



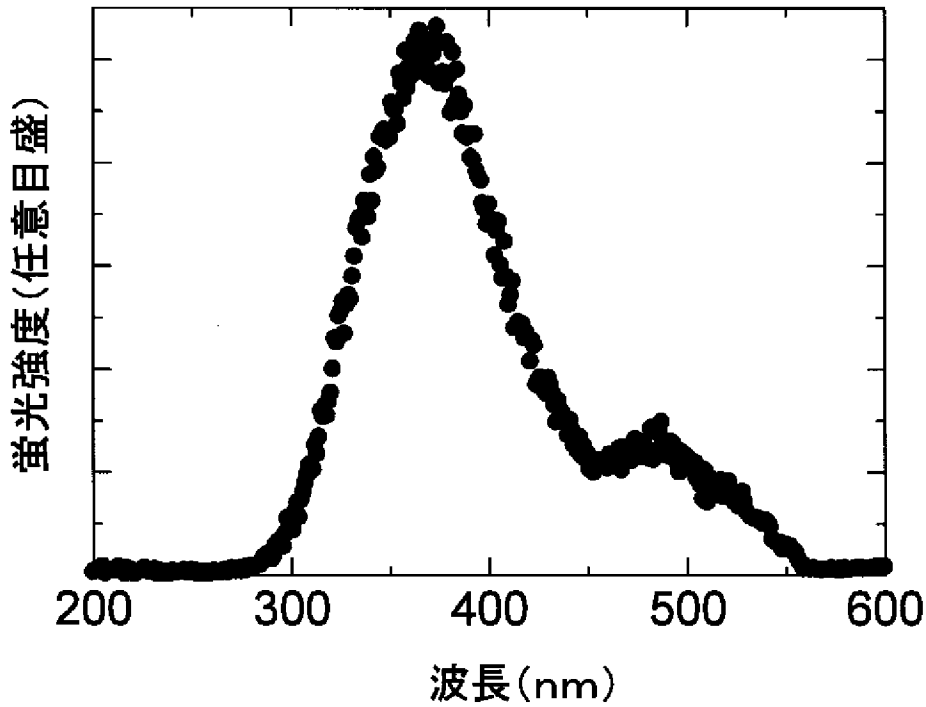
[図6]



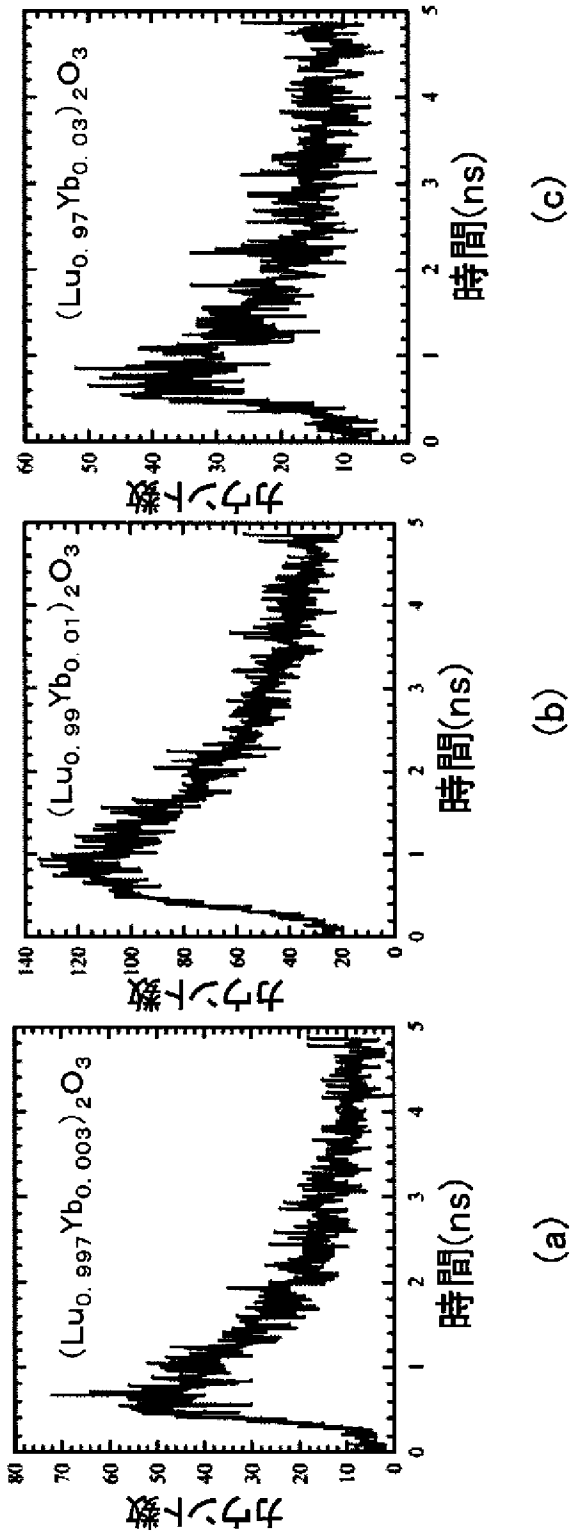
[図7]


