

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-136667

(P2012-136667A)

(43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
<b>C09K</b>	<b>11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	11/00	E	2G088		
<b>G01T</b>	<b>1/20</b>	<b>(2006.01)</b>	G01T	1/20	B	4H001		
<b>G01T</b>	<b>1/202</b>	<b>(2006.01)</b>	G01T	1/202				
<b>C09K</b>	<b>11/78</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	11/78	CPB			
<b>G01T</b>	<b>1/161</b>	<b>(2006.01)</b>	G01T	1/161	A			

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2010-291327 (P2010-291327)  
 (22) 出願日 平成22年12月27日 (2010.12.27)

(71) 出願人 504157024  
 国立大学法人東北大学  
 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号  
 (71) 出願人 390036722  
 神島化学工業株式会社  
 大阪府大阪市西区阿波座1丁目3番15号  
 (74) 代理人 100082876  
 弁理士 平山 一幸  
 (74) 代理人 100109807  
 弁理士 篠田 哲也  
 (72) 発明者 吉川 彰  
 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

最終頁に続く

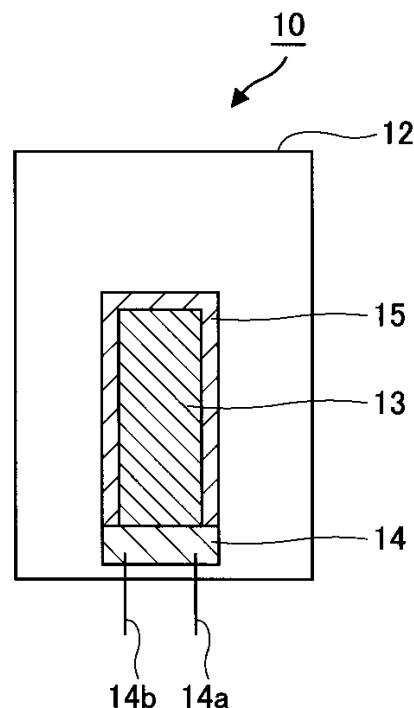
(54) 【発明の名称】 シンチレータ用発光材料、それを用いたシンチレータ及びそれを用いた放射線検出器並びに放射線検査装置

(57) 【要約】

【課題】 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。

【解決手段】 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、 $0 < x < 0.1$ ) で表されるシンチレータ用発光材料を提供する。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。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【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。

10

## 【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。

20

## 【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。

30

## 【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。

40

## 【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、 $5\mu m$ 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。

50

## 【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。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、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に関する。 10

## 【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 511 keV のエネルギーを有する 2 つの逆方向に向いた線が生じる。この線は、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。 20

## 【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、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がっている。 30

## 【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 10 ns であった (非特許文献 2 参照)。 40

## 【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、応答速度の速く、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 50

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10 nsであるので、例えば1 ns以下の高速応答が得られていない。1 nsは $10^{-9}$ 秒である。

【0009】

特許文献1では、シンチレータとして1 ns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】

10

【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 Zr<sup>4+</sup> co-doping of YAP: Ce scintillator", Nuclear Instrument and Methods in Physics Research Section A, 486, pp.250-253, 2002

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従来のシンチレータでは、Lu等の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、1 ns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。1 ns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～5 ns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。

30

【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。

40

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300～600 nm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300～530 nm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<sup>3+</sup>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。

50

## 【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、5 ns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、アパランシェフォトダイオード、ガイガーモードアパ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。

10

## 【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、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 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。

20

## 【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～5 ns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。

30

## 【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本発明の第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。

40

【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。

50

【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 $x = 0.03$ である。

【図10】実施例1のシンチレータ $(Lu_xO_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$ 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 $0.66 MeV$ の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 $(Lu_xO_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$ 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 $1.8 MeV$ の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 $(Lu_xO_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$ 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 $5.5 MeV$ の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 $(Lu_xO_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$ 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 $0.66 MeV$ の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 $(Lu_xO_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$ 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 $1.8 MeV$ の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 $(Lu_xO_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$ 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 $5.5 MeV$ の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 $(Lu_xO_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$ 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 $5.5 MeV$ の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 $(Lu_xO_{0.997}Yb_{0.003})_2O_3$ 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 $1.8 MeV$ の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。

【発明を実施するための形態】

【0023】

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。

【0024】

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 $300 \sim 600 nm$ 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(イットリウム)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(線、線、中性子線等)及び光子(線、X線等)を示す。

【0025】

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。

10

20

30

40

50

## 【0026】

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。

## 【0027】

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 $1\text{ ns}$ より短時間であるという特徴がある。

## 【0028】

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、 $Yb$ 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。

