(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
2014 年 10 月 16 日(16.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/168202 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/80 (2006.01) *G01T 1/20* (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01) *G21K 4/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060396

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 10 日(10.04.2014)

(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 2013-083646 2013 年 4 月 12 日(12.04.2013) JP

(71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦一丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田中 謙弥(TANAKA Kenya); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川二丁目１５番１７号日立金属株式会社開発センター材料開発室内 Osaka (JP). 中村 良平(NAKAMURA Ryouhei); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川二丁目１５番１７号日立金属株式会社開発センター材料開発室内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 奥田 誠司(OKUDA Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目８番１６号 大阪証券取引所ビル１０階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

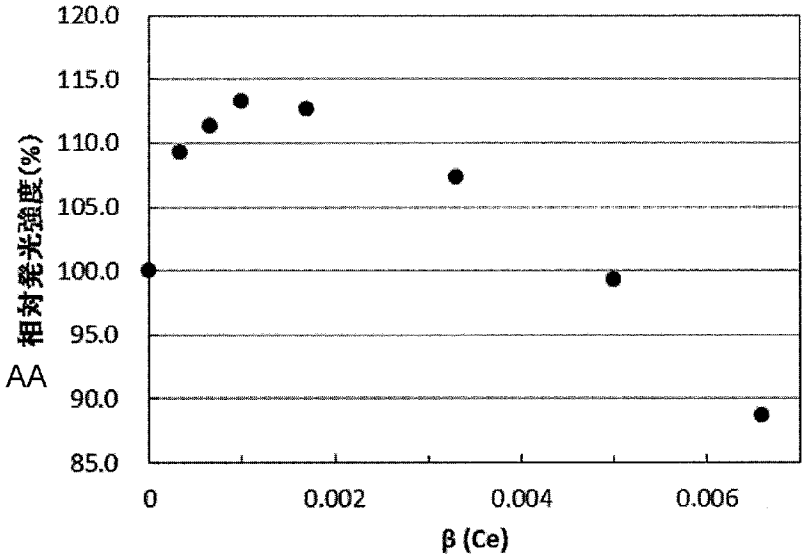
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: FLUORESCENT MATERIAL, SCINTILLATOR AND RADIATION CONVERSION PANEL

(54) 発明の名称 : 蛍光材料、シンチレータ、並びに放射線変換パネル



AA Relative fluorescence intensity (%)

(57) **Abstract**: A fluorescent material characterized by being represented by a compositional formula $(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_\alpha Ce_\beta Tb_\gamma)_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_uSc_v)_{5-b}O_{12}$ [wherein: L is Y and/or Lu] and satisfying the requirements: $0\leq a\leq 0.1$; $0\leq b\leq 0.1$; $0\leq\alpha\leq 0.3$; $0.0003\leq\beta\leq 0.005$; $0.02\leq\gamma\leq 0.2$; $0.27\leq u\leq 0.75$; and $0\leq v\leq 0.02$. It is preferable that the fluorescent material satisfies the requirements: $0<a\leq 0.07$; $0<b\leq 0.07$; $0<\alpha\leq 0.15$; $0.0003\leq\beta\leq 0.004$; $0.03\leq\gamma\leq 0.15$; $0.35\leq u\leq 0.70$; and $0\leq v\leq 0.02$

(57) 要約: 組成式が（$Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_\alpha Ce_\beta Tb_\gamma)_{3+a}$（$Al_{1-u-v}Ga$

[続葉有]

WO 2014/168202 A1

$_{u}$Ｓｃ$_{v}$）$_{5-b}$Ｏ$_{12}$（ＬはＹ、Ｌｕから選択される少なくとも一つの元素）で表され、下記範囲を満足することを特徴とする蛍光材料。０≦ａ≦０．１、０≦ｂ≦０．１、０≦α≦０．３、０．０００３≦β≦０．００５、０．０２≦γ≦０．２、０．２７≦ｕ≦０．７５、０≦ｖ≦０．０２を満す。好ましくは、０＜ａ≦０．０７、０＜ｂ≦０．０７、０＜α≦０．１５、０．０００３≦β≦０．００４、０．０３≦γ≦０．１５、０．３５≦ｕ≦０．７０、０≦ｖ≦０．０２とする。

明　細　書

発明の名称 ： 蛍光材料、シンチレータ、並びに放射線変換パネル

技術分野

[0001] 本発明は、少なくともＧｄ、Ａｌ、Ｇａを含む組成のガーネット型の酸化物である蛍光材料、シンチレータ、並びに放射線変換パネルに関するものである。

背景技術

[0002] 被写体に放射線を照射し、被写体を透過した放射線を画像化する放射線画像撮影システムは、歯科用、マンモグラフィー及び胸部Ｘ線撮影装置として広汎に使用されている。放射線検出部には、放射線を直接デジタルデータに変換できるフラットパネル検出器（Ｆｌａｔ　Ｐａｎｅｌ　Ｄｅｔｅｃｔｏｒ：以下ＦＰＤと言う）が実用化されている。ＦＰＤは、従来のイメージングプレートを用いる方式に比べて、即時に画像を確認できるといったメリットがあり、急速に普及が進んでいる。

[0003] ＦＰＤには、代表的なものとして、アモルファスＳｅを用いて、放射線を直接電気信号に変換する直接変換方式のものと、放射線を一度ＣｓＩ：ＴｌやＧｄ$_2$Ｏ$_2$Ｓ：Ｔｂなどのシンチレータで光に変換し、変換した光をＣＣＤ等の光検出器で電気信号に変換する間接変換方式のものがある。直接変換方式は画像に含まれるノイズ成分が多いという問題がある。そのため、現状では間接変換方式の方がより多く用いられている。

[0004] ＦＰＤの放射線変換パネルは、例えば板状の光電変換器と光電変換器上に配置された板状のシンチレータとからなっている。この放射線変換パネルは、被検体を透過したＸ線がシンチレータに入射し、シンチレータで発光した光がＸ線照射側から光電変換器側に導かれる構造をもつ。シンチレータは、光を光電変換器側に導くために、複数の繊維状に形成された蛍光材料（以下、繊維状蛍光体）が並列に配置された構造を持っている。

[0005] 特許文献１では、板状のシンチレータとして柱状結晶と非柱状結晶を組み

合わせ、柱状結晶とその間隙との屈折率の差を利用して柱状結晶の内部で光を反射し、光電変換器まで光を導く放射線変換パネルが提案されている。

[0006] また、酸化物や酸硫化物からなる蛍光材料を紡糸して繊維状蛍光体とし、この繊維状蛍光体を接着材料により束状にまとめる構造が知られている（特許文献２、３）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１１－１７６８３号公報

特許文献2：特開２００４－３３３４８９号公報

特許文献3：特開２００５－５４１７８号公報

発明の概要

[0008] 間接変換方式のＦＰＤは、人体に対する放射線被爆を極力小さくし、且つ高解像度の画像が得られるように、シンチレータに使用する蛍光材料として少ない放射線でも高い発光強度をもつものが求められる。また、Ｘ線照射を停止してから数１０ｍｓ経過後の残光が０．１％以下と小さいものが求められる。

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１の柱状結晶を用いる放射線変換パネルには、板状のシンチレータとして蒸着法で柱状に結晶成長したＣｓＩ：ＴＩが使用されているが、Ｘ線照射を停止してから２０ミリ秒（２０ｍｓ）後の残光が大きく、特に動画撮影に要望される残光０．１％以下のシンチレータとすることは難しい。また、毒劇物であるＴＩを使用していることや、潮解性が高く取り扱いが困難であること、放射線劣化が大きいことなども問題である。

[0010] 特許文献２の（ＬｕＴｂＣｅ）$_3$Ａｌ$_5$Ｏ$_{12}$で構成されるガーネット型の酸化物である蛍光材料は、発光強度が低く、Ｇｄ$_2$Ｏ$_2$Ｓ：Ｔｂの発光強度を１００％として、せいぜい７０％のものしか得られない。

[0011] また、特許文献３は、Ｇｄ$_2$Ｏ$_2$Ｓ：Ｔｂを含む（ＭＬｎ）$_2$Ｏ$_2$Ｓ（式中Ｍは

Ｙ，Ｌａ，Ｓｃ，Ｌｕ及び／又はＧｄの群から選択した少なくとも一つの元素、またＬｎはＥｕ，Ｃｅ，Ｐｒ，Ｔｂ，Ｙｂ，Ｄｙ，Ｓｍ及び／又はＨｏの群から選択した少なくとも一つの元素）からなる蛍光材料が記載されているが、さらに高い発光強度の蛍光材料が望まれている。

[0012] 本発明は、発光強度が高く、かつ残光が十分に小さい蛍光材料の提供を目的とする。また、この蛍光材料を用いたシンチレータ、並びに放射線変換パネルの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の蛍光材料は、$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$（ＬはＹ、Ｌｕから選択される少なくとも一つの元素）で表される組成式を有し、ａ、ｂ、α、β、γ、ｕ、ｖが０≦ａ≦０．１、０≦ｂ≦０．１、０≦α≦０．３、０．０００３≦β≦０．００５、０．０２≦γ≦０．２、０．２７≦ｕ≦０．７５、０≦ｖ≦０．０２を満足する。

[0014] 前記ａ、ｂ、α、β、γ、ｕ、ｖは、０＜ａ≦０．０７、０＜ｂ≦０．０７、０＜α≦０．１５、０．０００３≦β≦０．００４、０．０３≦γ≦０．１５、０．３５≦ｕ≦０．７０、０≦ｖ≦０．０２を満足することが好ましい。また、前記βは０．０００５≦β≦０．００３であることがより好ましい。