吸収係数(cm^{-1})
140
120
100
80
60
40
20
0
200
300
400
500
600
700
800
900
波長(nm)
(イ) $(Lu_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$
(ロ) $(Lu_{0.97}Yb_{0.03})_2O_3$
(ニ) Lu_2O_3
(ハ) $(Lu_{0.99}Yb_{0.01})_2O_3$
(イ)
(ロ)～(ニ)

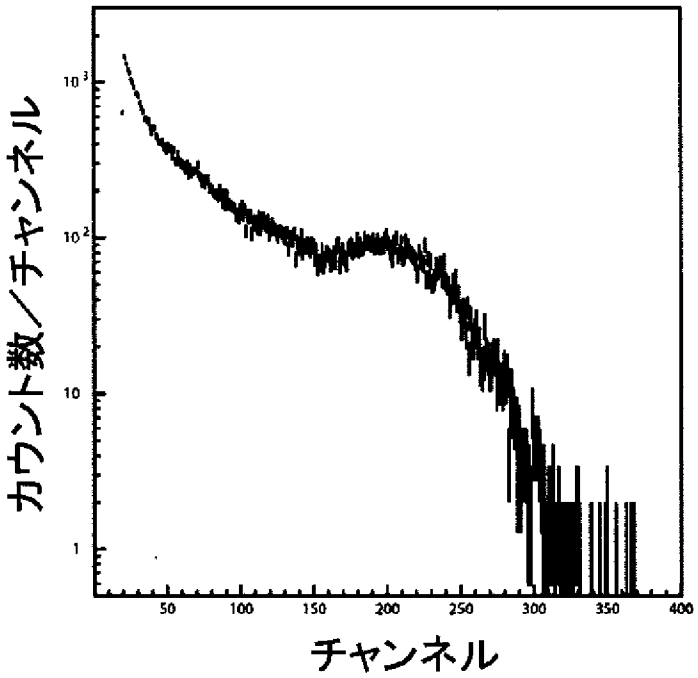
[図8]


蛍光強度(任意目盛)
200
300
400
500
600
波長(nm)

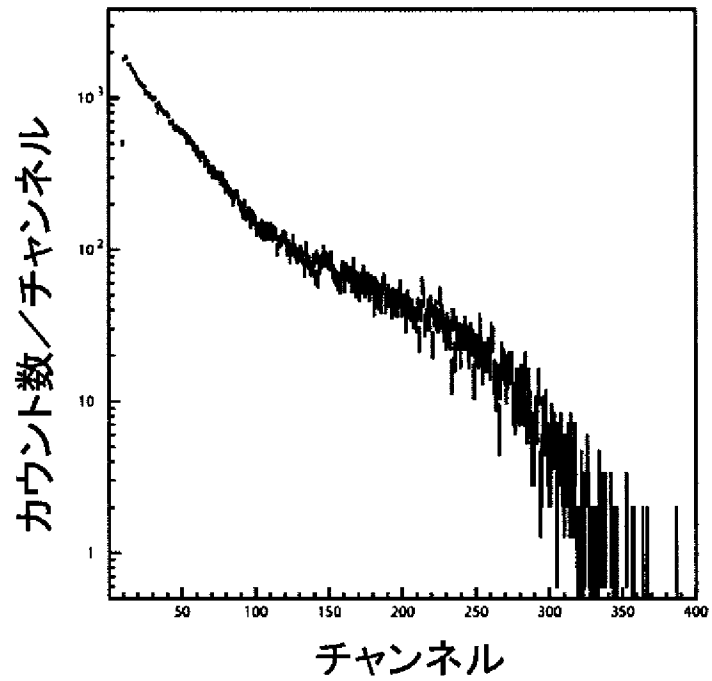
[図9]