## 【0029】

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 $100 \sim 300\text{ ns}$ であり、室温では $1 \sim 5\text{ ns}$ 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 $10 \sim 80\text{ ns}$ と比較すると約1桁速くなる。

## 【0030】

$Yb^{3+}$ 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。

## 【0031】

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

## 【0032】

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、 $5\text{ ns}$ 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。

## 【0033】

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。

10

20

30

40

【表 1】

遷移の種類	本発明	比較例
	Yb <sup>3+</sup> によるCTS	Ce <sup>3+</sup> 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%

10

## 【0034】

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。

20

## 【0035】

(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トルビウム( $Yb_2O_3$ )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。

## 【0036】

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、 $5\mu m$ 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 $20\mu m$ 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。

30

## 【0037】

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が好ましくない。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。

40

## 【0038】

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 $\mu m$ 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、 $5\mu m$ 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、高密度な成形体を得られないので好

50

ましくない。

【0039】

(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。

10

【0040】

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。

【0041】

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。

20

【0042】

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。

【0043】

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。

30

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。

【0044】

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。

40

【0045】

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。

【0046】

(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。

50

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内に收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。

#### 【0047】

受光素子14は、 $(R_1 - x Y b_x)_2 O_3$  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。 $(R_1 - x Y b_x)_2 O_3$  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。

10

#### 【0048】

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。

20

#### 【0049】

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。

#### 【0050】

次に、放射線検出器10の動作について説明する。

30

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。

#### 【0051】

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。

40

#### 【0052】

(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

50

続用端子 14 a 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 14 b 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。

#### 【0053】

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。

10

#### 【0054】

(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 20 a 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 CCD 32 で受光し、CCD 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。

20

#### 【0055】

放射線検査装置 20, 20 a 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, 20 a 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、3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, 20 a は、これらの組み合わせから構成されてもよい。

30

#### 【0056】

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、100 cm 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、10 cm 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。

40

#### 【0057】

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】

#### 【0058】

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。

50

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  $0.5 \text{ M}$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 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  $3 \text{ M}$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) の炭酸水素アンモニウム溶液 2 リットルを毎分  $5 \text{ mL}$  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  $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均一次粒子径が  $0.13 \mu\text{m}$  の酸化ルテチウム原料粉末を作製した。

#### 【0059】

酸化ルテチウム原料粉末 100.0 g 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  $2.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）0.297 g 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 2 g、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 0.5 g 添加した。この混合物にエタノール 35 g 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。 $\text{Yb}_x$  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 0.99 g とした。

#### 【0060】

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、 $(\text{Lu}_{0.997} \text{Yb}_{0.003})_2 \text{O}_3$  であった。

#### 【0061】

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  $10^{-2} \text{ Pa}$  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。

#### 【0062】

図 6 は、実施例 1 の  $(\text{Lu}_{x0.99} \text{Yb}_{0.01})_2 \text{O}_3$  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  $(\text{Lu}_{x0.99} \text{Yb}_{0.01})_2 \text{O}_3$  からなるシンチレータ結晶の下部の様子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。

#### 【0063】

図 7 は、 $(\text{Lu}_{1-x} \text{Yb}_x)_2 \text{O}_3$  ( $x = 0.003, 0.01, 0.03$ ) 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  $\text{Lu}_2 \text{O}_3$  のデータも示している。図 7 から明らかなように、 $\text{Yb}^{3+}$  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  $300 \sim 530 \text{ nm}$  付近には、吸収が無いことが分かる。

#### 【0064】

図 8 は、 $(\text{Lu}_{1-x} \text{Yb}_x)_2 \text{O}_3$  ( $x = 0.01$ ) 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、 $\text{Yb}^{3+}$  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、 $370 \text{ nm}$  付近及び  $480 \text{ nm}$  付近に有していることが分かる。

10

20

30

40

50

## 【0065】

図9は、 $(Lu_{1-x}Yb_x)_2O_3$ の蛍光減衰時間を、ラジオルミネ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 $x = 0.03$ 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、 $0.8\text{ ns}$ 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】

## 【0066】

(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としては、フッ素樹脂製のテープを使用した。受光素子14としては、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】

## 【0067】

(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、 $^{137}\text{Cs}$ 線源からの $0.66\text{ MeV}$ のエネルギーを有している線、 $^90\text{Sr}$ 線源からの $1.8\text{ MeV}$ のエネルギーを有している線、 $^{241}\text{Am}$ 線源からの $5.5\text{ MeV}$ のエネルギーを有している線を使用した。

## 【0068】

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、 $^{137}\text{Cs}$ 線源からの $0.66\text{ MeV}$ の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、 $^{137}\text{Cs}$ 線源からの $0.66\text{ MeV}$ の線を感度良く検出できた。