[0015] 前記ｖは、０．００３≦ｖ≦０．０２を満足することが好ましい。

[0016] 前記ａ、ｂはａ＝ｂであることが好ましい。

[0017] 上記の蛍光材料は多結晶の焼結体であり、焼結体の結晶の平均粒径が０．０５μｍ以上５μｍ以下であってもよい。

[0018] 上記の蛍光材料は、平均繊維径が１μｍ以上５０μｍ以下であってもよい。

[0019] 本発明のシンチレータは、上記の蛍光材料を含み、板形状を有するシンチレータであって、前記蛍光材料の繊維形状の長手方向が板形状の厚さ方向となるように、前記蛍光材料が並列に配置されていてもよい。

[0020] 本発明の放射線変換パネルは、上記のシンチレータと、光を電気信号に変

換する光電変換器とを備える。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、発光強度が高く、かつ残光が十分に小さい蛍光材料を提供できる。

[0022] また、本発明の蛍光材料によれば、繊維状にしても破損の少ない蛍光材料を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]Ｃｅ量βと相対発光強度の関係を示す図である。

[図2]Ｔｂ量γと相対発光強度の関係を示す図である。

[図3]Ｌ元素量αと相対発光強度の関係を示す図である。

[図4]Ｇａ量ｕと相対発光強度の関係を示す図である。

[図5]$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}Y_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$の組成におけるａ量と相対発光強度の関係を示す図である。

[図6]Ｓｃ量ｖと相対発光強度の関係を示す図である。

[図7]Ｓｃ量ｖと平均結晶粒径の関係を示す図である。

[図8]Ｘ線照射後の時間と残光の関係を示す図である。

[図9]実施例における放射線変換パネルの一例を示す概略図である。

[図10]図９の部分拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 本発明は、$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$（ＬはＹ、Ｌｕから選択される少なくとも一つの元素）で表される組成式を有する蛍光材料である。ここで、ａ、ｂ、α、β、γ、ｕ、ｖはそれぞれ、以下の関係を満たしている。

０≦ａ≦０．１、

０≦ｂ≦０．１、

０≦α≦０．３、

０．０００３≦β≦０．００５、

０．０２≦γ≦０．２、

０．２７≦ｕ≦０．７５、

０≦ｖ≦０．０２

[0025] ガーネット型の酸化物からなる蛍光材料は、放射線に対して安定な金属酸化物で、高い発光強度をもつ蛍光材料として知られている。蛍光材料の発光は、Ｘ線励起により生成した電子と正孔が発光イオンにおいて結合することにより生じる。Ｇｄ、Ａｌ、Ｇａを含むガーネット型の酸化物において、発光イオンとしてＣｅおよびＴｂを添加することで、Ｃｅ単独、Ｔｂ単独の組成とするよりも発光強度が向上する。ＣｅとＴｂのどちらかのみを添加すると、ある程度の添加量までは発光強度が高まるが、以下において説明するように、多量に添加しすぎると濃度消光が起こって発光強度が下がる。本発明は、Ｇｄ、Ａｌ、Ｇａを含む組成のガーネット型の酸化物を母材とし、かつ、ＣｅとＴｂの発光元素の両方を微量に共添加することで発光強度が高い蛍光材料を実現した。また、従来のＴｌが添加されたＣｓｌからなる蛍光材料に比べて残光は十分に小さい。

[0026] Ｃｅの量を示すβは、０．０００３≦β≦０．００５の範囲とする。βが０．０００３未満の場合には、発光元素であるＣｅ原子の数が少なすぎるために、吸収したＸ線のエネルギーを効率良く光エネルギーに変換することができない。βが０．００５よりも大きいと、Ｃｅ原子間の距離が小さくなりすぎるために、エネルギーの回遊が起こり（いわゆる濃度消光が起こり）発光強度が低下する。特に高い発光強度を得るには、βを０．０００３≦β≦０．００４の範囲内にすることが好ましい。より好ましくは０．０００５≦β≦０．００３である。

[0027] 同様に、Ｔｂの量を示すγは、０．０２≦γ≦０．２の範囲とする。γが０．０２未満の場合には、発光元素であるＴｂ原子の数が少なすぎるために、吸収したＸ線のエネルギーを効率よく光エネルギーに変換することができない。γが０．２よりも大きいと、Ｔｂ原子間の距離が小さくなりすぎるために、エネルギーの回遊が起こり（いわゆる濃度消光が起こり）発光強度が低下する。特に高い発光強度を得るには、γを０．０３≦γ≦０．１５の範

囲内にすることがより好ましい。さらに好ましくは０．０３≦γ≦０．１である。

[0028] 本発明者の詳細な検討によれば、ＣｅまたはＴｂのいずれかを単独で、Ｇｄ、Ａｌ、Ｇａを含むガーネット型の酸化物に添加した場合、ＣｅまたはＴｂは、β＝０．００１またはγ＝０．０５の割合まで、添加量の増大とともに蛍光強度が増大し、これらの値より添加量が増えると、発光強度は逆に減少する。しかし、この場合でも、ＴｂとＣｅの両方を添加することによって、さらに発光強度を高められることが分かった。これは、ＴｂとＣｅとでは、蛍光が生じる電子の遷移状態が異なるため（Ｔｂは４ｆ－４ｆ電子の遷移、Ｃｅは、４ｆ－５ｄ遷移）、異なる遷移エネルギーの発光元素を共添加することで、Ｘ線励起により生成された電子と正孔を無駄なく結合させることができるからであると考えられる。

[0029] 以下、他の元素の添加量について説明する。

[0030] ａ、ｂの範囲は共に、０≦ａ≦０．１、０≦ｂ≦０．１とする。

[0031] ａとｂは同じ値をとることが好ましいが、素原料などに含まれるＳｉやＦｅ等の不純物元素の固溶や秤量誤差などにより、異なる値をとる場合もある。ａ≠ｂのときは結晶中に酸素欠陥が生じ易く、発光強度が低下する場合がある。

[0032] ａが０未満の負の数であると、希土類元素が占有する（$Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma}$）サイトにイオンの空孔が生成し残光が増加する。また、発光強度が極端に低下する。よってａは０以上とする。量産においては組成のバラツキを考慮して０＜ａ、０＜ｂさらには０．０００１≦ａ、０．０００１≦ｂとすることが好ましい。但し、ａ、ｂが０．１を超えるとガーネット型ではない異相（ペロブスカイト相$GdAlO_3$）が生成されやすくなる。この異相は母材のガーネット型の相と屈折率が異なるため光散乱が生じ発光強度が低下する。

[0033] 特に高い発光強度と低い残光特性を両立するには、ａを０＜ａ≦０．０７、ｂを０＜ｂ≦０．０７の範囲内にすることがより好ましく、さらには０．

０００１≦ａ≦０．０５、０．０００１≦ｂ≦０．０５の範囲内にすることが特に好ましい。

[0034] Ｌ元素（Ｙ及び／又はＬｕ）の量を示すαは、０≦α≦０．３とする。

[0035] Ｇｄをイオン半径の小さいＬで置換することで、異相（ペロブスカイト相$GdAlO_3$）が析出することを低減でき発光強度の低下を抑制できる、Ｌが０．３を超えるとバンドギャップが大きくなり発光強度が低下する。特に高い発光強度を得るには、αを０＜α≦０．１５の範囲内にすることがより好ましい。

[0036] Ｇａの量を示すｕは、０．２７≦ｕ≦０．７５とする。

[0037] ｕが０．２７未満の場合には上記のペロブスカイト相が出て、発光強度が低くなる。また、焼結性も低下する。例えば、ｕ≦０．２では焼結性が低下し、ボイドが多くなる。一方、ｕが０．７５を超える場合は発光強度が低下し、残光が大幅に増加する。特に高い相対発光強度を得るには、ｕを０．３５≦ｕ≦０．７０の範囲内にすることが好ましく、０．４≦ｕ≦０．６の範囲内にすることがより好ましい。

[0038] Ｓｃの量を示すｖは、０≦ｖ≦０．０２とする。

[0039] Ｓｃは、発光強度を向上させ残光を低減させる添加元素である。

[0040] Ｇａは＋３価イオンであるが、＋１価に価数変動しやすい性質を持つ。ガーネット型の構造の中でＧａが＋１価になると、発光強度が低下し残光が増加する。Sc^{3+}のイオン半径は、Al^{3+}及びGa^{3+}のイオン半径よりも大きく、Ga^{3+}の価数変化を抑制するものと考えられる。特に高い相対発光強度比を得るには、ｖを０≦ｖ≦０．０２の範囲内にすることがより好ましい。

[0041] また、Ｓｃを添加することで、蛍光材料の機械的強度（特に破壊靭性）を高くすることができ、繊維状の蛍光材料を得るのに適する。これは、Ｓｃの添加により蛍光材料を焼結する際に結晶の粒成長が抑制されることに起因する。

[0042] 例えば、多結晶の焼結体からなる蛍光材料を製造する場合、Ｓｃを添加することで焼結後の蛍光材料は内部に微細な結晶が密に存在するものとなる。

一般に多結晶セラミックは、内部のどこかで破壊が生じても、破壊による亀裂の拡大が結晶粒で止められる確率が高くなるので微細な結晶ほど破壊靭性が高まり、その結果として機械的強度も高くなる。蛍光材料もセラミックであり、同様の傾向がある。

[0043] 焼結体の結晶の平均粒径は、０．０５μｍ以上５μｍ以下であることが好ましい。０．０５μｍ以上であればＳｃによる結晶の粒径制御が容易である。５μｍ以下であれば、機械的強度を高める効果が十分に得られる。結晶の平均粒径は、０．１μｍ以上２μｍ以下であることがより好ましい。

[0044] Ｓｃ量を示すｖが０．００３以上であると蛍光材料の平均結晶粒径を５μｍ以下まで小さくできる。ｖが０．０２以下であれば、発光強度はGd_2O_2S：Ｔｂの蛍光材料と同等かもしくはそれ以上とすることができる。