(Lu0.997Yb0.003)2O3
(Lu0.99Yb0.01)2O3
(Lu0.97Yb0.03)2O3
カウント数
時間(ns)
(a)
(b)
(c)

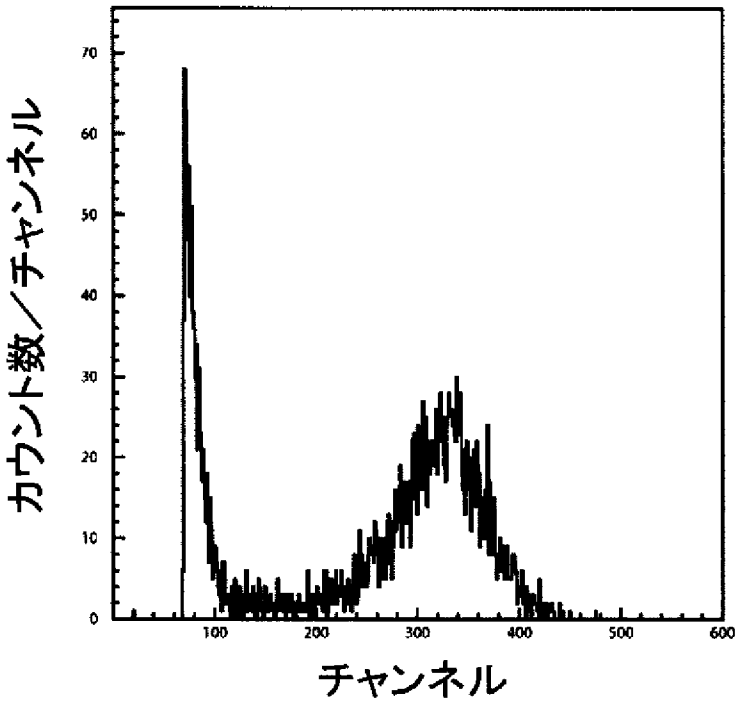
[図10]



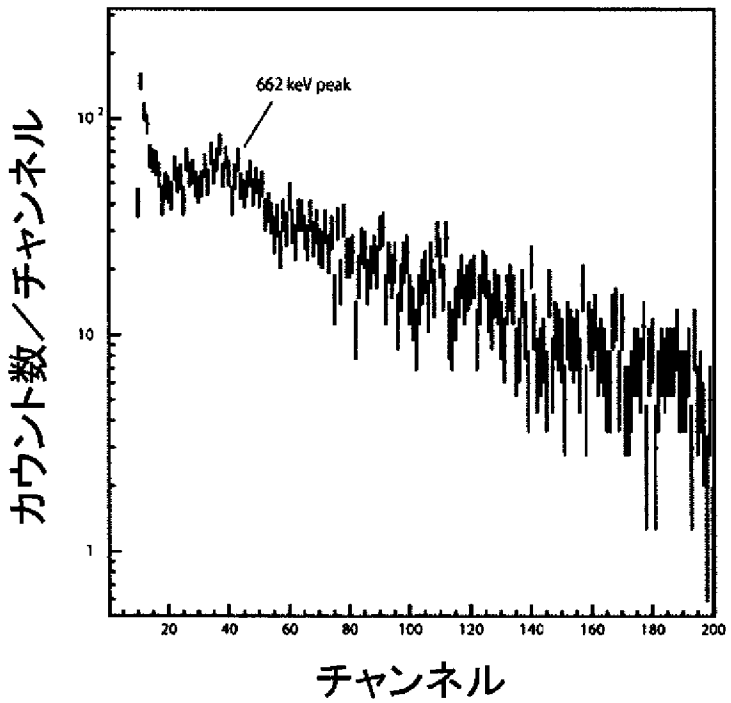
[図11]