## 【0069】

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、 $^90\text{Sr}$ 線源からの $1.8\text{ MeV}$ の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、 $^90\text{Sr}$ 線源からの $1.8\text{ MeV}$ の線を感度良く検出できた。

## 【0070】

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、 $^{241}\text{Am}$ 線源からの $5.5\text{ MeV}$ の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、 $^{241}\text{Am}$ 線源からの $5.5\text{ MeV}$ の線を感度良く検出できた。

## 【0071】

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

10

20

30

40

50

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、 $^{137}\text{Cs}$ 線源からの0.66 MeVの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、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、 $^{137}\text{Cs}$ 線源からの0.66 MeVの線を感度良く検出できた。

【0072】

図14は、実施例1のシンチレータ13 ( $\text{Lu}_{0.997}\text{Yb}_{0.003}$ ) $_2\text{O}_3$ 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、 $^{90}\text{Sr}$ 線源からの1.8 MeVの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、 $^{90}\text{Sr}$ 線源からの1.8 MeVの線を感度良く検出できた。

10

【0073】

図15は、実施例1のシンチレータ13 ( $\text{Lu}_{0.997}\text{Yb}_{0.003}$ ) $_2\text{O}_3$ 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、 $^{241}\text{Am}$ 線源からの5.5 MeVの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、 $^{241}\text{Am}$ 線源からの5.5 MeVの線を感度良く検出できた。

【0074】

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。

20

図16は、実施例1のシンチレータ13 ( $\text{Lu}_{0.997}\text{Yb}_{0.003}$ ) $_2\text{O}_3$ 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、 $^{241}\text{Am}$ 線源からの5.5 MeVの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、 $^{241}\text{Am}$ 線源からの5.5 MeVの線を感度良く検出できた。

【0075】

図17は、実施例1のシンチレータ13 ( $\text{Lu}_{0.997}\text{Yb}_{0.003}$ ) $_2\text{O}_3$ 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、 $^{90}\text{Sr}$ 線源からの1.8 MeVの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、 $^{90}\text{Sr}$ 線源からの1.8 MeVの線を感度良く検出できた。

30

【0076】

実施例1のシンチレータ13 ( $\text{Lu}_{0.997}\text{Yb}_{0.003}$ ) $_2\text{O}_3$ 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 ( $\text{Lu}_{0.997}\text{Yb}_{0.003}$ ) $_2\text{O}_3$ では、受光ピーク波長は360~370 nmであり、発光量は1500光子/MeVであり、蛍光寿命は1 ns程度であった。

40

【実施例4】

【0077】

実施例4として、配合比を( $\text{Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.007}\text{Yb}_{0.003}$ ) $_2\text{O}_3$ 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2.7 m<sup>2</sup>/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3.5 m<sup>2</sup>/g)とを( $\text{Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.007}\text{Yb}_{0.003}$ ) $_2\text{O}_3$ 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( $\text{Lu}_{0.99}\text{Sc}_{0.0$

50

$(Lu_{0.99}Yb_{0.003})_2O_3$  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。

【0078】

実施例 4 のシンチレータ 13 では、受光ピーク波長は 360 ~ 370 nm であり、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 1.5 ns 程度であった。

【実施例 5】

【0079】

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  $4.5 m^2/g$ ）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  $2.7 m^2/g$ ）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。

【0080】

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

【実施例 6】

【0081】

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  $2.7 m^2/g$ ）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  $4.3 m^2/g$ ）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。

【0082】

実施例 6 のシンチレータ 13 では、受光ピーク波長は 360 ~ 370 nm であり、発光量は 1500 光子 / MeV、蛍光寿命は 1.5 ns 程度であった。

【実施例 7】

【0083】

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  $3.8 m^2/g$ ）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  $2.7 m^2/g$ ）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。

【0084】

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】

【0085】

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。

【0086】

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】

【0087】

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。

【0088】

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】

【0089】

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 $(Lu_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_2O_3$

$_{2}O_{3}$ 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 $(Lu_{0.99}Sc_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_{2}O_{3}$ 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。

【0090】

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】

【0091】

実施例11として、配合比を $(Lu_{0.99}Y_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003})_{2}O_{3}$ 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 $(Lu_{0.99}Y_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003})_{2}O_{3}$ 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 $(Lu_{0.99}Y_{0.004}Gd_{0.003}Yb_{0.003})_{2}O_{3}$ 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。

【0092】

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】

【0093】

実施例12として、配合比を $(Lu_{0.99}Y_{0.005}La_{0.02}Yb_{0.003})_{2}O_{3}$ 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 $(Lu_{0.99}Y_{0.005}La_{0.02}Yb_{0.003})_{2}O_{3}$ 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 $(Lu_{0.99}Y_{0.005}La_{0.02}Yb_{0.003})_{2}O_{3}$ 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。