[0045] なお、ｖが０．０１５以上であれば、平均粒径が２μｍ以下の蛍光材料を製造することができる。

[0046] また、本発明の蛍光材料は、硫黄を含まない。このためGd_2O_2S系の蛍光材料と異なり、硫化物を原料として用いないことにより、高い密度の焼結体を得ることができ、これによって透過率が上がり高い発光強度を実現し得る。

[0047] なお本発明の蛍光材料の組成式において、酸素の組成比は１２であると定めている。これは、本発明の蛍光材料がガーネット構造を備えているとし、酸素を基準として組成比を決定しているからである。しかし、本発明の蛍光材料は完全なガーネット構造を備えていなくてもよい。上述したようにａおよびｂの値によっては、本発明の蛍光材料は、酸素欠損または酸素過剰であるガーネット構造を備えていることもある。つまり、酸素欠損や酸素過剰であるかどうかにかかわらず、酸素の組成比を１２であるとして組成式を定めた場合に、組成式の組成比ａ、ｂ、α、β、γ、ｕ、ｖが上述した関係を満たしていればよい。

[0048] 以下の説明は蛍光材料の製造方法の一例であるが、本発明はこれに限定されない。

[0049] ＜無機塩法＞

無機塩法とは、原料を酸などにより溶解した前駆体を乾燥し、焼結する方法である。

[0050] 例えば原料として、目標の組成に秤量した、硝酸ガドリニウム、硝酸イットリウムまたは硝酸ルテチウム、硝酸セリウム、硝酸テルビウム、硝酸アルミニウム、硝酸ガリウム、硝酸スカンジウム等を純水に溶かし、前駆体溶液を形成する。代替的には、出発物質すべてを酢酸塩、ギ酸塩、乳酸塩など、またはこれらの組合せにしてもよい。または、酸化物原料を硝酸水溶液や塩酸水溶液に溶かしてもよい。さらに、クエン酸を加えて、６０℃～８０℃に加熱しながら撹拌を行い重合により粘度を高めることができる。この際、粘度の調整としてポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを少量添加してもよい。これによって成形に適した粘度に調整されたゲル状の前駆体が得られる。

[0051] この前駆体をドクターブレード法等でシート状に成形することができるが、紡糸する場合は、この前駆体をノズルなどを通して、所定の直径の繊維に紡糸する。

[0052] この繊維を約１００℃～１５０℃で乾燥し、その後、酸素中で１１００℃～１５００℃、０．５～５．０時間にて焼結を行う。

[0053] 上記製造方法によりガーネット型の酸化物の蛍光材料が得られる。

[0054] 無機塩法は、後述のスラリー法、分散混錬法よりも、繊維径や断面形状、密度の制御が容易であり、蛍光材料を繊維状にするうえで好ましい。

[0055] ＜スラリー法＞

スラリー法とは、スラリー状にした原料をバインダーと混ぜた後に乾燥し、焼結する方法である。

[0056] 例えば原料として、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化ルテチウム、酸化セリウム、酸化テルビウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを適宜目的組成に秤量した平均粒径１μｍ以下の酸化物原料の微粉を、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を行い、スラリーを

作製する。この際、発光イオンであるセリウムとテルビウムなどの少量添加する物質は、硝酸塩などを用いてもよい。作製したスラリーにクエン酸およびバインダーとしてポリビニルピロリドンなどを加え、１００℃に加熱しながら撹拌を行いスラリーにしてから成形する。このスラリーを用いてシート成形体を得ることができる。紡糸する場合は、このスラリーをノズルなどを通して、所定の直径の繊維に紡糸する。この繊維を約１００℃～１５０℃で乾燥し、その後、酸素中で１１００℃～１５００℃、０．５～５．０時間にて焼結を行う。

[0057] 上記製造方法によりガーネット型の酸化物の蛍光材料が得られる。

[0058] ＜分散混錬法＞

分散混錬法とは、粉末状の蛍光材料を接着材料中に分散して固化する製造方法である。

[0059] 例えば原料として、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化ルテチウム、酸化セリウム、酸化テルビウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを適宜目的組成に秤量した粒径１μｍ以下の酸化物原料の微粉を、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を行い、スラリーを作製する。

[0060] 作製したスラリーを乾燥後、酸素中にて焼成を行うことで粉末状の蛍光材料が得られる。

[0061] この粉末状の蛍光材料を樹脂やガラス等の接着材料と混錬し、必要によりシート成形したり繊維状に紡糸し、固化することで蛍光体が得られる。

[0062] 分散混錬法においても、Ｓｃを添加することで、粉末の粒成長が抑制され、得られる粉末状の蛍光材料の平均粒径が小さくなる。粉末の平均粒径が小さくなると、樹脂と混ぜて固化した蛍光体を製造する場合、外部から応力が加わっても蛍光体の内部で局所的な応力集中を緩和でき、その結果として機械的強度が高くなる。

[0063] 粉末の平均粒径は、０．０５μｍ以上５μｍ以下であることが好ましく、０．１μｍ以上２μｍ以下であることがより好ましい。０．０５μｍ以上で

あればＳｃによる結晶の粒径制御が容易である。５μｍ以下であれば、繊維状蛍光体の機械的強度を高める効果が十分に得られる。

[0064] Ｓｃ量を示すｖが０．００３以上であると粉末状の蛍光材料の平均粒径を５μｍ未満まで小さくできる。但し、ｖが０．０２を超えると発光強度が低下する。

[0065] また、本発明の蛍光材料から繊維状蛍光体を作製する場合、蛍光材料が高い密度を有し、緻密であるため、Gd_2O_2S系の蛍光材料と異なり、ＨＩＰ（熱間等方圧加圧法）などの焼結法を用いる必要がない。このため、繊維状蛍光体を製造するコストを低減することができる。

[0066] ［シンチレータ］

上記の蛍光材料をシンチレータとして使用できる。板状のシンチレータとしたり粉体のシンチレータとして用いることもできる。また、複数の蛍光材料を組合わせてシンチレータとすることができ、例えば繊維状蛍光体を並列に配置したシンチレータとすることができる。

[0067] 例えば、ＦＰＤでは繊維状蛍光体を並列に配置したシンチレータが用いられる。高い解像度を得るために、繊維状蛍光体は上記の蛍光材料を用いて極力細い糸状に紡糸される。細い繊維状蛍光体を用いることで単位面積あたりで配置できる繊維状蛍光体の本数を増やせるので、ＦＰＤの検出分解能が向上する。

[0068] しかし繊維状蛍光体は細くするほど折れやすくなり、取り扱いが困難になる。例えば、板状シンチレータを作製する際には繊維状蛍光体を密に纏めて接着材料で固める必要があり、その際に繊維状蛍光体が折れて破損してしまうという問題がある。このような理由から機械的強度の高い繊維状蛍光体が求められるが、上述したようにＳｃ添加することで、細くとも機械的強度の高い繊維状蛍光体が得られる。

[0069] 平均繊維径が１μｍ未満の場合は、機械的強度が不足して破損しやすい。また、繊維状蛍光体を並列に配置してＦＰＤ用のシンチレータにする場合、繊維の充填密度が上がりにくい。一方、平均繊維径が５０μｍを超えると、

ＦＰＤ用のシンチレータとしての解像度が低下してしまう。

[0070] 平均繊維径は、２μｍ以上３０μｍ以下、さらには３μｍ以上１５μｍ以下がより好ましいく、充填密度が上がり易く、且つ繊維が破壊し難い。

[0071] 繊維状蛍光体を並列に配置する際、結束のために樹脂（以下、結束用樹脂）を用いることが好ましい。この樹脂は、蛍光材料の内部で発光した光を後述の光電変換器に導くために、蛍光材料との屈折率の差が大きいものを選定する。本発明の蛍光材料を用いた多結晶の蛍光材料は屈折率が１．８０以上２．００以下にできるため、結束用樹脂は屈折率が１．５０以下のものを用いることが好ましく、例えばエポキシ系、フッ素系、シリコン系の樹脂を用いることができる。

[0072] 結束用樹脂は、粘度が５０ｍＰａ・ｓ以上、１０００ｍＰａ・ｓ以下のものが好ましい。５０ｍＰａ・ｓ未満の粘度では、結束する際の加圧力により樹脂の大部分が吐き出されてしまい、接着能力が低下してしまう。１０００ｍＰａ・ｓより大きい粘度では、樹脂を繊維間に均一に充填することが難しい。

[0073] また、結束用樹脂はＸ線に対する放射線劣化の小さい（変色、脆化しない）ものが好ましい。これらの点から、前記熱硬化性樹脂はエポキシ系樹脂であることが最も好ましい。

[0074] 分散混錬法で繊維状蛍光体を製造する場合は、紡糸用の接着材料は屈折率が１．６５以上のものを用いることが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレートを用いることができる。

[0075] ［放射線変換パネル］

シンチレータと、光を電気信号に変換する光電変換器を組み合わせることによって、高感度、高解像度かつ放射線劣化の小さい放射線変換パネルを作製することができる。

[0076] 図９は、本発明の実施形態による放射線変換パネル１０の模式図である。図９のように本発明による放射線変換パネル１０は、板状のシンチレータ１と光電変換器２から構成される。光電変換器２は、例えば、２次元に配列さ

れた複数のフォトダイオードを含む。フォトダイオードには、例えば、シリコンフォトダイオードを用いることができる。

[0077] 図１０は、図９の部分拡大図である。板状のシンチレータとして、繊維状蛍光体３を板厚方向が長手方向と並行になるように、並列に配置したものを用いている。繊維状蛍光体３（平均繊維径１～５０μｍ、長さ０．５～１．５ｍｍ）の間（斜線部）には結束用樹脂４が充填され、繊維状蛍光体３は放射線が入射する方向と平行かつほぼ均一な密度になるよう整列されている。繊維状蛍光体３がＸ線を吸収して放出された光は、繊維状蛍光体３と結束用樹脂４の屈折率差による反射で繊維状蛍光体３の内部から散光せずに光電変換器２に導かれるので、光の拡散が抑制され検出画像を高解像度化することが出来る。