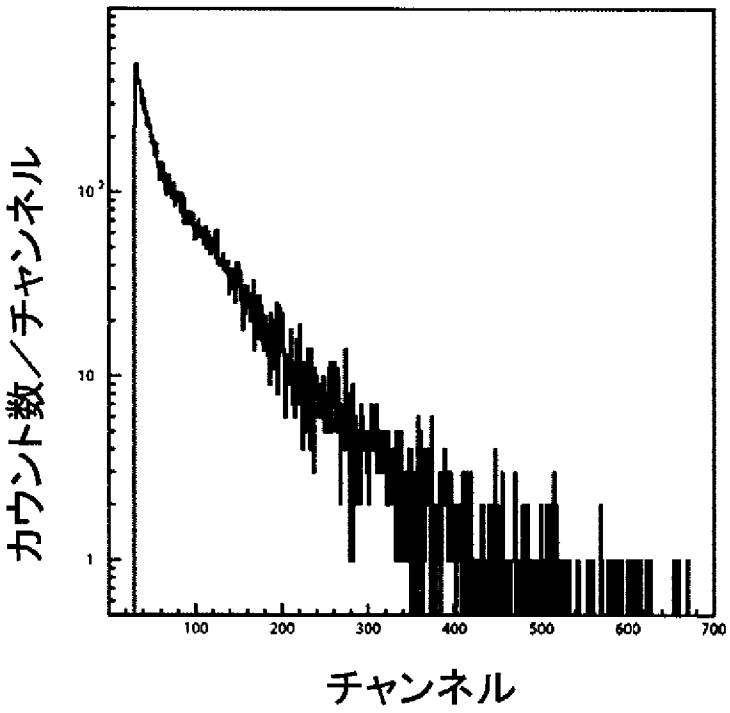
[図12]


カウント数／チャンネル
チャンネル
0
10
20
30
40
50
60
70
100
200
300
400
500
600

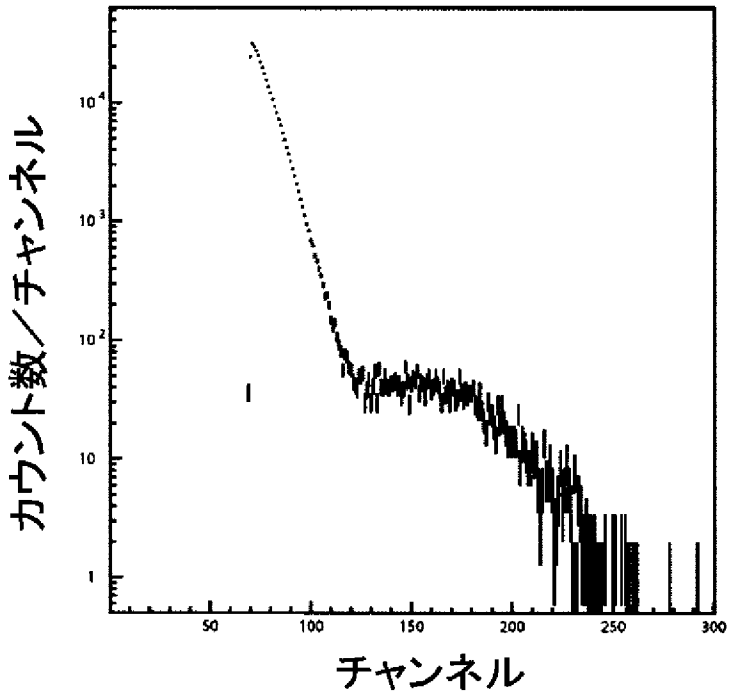
[図13]


662 keV peak
カウント数／チャンネル
チャンネル
1
10
10^2
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