【0094】

実施例12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1ns程度であった。

【実施例13】

【0095】

実施例13として、配合比を $(Lu_{0.99}Gd_{0.005}La_{0.002}Yb_{0.003})_{2}O_{3}$ 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

10

20

30

40

50

業（株）製、純度99.99%、BET比表面積値4.3m<sup>2</sup>/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<sup>2</sup>/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<sup>2</sup>/g)とを(Lu<sub>0.99</sub>Gd<sub>0.005</sub>La<sub>0.002</sub>Yb<sub>0.003</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>0.99</sub>Gd<sub>0.005</sub>La<sub>0.002</sub>Yb<sub>0.003</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

10

## 【0096】

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。

## 【0097】

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 <sub>0.997</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1500	1	PMT,PD, APD, ガイガーモードAPD, IIT, CCD
実施例4	(Lu <sub>0.99</sub> Sc <sub>0.007</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1800	1.5	
実施例5	(Lu <sub>0.99</sub> Y <sub>0.007</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1400	1	
実施例6	(Lu <sub>0.99</sub> Gd <sub>0.007</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1500	1.5	
実施例7	(Lu <sub>0.99</sub> La <sub>0.007</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1000	1.5	
実施例8	(Lu <sub>0.99</sub> Sc <sub>0.003</sub> Y <sub>0.004</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1700	1.5	
実施例9	(Lu <sub>0.99</sub> Sc <sub>0.003</sub> Gd <sub>0.004</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1600	1.5	
実施例10	(Lu <sub>0.99</sub> Sc <sub>0.005</sub> La <sub>0.002</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1400	1.7	
実施例11	(Lu <sub>0.99</sub> Y <sub>0.004</sub> Gd <sub>0.003</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1500	1	
実施例12	(Lu <sub>0.99</sub> Y <sub>0.005</sub> La <sub>0.002</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1400	1	
実施例13	(Lu <sub>0.99</sub> Gd <sub>0.005</sub> La <sub>0.002</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	1500	1	

20

30

## 【実施例14】

## 【0098】

実施例14として、配合比を(Gd<sub>0.997</sub>Yb<sub>0.003</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>0.997</sub>Yb<sub>0.003</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比となるようにGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の氧化物粉末を混合したものをを用いた。つまり、純度99.99%の氧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<sub>2</sub>(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。

40

## 【0099】

(Gd<sub>0.997</sub>Yb<sub>0.003</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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

50

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 ~ 370 nm であり、発光量は 1600 光子 / MeV、蛍光寿命は 1 ns 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 ~ 370 nm 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】

【0100】

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 ~ 370 nm であり、発光量は 1800 光子 / MeV、蛍光寿命は 1.5 ns 程度であった。

【実施例 16】

【0101】

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 ~ 370 nm であり、発光量は 1600 光子 / MeV、蛍光寿命は 1 ns 程度であった。

【実施例 17】

【0102】

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 ~ 370 nm であり、発光量は 1200 光子 / MeV、蛍光寿命は 1 ns 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 X 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】

【0103】

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 ~ 370 nm であり、発光量は 200 光子 / MeV、蛍光寿命は 1 ns 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 ~ 370 nm 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】

【0104】

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 ~ 370 nm であり、発光量は 400 光子 / MeV、蛍光寿命は 1.5 ns 程度であった。

【実施例 20】

【0105】

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 ~ 370 nm であり、発光量は 300 光子 / MeV、蛍光寿命は 1 ns 程度であった。

【実施例 21】

【0106】

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 ~ 370 nm であり、発光量は 300 光子 / MeV、蛍光寿命は 1 ns 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	$(La_{0.947}Gd_{0.05}Yb_{0.003})_2O_3$	360-370	300	1	

【実施例 22】

【0107】

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 Si 5 ppm の酸化スカンジウムを塩酸に溶解させ、濃度 0.25 M

( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) の塩化スカンジウム水溶液を調製した。この溶液 500 ml 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 0.5 M ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) の炭酸水素アンモニウム溶液を 5 ml / min の速さで pH 8.0 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 0.35  $\mu\text{m}$  の酸化スカンジウム原料粉末を作製した。

#### 【0108】

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 2.7  $\text{m}^2 / \text{g}$ ) とを、( $\text{Sc}_{0.997}\text{Yb}_{0.003}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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り、実施例 22 の ( $\text{Sc}_{0.997}\text{Yb}_{0.003}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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。