[0078] （実施例１）

Ｃｅ量、Ｔｂ量と相対発光強度の関係を調べた。

[0079] シンチレータの発光は、Ｘ線励起により生成した電子と正孔が発光イオンにおいて結合することにより生じる。本発明の組成系では、発光イオンはＣｅおよびＴｂの２元素である。

[0080] Ｃｅ量βと相対発光強度の関係を述べる。表１に示す組成式になるように、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化テルビウム、硝酸セリウム（酸化セリウムでもよい。以下同様）、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを秤量した。その際、Ｃｅ量βが下記組成式で、０、０．０００３３、０．０００６６、０．００１０、０．００１７、０．００３３、０．００５０、０．００６６となるようにした。樹脂製のポットにこれらの原料粉を入れ、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を４０時間行い、原料スラリーを作製した。作製したスラリーを乾燥後、平板状にプレス成型し、酸素中にて焼成を行った。焼成は１６６０℃で１２時間保持にて行った。これにより得られた蛍光材料をＩＣＰ－ＡＥＳ分析（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、パーキンエルマー製：ＯＰＴＩＭＡ－３３００ＸＬ）により組成を特定したところ、表１に示す組成の蛍光材料であることが確

認できた。平均結晶粒径は約３μｍであった。

[0081] Ｃｅ量βと相対発光強度の関係を図１に示す。

[0082] [表1]

$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$ の組成（原子比）					
ａ、ｂ	α（Ｙ）	β（Ｃｅ）	γ（Ｔｂ）	ｕ（Ｇａ）	ｖ（Ｓｃ）
0.01	0.033	0～0.0066	0.05	0.393	0.006

[0083] 図１の相対発光強度はGd_2O_2S：Ｔｂの発光強度を１００％とした場合の値（％）である。発光強度はシリコンフォトダイオード（浜松ホトニクス製Ｓ２２８１）を用いて測定した。以下の実施例の発光強度も同様に測定した。

[0084] 図１よりβの値が０．０００３≦β≦０．００５の範囲で１００％より大きい相対発光強度が得られた。Ｃｅは微量でも発光強度を向上させるため、βが０．０００３以上であれば十分に発光強度を高めることができる。βの値が０．０００３≦β≦０．００４の範囲で、１０５％以上の相対発光強度が得られ、０．０００５≦β≦０．００３の範囲で、１１０％以上の相対発光強度が得られた。

[0085] Ｔｂ量γと相対発光強度の関係を述べる。表２に示す組成式になるように、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化テルビウム、硝酸セリウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを秤量した。その際、Ｔｂ量γが下記組成式で、０、０．０１、０．０１７、０．０３３、０．０５、０．０６６、０．１０、０．１３、０．２０となるようにした。樹脂製のポットにこれらの原料粉を入れ、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を４０時間行い、原料スラリーを作製した。作製したスラリーを乾燥後、平板状にプレス成型し、酸素中にて焼成を行った。焼成は１６６０℃で１２時間保持にて行った。これにより得られた蛍光材料をＩＣＰ－ＡＥＳ分析により組成を特定したところ、表２に示す組成の蛍光材料であることが確認できた。平均結晶粒径は約３μｍであった。

[0086] Ｔｂ量γと相対発光強度の関係を図２に示す。

[0087] [表2]

$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$ の組成（原子比）					
ａ、ｂ	α（Ｙ）	β（Ｃｅ）	γ（Ｔｂ）	ｕ（Ｇａ）	ｖ（Ｓｃ）
0.01	0.033	0.001	0～0.20	0.393	0.006

[0088] γの値が０．０２≦γ≦０．２の範囲で発光強度が十分に高いものが得られた。γの値が０．０３≦γ≦０．１５の範囲とすることでさらに発光強度を高くすることができる。

[0089] 表２に示すように、図２の結果は、Ｃｅの添加量βが０．００１である場合を示しており、図１から、Ｃｅの添加量βが０．００１である場合、Ｃｅについては、蛍光材料の最も発光強度が高くなる。したがって、図２は、最も発光強度が高くなる条件でＣｅが含まれている場合でも、Ｔｂを添加することにより、発光強度をさらに高めることができ、Ｔｂの添加量γが０．０５程度で発光強度が最も高くなることを示している。

[0090] 同様に、図１の結果は、Ｔｂの添加量γが０．０５である場合を示しているため、図１は、最も発光強度が高くなる条件でＴｂが含まれている場合でも、Ｃｅを添加することにより、発光強度をさらに高めることができ、Ｃｅの添加量βが０．００１程度で発光強度が最も高くなることを示している。

[0091] これらの結果から、ＣｅおよびＴｂを単独で蛍光材料に添加する場合に比べて、ＣｅおよびＴｂの合計の添加量を高めることができ、これによって、ＣｅおよびＴｂを単独で蛍光材料に添加する場合に比べて、より高い発光強度を得ることが得できることが分かる。

[0092] （実施例２）

Ｙ量と相対発光強度の関係を調べた。表３に示す組成式になるように、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化テルビウム、硝酸セリウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを秤量した。その際、Ｙ量αが下記組成式で、０、０．０３３、０．１０、０．２０、０．３０、０．

４０となるようにした。樹脂製のポットにこれらの原料粉を入れ、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を４０時間行い、原料スラリーを作製した。作製したスラリーを乾燥後、平板状にプレス成型し、酸素中にて焼成を行った。焼成は１６６０℃で１２時間保持にて行った。これにより得られた蛍光材料をＩＣＰ－ＡＥＳ分析により組成を特定したところ、表３に示す組成の蛍光材料であることが確認できた。平均結晶粒径は約３μｍであった。

[0093] Ｙ量と相対発光強度の関係を図３に示す。

[0094] [表3]

$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}La_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$ の組成（原子比）					
a、b	α（Y）	β（Ce）	γ（Tb）	u（Ga）	v（Sc）
0.01	0～0.40	0.001	0.05	0.393	0.006

[0095] Ｙ量を示すαの値が０≦α≦０．３であれば、発光強度の低下を防ぐことができる。αの値は０＜α≦０．１５とすることでさらに発光強度を高くすることができる。また、図３からαが０．３よりも大きいと発光強度は低下する傾向がみられる。これは、Ｙの含有量が増えることにより、バンドギャップが増大し、Ｘ線照射による電子－正孔対の生成が少なくなるからと考えられる。

[0096] （実施例３）

Ｇａ量と相対発光強度の関係を調べた。表４に示す組成式になるように、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化テルビウム、硝酸セリウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを秤量した。その際、Ｇａ量ｕが下記組成式で、０．２３２、０．２９３、０．３３３、０．３７３、０．４１３、０．４５３、０．４９３、０．５７３、０．５９３、０．６９３、０．７５４、０．７９４となるようにした。樹脂製のポットにこれらの原料粉を入れ、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を４０時間行い、原料スラリーを作製した。作製したスラリーを乾燥後、平板状にプレス成型し、酸素中にて焼成を行った。焼成は１６６０℃で１２時間保持にて行

った。これにより得られた蛍光材料をＩＣＰ－ＡＥＳ分析により組成を特定したところ、表４に示す組成の蛍光材料であることが確認できた。平均結晶粒径は約３μｍであった。

[0097] Ｇａ量と相対発光強度の関係を図４に示す。

[0098] [表4]

$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$ の組成（原子比）					
a、b	α（Y）	β（Ce）	γ（Tb）	u（Ga）	v（Sc）
0.01	0.033	0.001	0.05	0.232～0.794	0.006

[0099] 図よりＧａ量を示すｕの値が０．２７≦ｕ≦０．７５の範囲であれば、相対発光強度の低下を防ぐことができ、０．３５≦ｕ≦０．７０の範囲であれば高い発光強度が得られる。特に、ｕが０．４≦ｕ≦０．６を満たす場合、更に高い発光強度を得ることができる。

[0100] （実施例４）

$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}Y_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$の組成において、ａ、ｂの値と相対発光強度の関係を調べた。なお、ａとｂは同じ値とした。表５に示す組成式となるように、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化テルビウム、硝酸セリウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを秤量した。その際、ａ、ｂが下記組成式で、－０．０１、０、０．０１、０．０２、０．０５、０．１、０．１５、０．２０となるようにした。樹脂製のポットにこれらの原料粉を入れ、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を４０時間行い、原料スラリーを作製した。作製したスラリーを乾燥後、平板状にプレス成型し、酸素中にて焼成を行った。焼成は１６６０℃で１２時間保持にて行った。これにより得られた蛍光材料をＩＣＰ－ＡＥＳ分析により組成を特定したところ、表５に示す組成の蛍光材料であることが確認できた。平均結晶粒径は約３μｍであった。

[0101] ａの値と相対発光強度の関係を図５に示す。

[0102] [表5]

$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$ の組成（原子比）					
a、b	α（Y）	β（Ce）	γ（Tb）	u（Ga）	v（Sc）
-0.01～0.20	0.033	0.001	0.05	0.393	0.006

[0103] 図よりａ＜０、ｂ＜０の場合、発光イオンであるＣｅおよびＴｂのサイトに空孔が生じることで、Ｘ線励起で生成した電子が捕捉され、発光強度が低下する。０≦ａ、０≦ｂとすることで、空孔が抑制され、良好な発光強度を示す。一方、ａとｂとが共に０．１より大きくなると、シンチレータ中にガーネット型とは異なるペロブスカイト相$GdAlO_3$が異相として形成されやすくなる。この異相は、母材のガーネット型の相と屈折率が異なる為に、ペロブスカイト相で光散乱が生じ、発光強度が低下する。０≦ａ≦０．１、０≦ｂ≦０．１の範囲であれば、相対発光強度の低下を防ぐことができる。０＜ａ≦０．０７、０＜ｂ≦０．０７であればさらに高い発光強度が得られ、０．０００１≦ａ≦０．０５、０．０００１≦ｂ≦０．０５であれば、さらに高い発光強度が得られる。