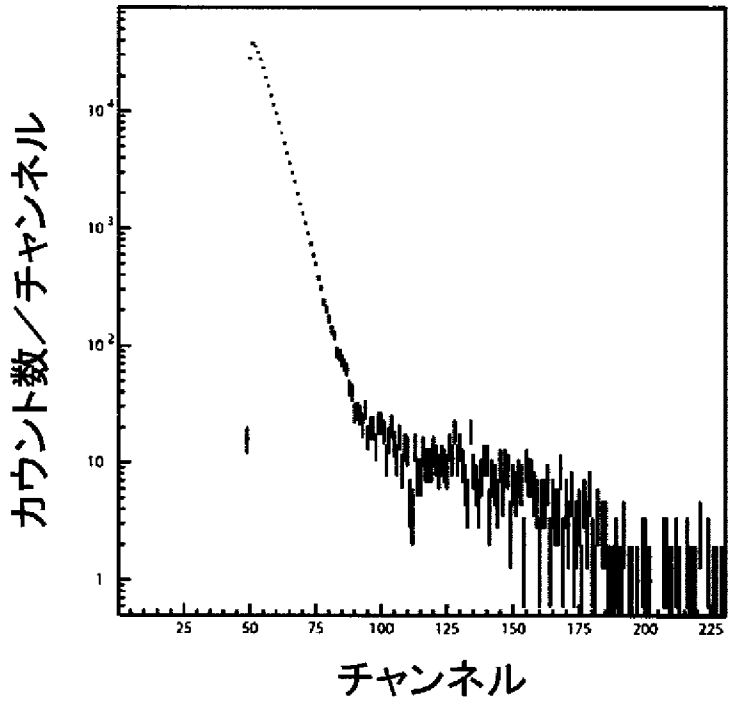
[図14]



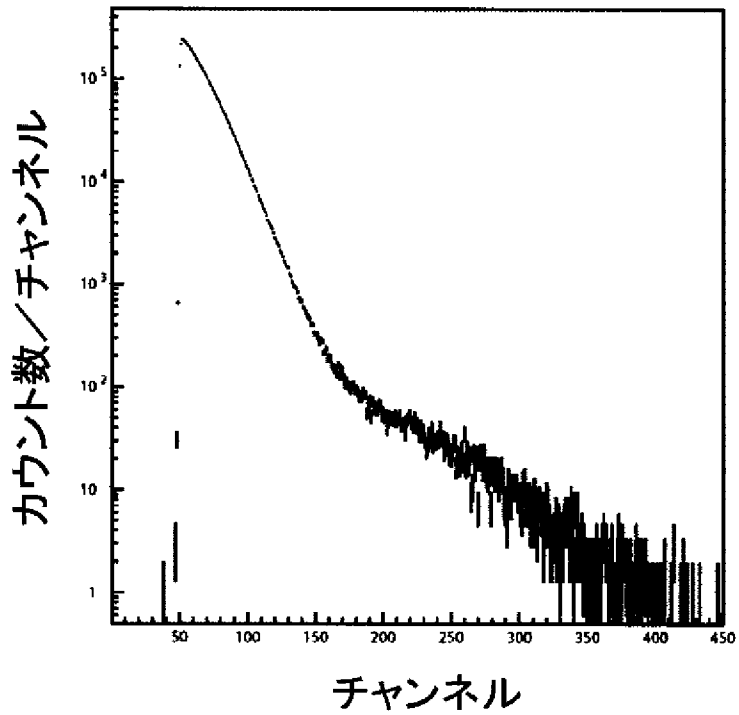
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/080076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/00(2006.01)i, *C09K11/78*(2006.01)i, *G01T1/20*(2006.01)i, *G01T1/202*(2006.01)i, *G01T1/161*(2006.01)n

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)
C09K11/00, C09K11/78, G01T1/20, G01T1/202, G01T1/161