10

#### 【0109】

実施例 22 のシンチレータ 13 では、受光ピーク波長は 360 ~ 370 nm であり、発光量は 2000 光子 / MeV、蛍光寿命は 2 ns 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 ~ 370 nm 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 2 ns であった。

20

#### 【実施例 23】

#### 【0110】

実施例 23 として、配合比を ( $\text{Sc}_{0.99}\text{Y}_{0.007}\text{Yb}_{0.003}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 4.5  $\text{m}^2 / \text{g}$ ) 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 2.7  $\text{m}^2 / \text{g}$ ) とを、( $\text{Sc}_{0.99}\text{Y}_{0.007}\text{Yb}_{0.003}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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り、実施例 23 の ( $\text{Sc}_{0.99}\text{Y}_{0.007}\text{Yb}_{0.003}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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。

30

#### 【0111】

実施例 23 のシンチレータ 13 では、受光ピーク波長は 360 ~ 370 nm であり、発光量は 1800 光子 / MeV、蛍光寿命は 1.8 ns 程度であった。

#### 【実施例 24】

#### 【0112】

実施例 24 として、配合比を ( $\text{Sc}_{0.99}\text{Gd}_{0.007}\text{Yb}_{0.003}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 4.5  $\text{m}^2 / \text{g}$ ) 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 2.7  $\text{m}^2 / \text{g}$ ) とを、( $\text{Sc}_{0.99}\text{Gd}_{0.007}\text{Yb}_{0.003}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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り、実施例 24 の ( $\text{Sc}_{0.99}\text{Gd}_{0.007}\text{Yb}_{0.003}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

40

50

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。

【0113】

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

【実施例 25】

【0114】

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  $4.5 m^2/g$ ）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  $2.7 m^2/g$ ）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。

10

【0115】

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

20

【0116】

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 X 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	

30

【実施例 26】

【0117】

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] に記載されたように、特開平 11-157933 号公報の手法に基づき、平均一次粒子径  $0.3 \mu m$ 、純度 99.9% 以上、Si 3 wt ppm の酸化イットリウム原料粉末を作製した。

40

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。

【0118】

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  $2.7 m^2/g$ ）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

50

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。

【0119】

実施例 26 のシンチレータ 13 では、受光ピーク波長は  $360 \sim 370$  nm であり、発光量は  $200$  光子 / MeV、蛍光寿命は  $1$  ns 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  $360 \sim 370$  nm 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  $1$  ns であった。

10

【実施例 27】

【0120】

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  $3.5$   $m^2/g$ ）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  $2.7$   $m^2/g$ ）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。

20

【0121】

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

【実施例 28】

【0122】

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  $4.3$   $m^2/g$ ）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  $2.7$   $m^2/g$ ）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。

30

40

【0123】

実施例 28 のシンチレータ 13 では、受光ピーク波長は  $360 \sim 370$  nm であり、発光量は  $300$  光子 / MeV、蛍光寿命は  $1.5$  ns 程度であった。

【実施例 29】

【0124】

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  $3.8$   $m^2/g$ ）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  $2.7$   $m^2/g$ ）

50

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。

【0125】

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】

【0126】

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。

【0127】

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】

【0128】

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。

【0129】

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】

【0130】

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

10

20

30

40

50

学工業（株）製、純度99.99%、BET比表面積値3.5 m<sup>2</sup>/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3.8 m<sup>2</sup>/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2.7 m<sup>2</sup>/g)とを、(Y<sub>0.99</sub>Gd<sub>0.005</sub>La<sub>0.002</sub>Yb<sub>0.003</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>0.99</sub>Gd<sub>0.005</sub>La<sub>0.002</sub>Yb<sub>0.003</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。

10

## 【0131】

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

## 【0132】

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 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 <sub>0.997</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	200	1	PMT, PD, APD, ガイガーモードAPD, IIT, CCD
実施例27	(Y <sub>0.99</sub> Sc <sub>0.007</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	250	2	
実施例28	(Y <sub>0.99</sub> Gd <sub>0.007</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	300	1.5	
実施例29	(Y <sub>0.995</sub> La <sub>0.002</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	250	1.5	
実施例30	(Y <sub>0.99</sub> Sc <sub>0.004</sub> Gd <sub>0.003</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	500	1.5	
実施例31	(Y <sub>0.99</sub> Sc <sub>0.005</sub> La <sub>0.002</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	600	1.5	
実施例32	(Y <sub>0.99</sub> Gd <sub>0.005</sub> La <sub>0.002</sub> Yb <sub>0.003</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-370	500	1	