[0104] （実施例５）

Ｙの代わりにＬｕを用いた場合とＹ及びＬｕの両方を用いた場合について、αの値と相対発光強度の関係を調べた。

[0105] 表６に示す３種の組成式となるように、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化ルテチウム、酸化テルビウム、硝酸セリウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを秤量した。樹脂製のポットにこれらの原料粉を入れ、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を４０時間行い、原料スラリーを作製した。作製したスラリーを乾燥後、平板状にプレス成型し、酸素中にて焼成を行った。焼成は１６６０℃で１２時間保持にて行った。これにより得られた蛍光材料をＩＣＰ－ＡＥＳ分析により組成を特定したところ、表６に示す組成の蛍光材料であることが確認できた。平均結晶粒

径は約３μｍであった。表６には、実施例１で得られたＹを用いた試料の結果も示している。

[0106] 表６より、この３種の実施例による蛍光材料は、他の実施例の蛍光材料と同様に、Gd_2O_2S：Ｔｂを１００％としたときの相対発光強度で９５％以上の高い発光強度が得られることを確認した。

[0107] [表6]

$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_\alpha Ce_\beta Tb_\gamma)_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_uSc_v)_{5-b}O_{12}$ の組成（原子比）						
a、b	α（Y/Lu）	β（Ce）	γ（Tb）	u（Ga）	v（Sc）	相対発光強度（%）
0.01	0.033 (0/0.033)	0.001	0.033	0.393	0.006	１０９
0.01	0.20 (0/0.20)	0.001	0.033	0.393	0.006	１０３
0.01	0.20 (0.07/0.013)	0.001	0.033	0.393	0.006	９６
0.01	0.033 (0.033/0)	0.001	0.033	0.393	0.006	１０９

[0108] （実施例６）

Ｓｃ量と相対発光強度の関係を調べた。表７に示す組成式となるように、酸化ガドリニウム、酸化イットリウム、酸化テルビウム、硝酸セリウム、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化スカンジウムを秤量した。その際、Ｓｃ量ｖが下記組成式で、０、０．００３、０．００６、０．０１２、０．０２０、０．０２５となるようにした。樹脂製のポットにこれらの原料粉を入れ、アルミナボールを用いて湿式ボールミル混合を４０時間行い、原料スラリーを作製した。作製したスラリーを乾燥後、平板状にプレス成型し、酸素中にて焼成を行った。焼成条件は１６６０℃で１２時間保持にて行った。これにより蛍光材料を得た。

[0109] これにより得られた蛍光材料をＩＣＰ－ＡＥＳ分析により組成を特定したところ、表７に示す組成の蛍光材料であることが確認できた。

[0110] Ｓｃ量ｖと相対発光強度の関係を図６に示す。

[0111] [表7]

$(Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma})_{3+a}(Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v})_{5-b}O_{12}$ の組成（原子比）					
a、b	α（Y）	β（Ce）	γ（Tb）	u（Ga）	v（Sc）
0.01	0.033	0.001	0.05	0.393	0～0.025

[0112] また、Ｓｃ量と蛍光材料における平均結晶粒径の関係を調べた。上記で得た蛍光材料のＳｃ量と平均結晶粒径との関係を図７に示す。

[0113] 表８はＳｃ量と平均結晶粒径、発光強度、靭性について調べたものである。図７、表８より、Ｓｃ量を示すｖの値が０．０２以下であれば、発光強度の低下を防ぐことができる。また、ｖを０．００３以上とすれば結晶粒成長が抑制され平均結晶粒径を十分に小さくすることができる。ｖの値は０．０１０以上とすることが靭性の面でさらに好ましい。Ｓｃの原料は高価であることから多量の添加はコストを増大させることや、発光強度を高める効果を考慮すればｖの上限値を０．０２とすることが好ましく、０．０１５とすることがより好ましい。

[0114]

[表8]

試料	v（Ｓｃ）	平均結晶粒径（μｍ）	発光強度（%）	靭性
実施例６－１	0	8.3	99	△
実施例６－２	0.003	3.2	104	○
実施例６－３	0.006	3.1	104	○
実施例６－４	0.012	2.2	103	◎
実施例６－５	0.020	1.8	98	◎
実施例６－６	0.025	1.7	93	◎
実施例６－７	0.033	1.7	92	◎

[0115] 表８における靭性は、この組成の蛍光材料からなる繊維状蛍光体を作成し、ＪＩＳ－Ｒ－１６０１に準拠した３点曲げ強さ試験方法により評価したものである。表中、△は試験によって試料が折れたことを示し、○はある程度折れにくかったことを示し、◎は折れにくかったことを示す。

[0116] 繊維状蛍光体は、以下のように作製した。上記の蛍光材料を得た後、平均粒径１００ｎｍの粉砕粉とし、この粉砕粉に、純水、クエン酸及びポリビニルピロリドンを添加し、加熱しながら粘度調整を行った。次に、得られた蛍光材料を乾式紡糸装置を用いて乾式紡糸を行い、繊維状に紡糸した。得られた繊維を大気中、昇温速度１００℃／ｈ、９００℃、１時間で脱脂を行い、続いて、酸素中１５５０℃で１０分間保持する焼結を行い繊維状蛍光体を得た。得られた繊維状蛍光体の平均繊維径は１０μｍである。Ｓｃが添加されていない繊維状蛍光体よりも、Ｓｃが添加された方が靭性が向上することで、高い屈折強度を持つことが確認された。但し、Ｓｃが添加されない場合で

も蛍光材料としては有効であって、例えば粉状蛍光体やシート状蛍光体として活用できる。

[0117] （実施例７）

本発明の蛍光材料を用いて繊維状蛍光体を製造し、さらにこの繊維状蛍光体が並列に配置されたシンチレータを製造した。

[0118] 繊維状蛍光体としてスラリー法により製造したものを用いた。

[0119] $Gd_{2.755}Y_{0.1}Tb_{0.15}Ce_{0.005}Al_{3.00}Ga_{1.96}Sc_{0.03}O_{12}$組成となるように、$Y_2O_3$を２．５７ｇ、$Gd_2O_3$を１１３．７２ｇ、$CeO_2$を０．１９６ｇ、$Tb_4O_7$を６．３９ｇ、$Al_2O_3$を３４．８３ｇ、$Ga_2O_3$を４１．８３ｇ、$Sc_2O_3$を０．４７１ｇ秤量し、容量１リットルの樹脂製ポットにこれらの素原料と、直径５ｍｍの高純度アルミナボール１３００ｇ及びエタノール２００ｃｃを一緒に入れ、２０時間混合した。その後、乾燥し、大気中１４００℃、２時間の焼成を行った。この焼成粉を、直径０．１ｍｍのアルミナビーズを用いたビーズミル粉砕により、平均粒径１００ｎｍの粉砕粉を得た。この粉末に、純水、クエン酸及びポリビニルピロリドンを添加し、加熱しながら粘度調整を行った。

[0120] 次に、得られた蛍光材料を乾式紡糸装置を用いて乾式紡糸を行い、直径約１～５０μｍにある数種類の繊維状蛍光体を紡糸した。得られた繊維を大気中、昇温速度１００℃／ｈ、９００℃、１時間で脱脂を行い、続いて、酸素中１５５０℃で１０分間保持する焼結を行い繊維状蛍光体を得た。この繊維状蛍光体の平均繊維径は１～５０μｍであった。

[0121] 外面に熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂）を塗布した複数本の繊維状蛍光体を準備した。これらの繊維状蛍光体を、円筒状の圧力容器の内部に、繊維状蛍光体の長手方向が容器の軸方向に沿うように、並列に配置した。次に、円筒状の容器の軸方向の両端開口部に蓋をそれぞれ被せて密閉した。その後、円筒状の容器の径方向に等しく圧がかかるように加圧した。加圧圧力は１０ＭＰａから３００ＭＰａの間で行った。個々の繊維状蛍光体を長手方向と直交する方向のみに加圧し、繊維状蛍光体の隙間に熱硬化性樹脂を充填した。こ

のとき、余剰の樹脂は蓋に形成された孔部から外部に排出するようにした。

[0122] 次に、圧力容器から樹脂が充填された繊維状蛍光体の束を取り出し、熱を加えて樹脂を完全に硬化させ成形体とした。その後、この成形体を切削加工して板状のシンチレータとした。

[0123] シンチレータにおける繊維状蛍光体の充填率は８０％であった。実施例１～６と同様の発光強度を測定したところ、約９０％の相対発光強度が得られた。

[0124] 図８に作製したシンチレータにＸ線を照射して残光特性を調べた結果を示す。比較のため、ＴＩが添加されたＣｓＩからなる蛍光材料を用いて作製したシンチレータの残光特性も示す。図８から分かるように、本実施例のシンチレータは、Ｘ線の照射後、１０ｍｓ程度でほぼ発光強度が０となることが分かった。Ｘ線で動画を撮影する場合、フレームレートは、３０ｆｐｓ（フレーム/ｓ）であり、１フレーム期間は３３ｍｓである。したがって、本実施例のシンチレータにおける残光は、１フレーム期間に比べて十分短く、本実施例のシンチレータを用いて動画を撮影しても、残像がほとんど問題にはならないと考えられる。

[0125] これに対し、ＣｓＩからなる蛍光材料を用いて作製したシンチレータでは、最大発光強度の１０％程度の残光が１００ｍｓ以上も続くため、Ｘ線で動画を撮影する場合には残光が目立つ。このように、本実施例の蛍光材料を用いたシンチレータは、例えば、Ｘ線で動画を撮影するのに好適に用いられることが分かった。