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 64-038491 A (General Electric Co.), 08 February 1989 (08.02.1989), claims; page 10, upper left column & US 4466929 A & EP 97296 A1 & DE 3368773 D	1,2,5-7,12 3,4,8-11, 13-14 15
X Y A	JP 59-030883 A (General Electric Co.), 18 February 1984 (18.02.1984), claims; page 13, upper right column & US 4421671 A & EP 97295 A1 & DE 3369004 D	1,2,5-7,12 3,4,8-11, 13-14 15
X Y A	JP 59-030882 A (General Electric Co.), 18 February 1984 (18.02.1984), claims; page 12, lower left column & US 4747973 A & EP 97296 A1 & DE 3368773 D	1,2,5-7,12 3,4,8-11, 13-14 15

☒ 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
11 January, 2012 (11.01.12)	24 January, 2012 (24.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/080076

C (Continuation). 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 (27.06.2000), claim 1; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2003-277191 A (Japan Science and Technology Corp.), 02 October 2003 (02.10.2003), claims 1, 3; examples; tables 1 to 3 & US 2005/0161638 A1 & EP 1489205 A1 & WO 2003/080903 A1	1-15
Y	JP 2010-122166 A (Tohoku University), 03 June 2010 (03.06.2010), claims 1, 4, 5; paragraphs [0010] to [0015]; fig. 1 (Family: none)	3,8-11
Y	JP 2010-169673 A (Tohoku University), 05 August 2010 (05.08.2010), claims 1, 7; paragraphs [0003], [0052]; fig. 5 (Family: none)	3,4
Y	JP 6-206769 A (Siemens AG.), 26 July 1994 (26.07.1994), claim 1; examples & US 5296163 A & DE 4224931 A1	13,14
A	JP 2005-095514 A (Hitachi Medical Corp.), 14 April 2005 (14.04.2005), claim 1; examples (Family: none)	13,14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０８００７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/00(2006.01)i, C09K11/78(2006.01)i, G01T1/20(2006.01)i, G01T1/202(2006.01)i, G01T1/161(2006.01)n

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.　C09K11/00, C09K11/78, G01T1/20, G01T1/202, G01T1/161

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

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	JP 64-038491 A (ゼネラル・エレクトリツク・カンパニイ)	1,2,5-7,12
Y	1989.02.08, 特許請求の範囲, 第10頁左上欄	3,4,8-11,
	& US 4466929 A & EP 97296 A1& DE 3368773 D	13-14
A		15
X	JP 59-030883 A (ゼネラル・エレクトリツク・カンパニイ)	1,2,5-7,12
Y	1984.02.18, 特許請求の範囲, 第13頁右上欄	3,4,8-11,
	& US 4421671 A & EP 97295 A1 & DE 3369004 D	13-14
A		15

☑　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 １１．０１．２０１２	国際調査報告の発送日 ２４．０１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 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	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　３４９３ 鈴木　雅雄 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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	関連する請求項の番号
X Y A	JP 59-030882 A (ゼネラル・エレクトリツク・カンパニイ) 1984.02.18, 特許請求の範囲, 第12頁左下欄 & US 4747973 A & EP 97296 A1 & DE 3368773 D	1,2,5-7,12 3,4,8-11, 13-14 15
A	JP 2000-178547 A (日立金属株式会社) 2000.06.27, 請求項1, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-277191 A (科学技術振興事業団) 2003.10.02, 請求項1, 請求項3, 実施例, 表1-3 & US 2005/0161638 A1 & EP 1489205 A1 & WO 2003/080903 A1	1-15
Y	JP 2010-122166 A (国立大学法人東北大学) 2010.06.03, 請求項1, 請求項4, 請求項5, 段落【0010】－【0015】, 図1 (ファミリーなし)	3,8-11
Y	JP 2010-169673 A (国立大学法人東北大学) 2010.08.05, 請求項1, 請求項7, 段落【0003】, 【0052】, 図５ (ファミリーなし)	3,4
Y	JP 6-206769 A (シーメンス　アクチエンゲゼルシャフト) 1994.07.26, 請求項1, 実施例 & US 5296163 A & DE 4224931 A1	13,14
A	JP 2005-095514 A (株式会社日立メディコ) 2005.04.14, 請求項1, 実施例 (ファミリーなし)	13,14