20

30

## 【0133】

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。

## 【符号の説明】

## 【0134】

- 1 : マイクロ引下げ装置
- 2 : 融液
- 3 : 坩堝
- 3 a : 細孔
- 4 : 種結晶保持部
- 4 a : 種結晶
- 5 : 移動機構部
- 5 a : 引下げ軸
- 5 b : 移動機構
- 5 c : 移動機構制御部
- 6 : 誘導加熱部
- 6 a : 誘導加熱コイル
- 7 : 炉材

40

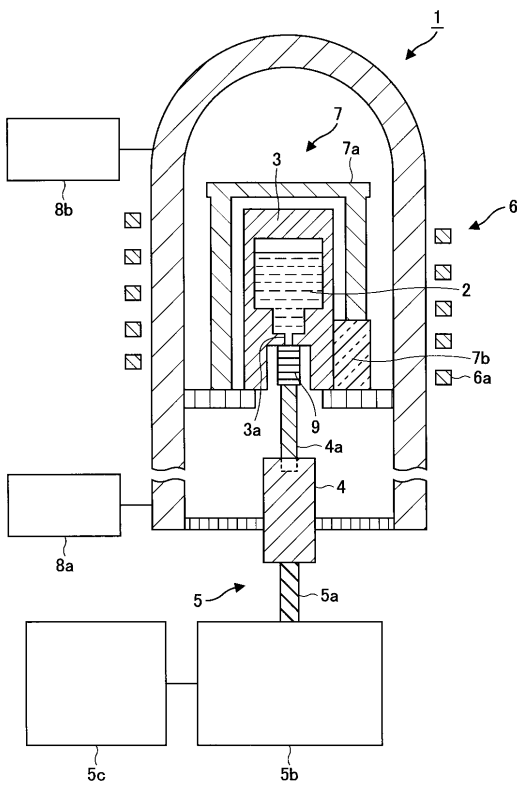
50

- 7 a : 断熱材
- 7 b : アフターヒーター
- 8 : 結晶合成チャンバ
- 8 a : 真空排気部
- 8 b : 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
- 14 a : 電源接続用端子
- 14 b : 出力端子
- 15 : 反射材
- 17 : 読み出し回路
- 20, 20 a : 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 интенシファイア ( I I T )
- 32 : C C D
- 33 : 読み出し回路
- 34 : 高圧電源