[0126] 次にこのシンチレータの光検出器側の一面を除く５面の表面に、エポキシ樹脂にTiO_2粉を混合した光反射材を塗布した。この板状のシンチレータにＸ線（Ｗターゲット、管電圧１２０ｋＶ、管電流２０ｍＡ）照射し、発光強度をシリコンフォトダイオードを用いて測定したところ、十分な発光強度を持つことが確認できた。

符号の説明

[0127] １：シンチレータ

２：光電変換器

３：繊維状蛍光体

４：結束用樹脂

１０：放射線変換パネル

請求の範囲

[請求項1] （$Gd_{1-\alpha-\beta-\gamma}L_{\alpha}Ce_{\beta}Tb_{\gamma}$）$_{3+a}$（$Al_{1-u-v}Ga_{u}Sc_{v}$）$_{5-b}O_{12}$（Ｌは Ｙ、Ｌｕから選択される少なくとも一つの元素）で表される組成式を有し、ａ、ｂ、α、β、γ、ｕ、ｖが下記範囲を満足する蛍光材料。

０≦ａ≦０．１、

０≦ｂ≦０．１、

０≦α≦０．３、

０．０００３≦β≦０．００５、

０．０２≦γ≦０．２、

０．２７≦ｕ≦０．７５、

０≦ｖ≦０．０２

[請求項2] 前記ａ、ｂ、α、β、γ、ｕ、ｖは下記範囲を満足する請求項１に記載の蛍光材料。

０＜ａ≦０．０７、

０＜ｂ≦０．０７、

０＜α≦０．１５、

０．０００３≦β≦０．００４、

０．０３≦γ≦０．１５、

０．３５≦ｕ≦０．７０、

０≦ｖ≦０．０２

[請求項3] 前記βは下記範囲を満足する請求項１または２に記載の蛍光材料。

０．０００５≦β≦０．００３

[請求項4] 前記ｖは下記範囲を満足する請求項１から３のいずれかに記載の蛍光材料。

０．００３≦ｖ≦０．０２

[請求項5] 前記ａ、ｂはａ＝ｂである請求項１から４のいずれかに記載の蛍光材料。

[請求項6] 前記蛍光材料は多結晶の焼結体であり、焼結体の結晶の平均粒径が

０．０５μｍ以上５μｍ以下である請求項１から５のいずれかに記載の蛍光材料。

[請求項7] 平均繊維径が１μｍ以上５０μｍ以下である請求項１から６のいずれかに記載の蛍光材料。

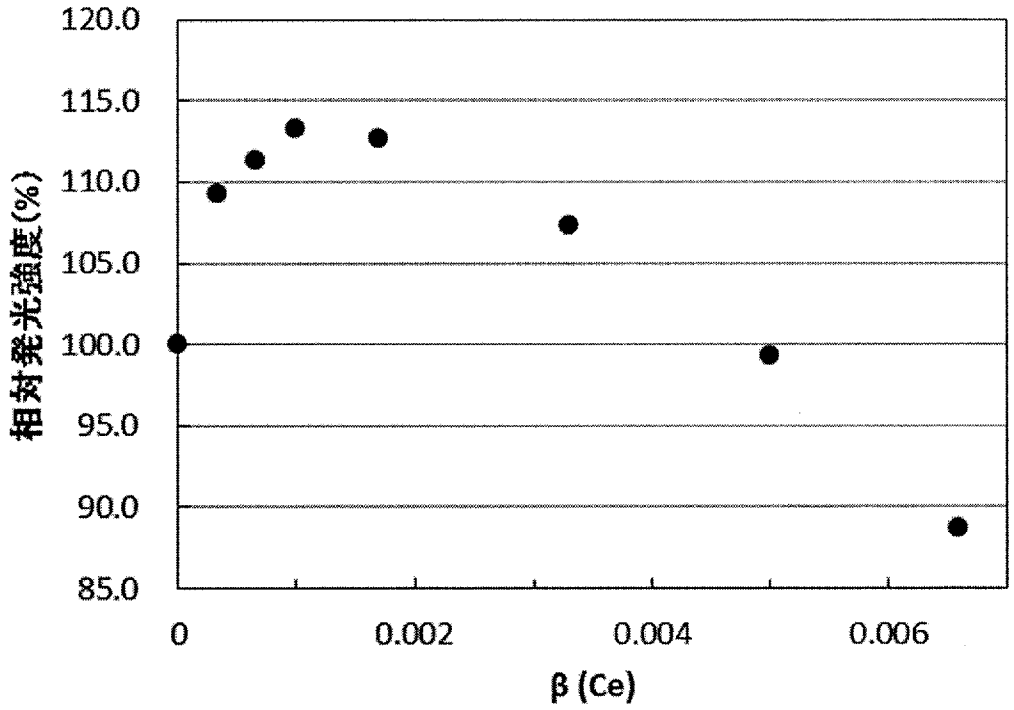
[請求項8] 請求項７に記載の蛍光材料を含み、板形状を有するシンチレータであって、前記蛍光材料の繊維形状の長手方向が板形状の厚さ方向となるように、前記蛍光材料が並列に配置されたシンチレータ。

[請求項9] 請求項８に記載のシンチレータと、

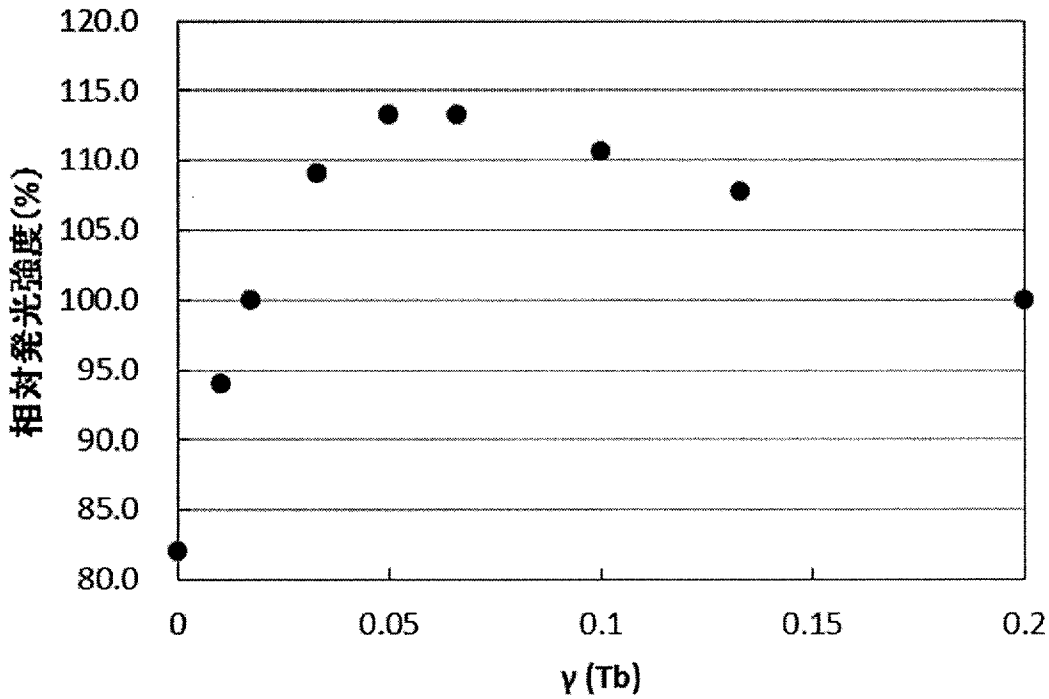
光を電気信号に変換する光電変換器と

を備えた放射線変換パネル。

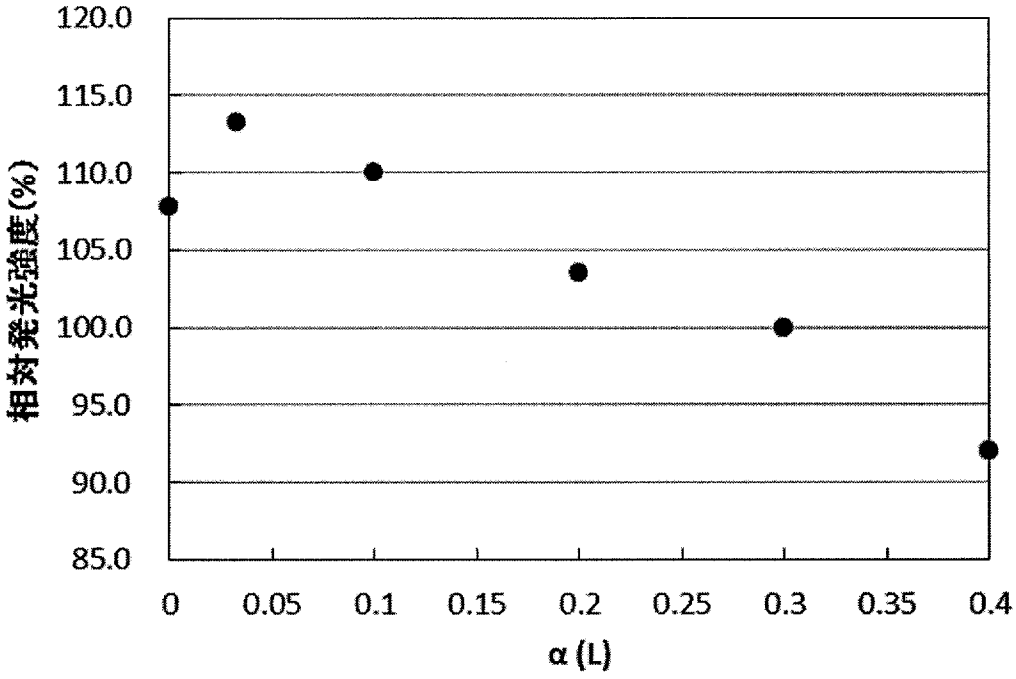
[図1]


120.0
115.0
110.0
105.0
100.0
95.0
90.0
85.0
相対発光強度(%)
0
0.002
0.004
0.006
β (Ce)

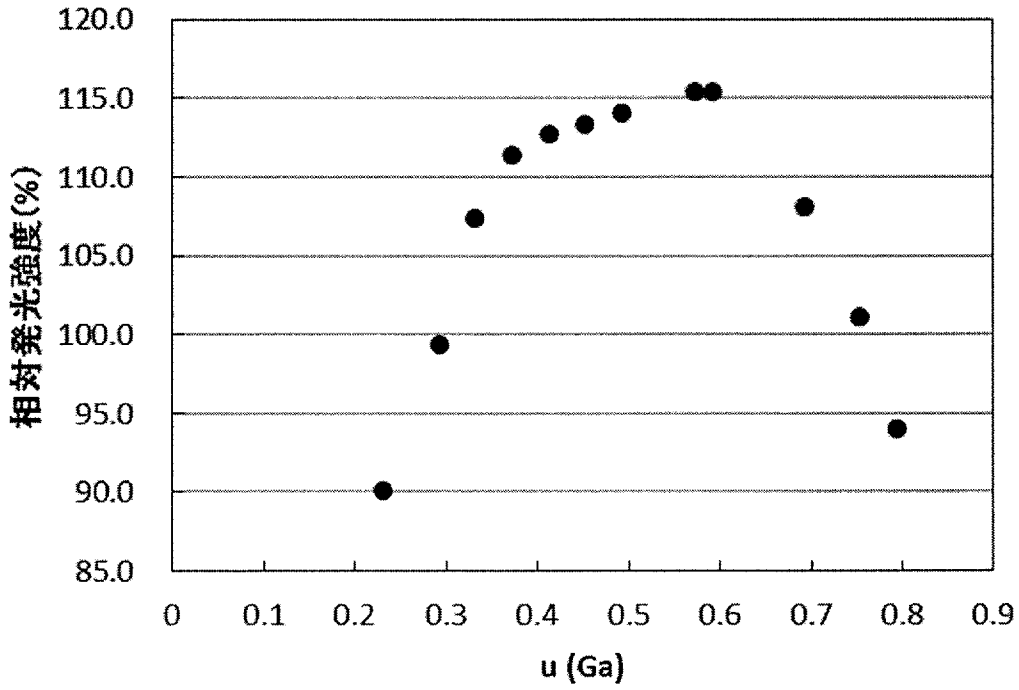
[図2]


120.0
115.0
110.0
105.0
100.0
95.0
90.0
85.0
80.0
相対発光強度(%)
0
0.05
0.1
0.15
0.2
γ (Tb)

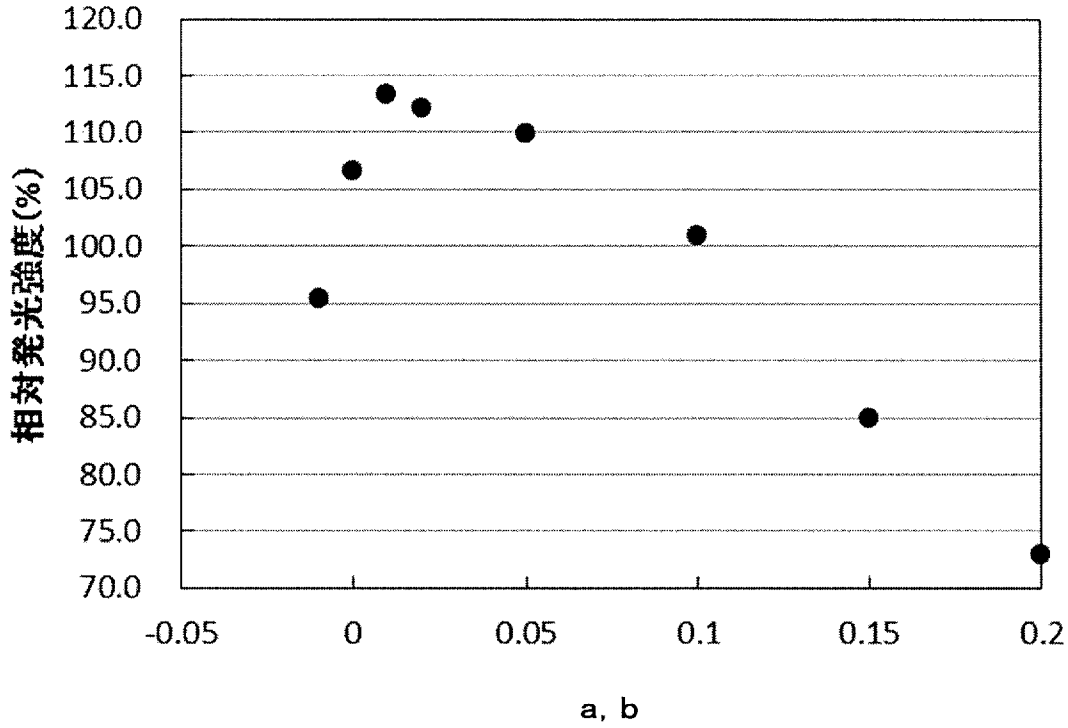
[図3]


120.0
115.0
110.0
105.0
100.0
95.0
90.0
85.0
相対発光強度(%)
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4
α (L)

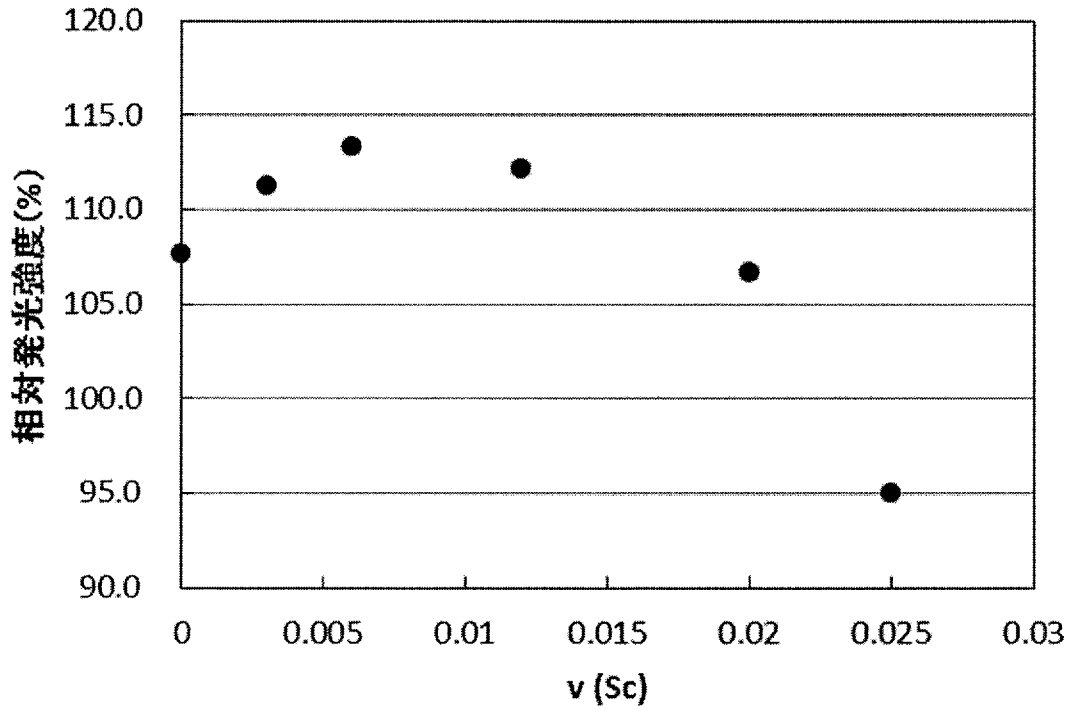
[図4]


120.0
115.0
110.0
105.0
100.0
95.0
90.0
85.0
相対発光強度(%)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
u (Ga)

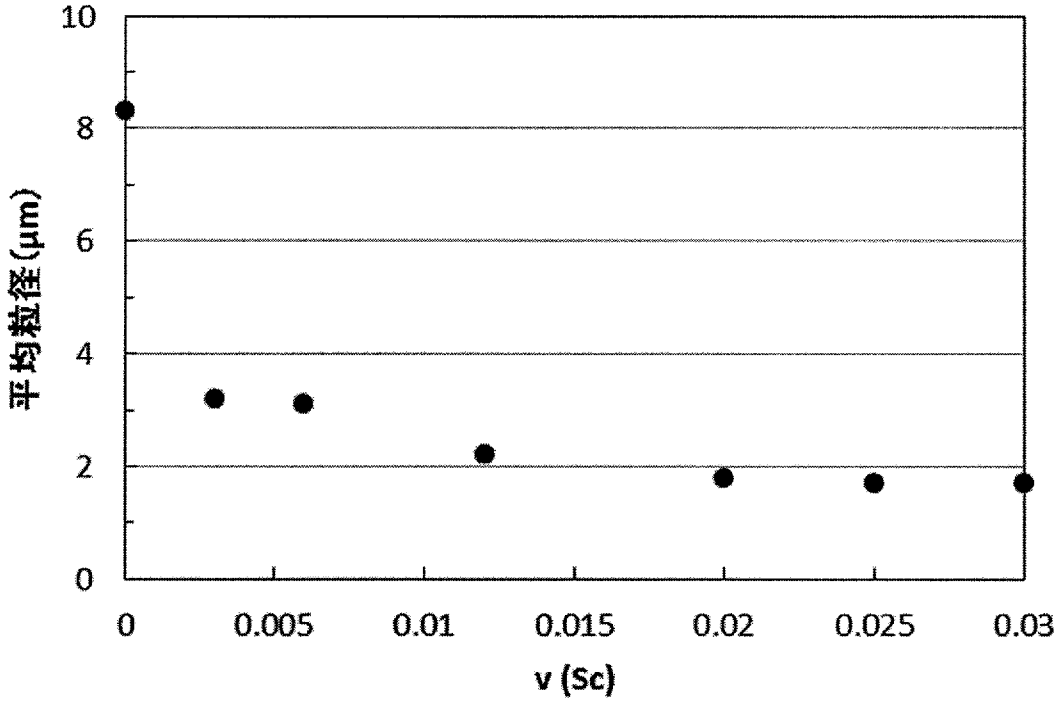
[図5]