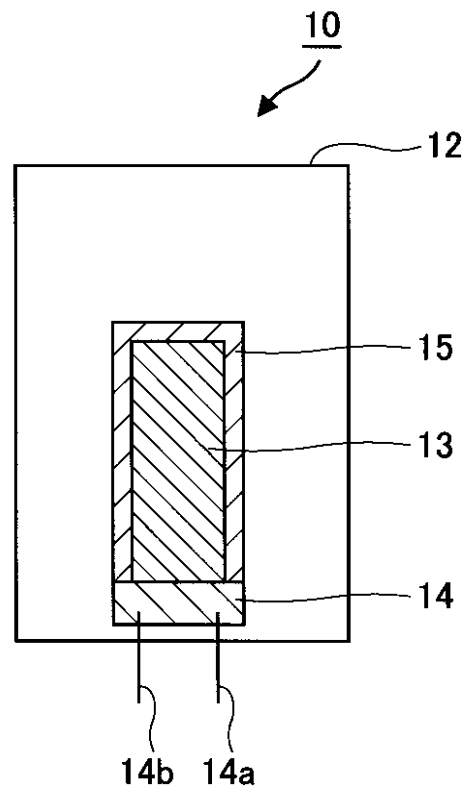
10

20

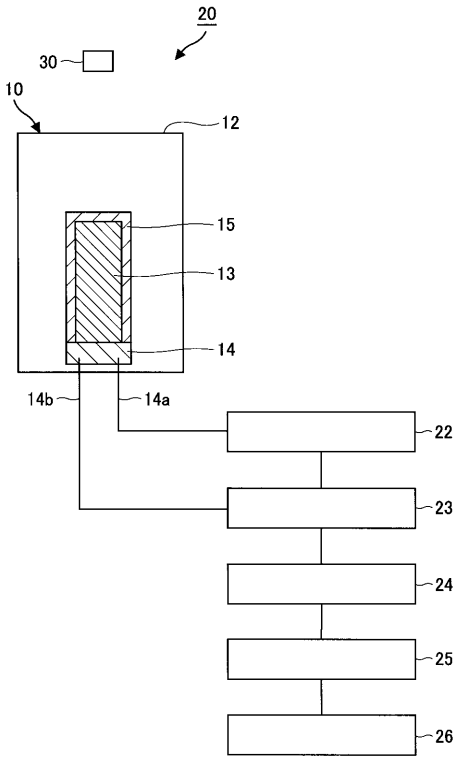
【 図 2 】



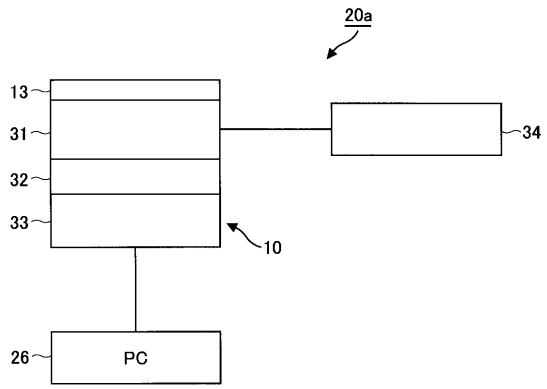
【 図 3 】



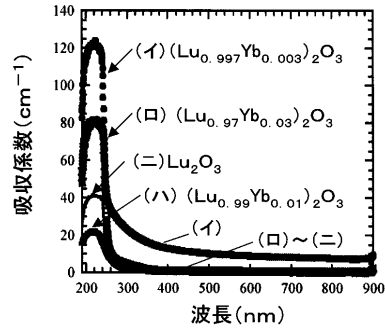
【 図 4 】



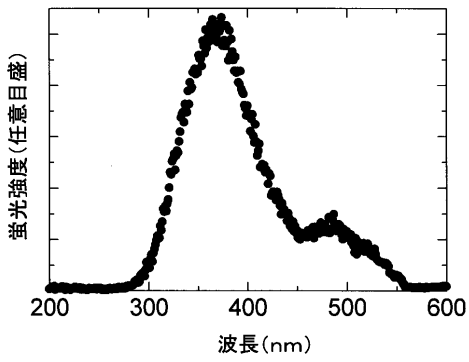
【 図 5 】



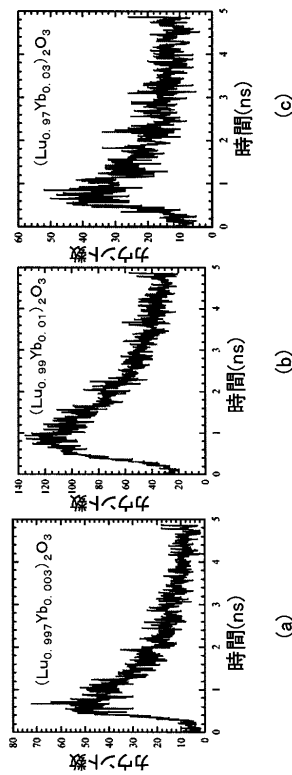
【 図 7 】



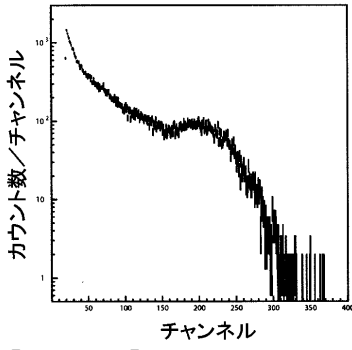
【 図 8 】



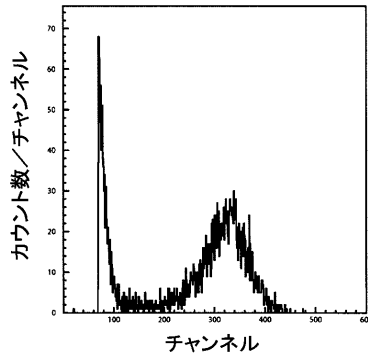
【 図 9 】



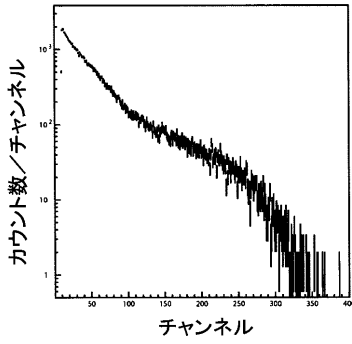
【 図 1 0 】



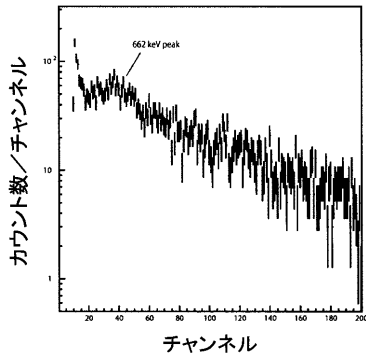
【 図 1 2 】



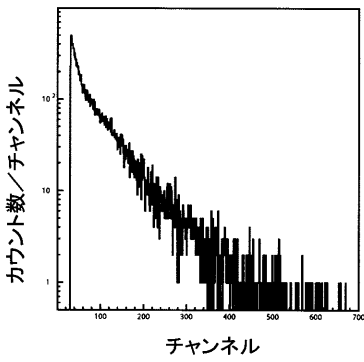
【 図 1 1 】



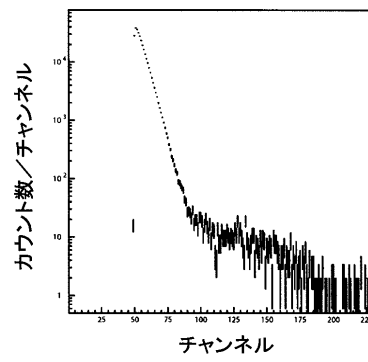
【 図 1 3 】



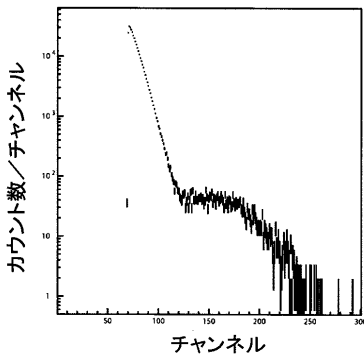
【 図 1 4 】



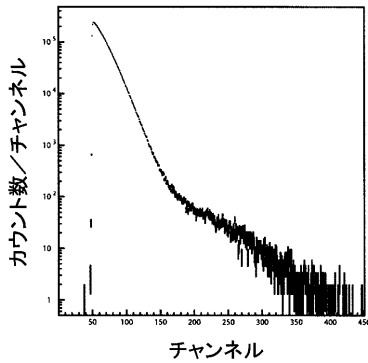
【 図 1 6 】



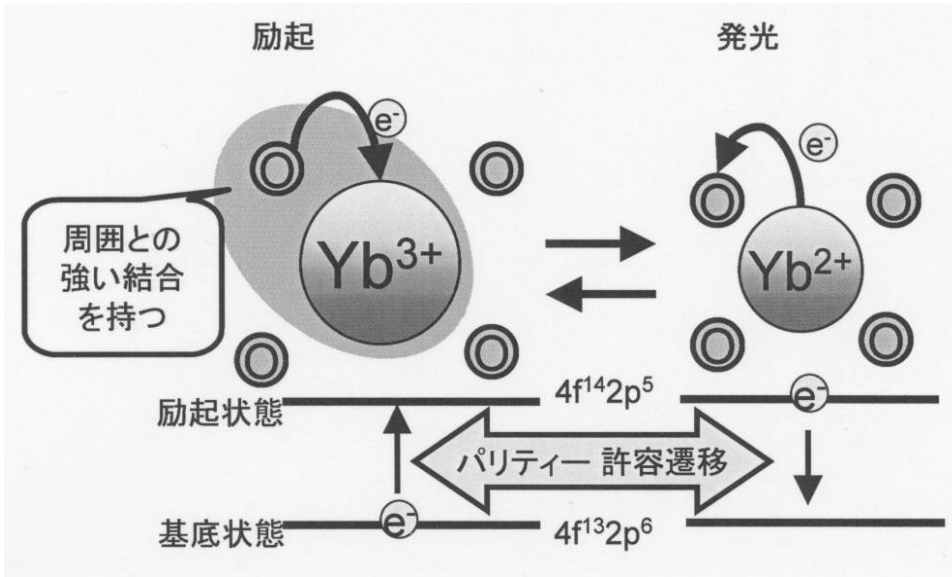
【 図 1 5 】



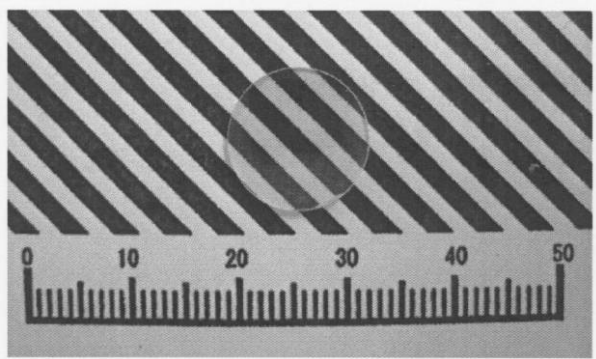
【 図 1 7 】



【 図 1 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 柳田 健之

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

(72)発明者 藤本 裕

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

(72)発明者 八木 秀喜

大阪府大阪市西区阿波座1丁目3番15号 神島化学工業株式会社内

(72)発明者 柳谷 高公

大阪府大阪市西区阿波座1丁目3番15号 神島化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2G088 EE01 FF07 GG10 GG16 GG18 GG19 JJ37 KK15 KK16 KK35  
4H001 CA02 CA04 XA08 XA21 XA39 XA90 YA70