120.0
115.0
110.0
105.0
100.0
95.0
90.0
85.0
80.0
75.0
70.0
相対発光強度(%)
-0.05
0
0.05
0.1
0.15
0.2
a, b

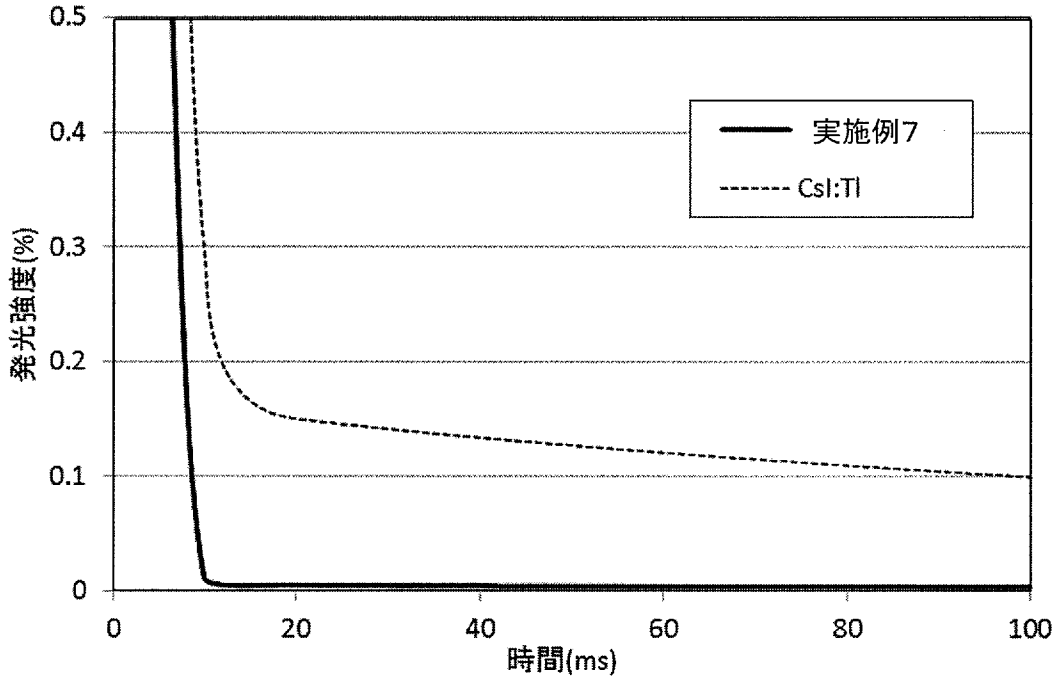
[図6]


120.0
115.0
110.0
105.0
100.0
95.0
90.0
相対発光強度(%)
0
0.005
0.01
0.015
0.02
0.025
0.03
v (Sc)

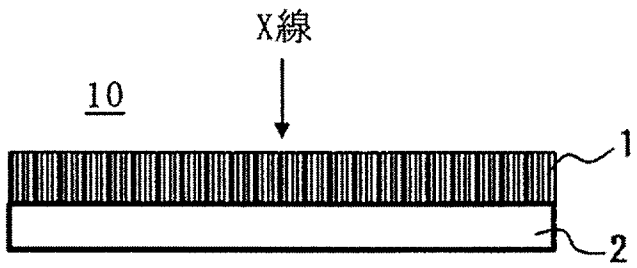
[図7]


10
8
6
4
2
0
平均粒径(μm)
0
0.005
0.01
0.015
0.02
0.025
0.03
v (Sc)

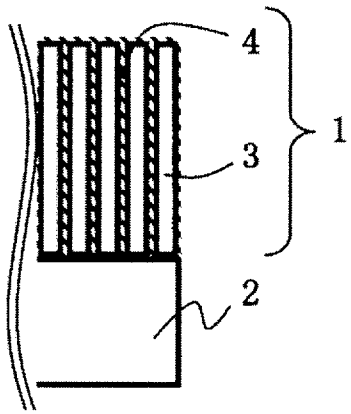
[図8]


0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
発光強度(%)
実施例7
CsI:Tl
0
20
40
60
80
100
時間(ms)

[図9]


X線
10
1
2

[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/80(2006.01)i, *C09K11/00*(2006.01)i, *G01T1/20*(2006.01)i, *G21K4/00*(2006.01)i

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)
C09K11/80, C09K11/00, G01T1/20, G21K4/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y A	JP 2012-72331 A (Toshiba Corp., Toshiba Materials Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims; paragraph [0011]; paragraph [0034], examples 1 to 5 to paragraph [0036], table 1; paragraph [0040], table 2; paragraph [0050], table 6 & US 2012/0145962 A1	1,3,5-9 2,4
Y A	WO 2012/057133 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 03 May 2012 (03.05.2012), claims; paragraph [0042]; paragraph [0083], table 3; fig. 7 & US 2013/0043430 A1 & EP 2634233 A1 & CN 102869748 A	1,3,5-9 2,4

☒ 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
08 July, 2014 (08.07.14)	15 July, 2014 (15.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060396

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-350672 A (General Electric Co.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims 3, 5 to 6, 8 to 10; fig. 10 & US 2005/0274895 A1 & DE 102005026317 A & CN 1715230 A & IL 168843 A	7-8
Y	JP 2004-333489 A (GE Medical Systems Global Technology Co., L.L.C.), 25 November 2004 (25.11.2004), claims; paragraph [0034] & US 2004/0218712 A1 & US 2005/0133725 A1 & US 2006/0203957 A1 & DE 102004020468 A & CN 1541621 A	7-8
A	JP 2005-146172 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), claims; paragraphs [0046] to [0048], table 1 (Family: none)	1-9
P,A	WO 2013/136804 A1 (Toshiba Corp., Toshiba Materials Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), paragraphs [0069] to [0073], table 5, examples 6, 7 (Family: none)	1-9
P,A	WO 2013/080565 A1 (Toshiba Corp., Toshiba Materials Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraph [0059] (Family: none)	1-9
A	JP 2005-120251 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; paragraph [0025], table 1, examples 10 to 14 (Family: none)	1-9
A	JP 2010-174211 A (Toshiba Corp., Toshiba Materials Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; paragraph [0104], table 1, examples (Family: none)	1-9
P,A	JP 2013-112818 A (Chi Mei Corp.), 10 June 2013 (10.06.2013), claims; paragraph [0047], table 1, examples & US 2013/0134865 A1 & TW 201321474 A & CN 103131416 A	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/060396

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 62-54786 A (Hitachi, Ltd., Kasei Optonix, Ltd.), 10 March 1987 (10.03.1987), page 3, fig. 1, 2 (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６０３９６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/80(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, G01T1/20(2006.01)i, G21K4/00(2006.01)i

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.　C09K11/80, C09K11/00, G01T1/20, G21K4/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
Y A	JP 2012-72331 A(株式会社東芝　東芝マテリアル株式会社)2012.04.12 【特許請求の範囲】，【0011】，【0034】実施例１～５～【0036】【表 1】，【0040】【表 2】，【0050】【表 6】 & US 2012/0145962 A1	1,3,5-9 2,4
Y A	WO 2012/057133 A1(日立金属株式会社)2012.05.03 【特許請求の範囲】，【0042】，【0083】【表 3】，【図 7】 & US 2013/0043430 A1 & EP 2634233 A1 & CN 102869748 A	1,3,5-9 2,4
Y	JP 2005-350672 A(ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ)2005.12.22,	7-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０７．２０１４	１５．０７．２０１４

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）　４Ｚ　９６０７
磯貝　香苗
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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
	【請求項３】,【請求項５】～【請求項６】,【請求項８】～【請求項１０】,【図 10】 & US 2005/0274895 A1 & DE 102005026317 A & CN 1715230 A & IL 168843 A	
Y	JP 2004-333489 A(ジーイー・メディカル・システムズ・グローバル・テクノロジー・カンパニー・エルエルシー)2004.11.25 【特許請求の範囲】,【0034】 & US 2004/0218712 A1 & US 2005/0133725 A1 & US 2006/0203957 A1 & DE 102004020468 A & CN 1541621 A	7-8
A	JP 2005-146172 A(日亜化学工業株式会社)2005.06.09 【特許請求の範囲】,【0046】～【0048】【表 1】 (ファミリーなし)	1-9
ＰＡ	WO 2013/136804 A1(株式会社東芝　東芝マテリアル株式会社)2013.09.19 【0069】～【0073】【表 5】実施例 6,実施例 7 (ファミリーなし)	1-9
ＰＡ	WO 2013/080565 A1(株式会社東芝　東芝マテリアル株式会社)2013.06.06 【0059】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2005-120251 A(日亜化学工業株式会社)2005.05.12 【特許請求の範囲】,【0025】【表 1】実施例 10～実施例 14 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-174211 A(株式会社東芝　東芝マテリアル株式会社)2010.08.12 【特許請求の範囲】,【0104】【表 1】実施例 (ファミリーなし)	1-9
ＰＡ	JP 2013-112818 A(チ　メイ　コーポレーション)2013.06.10 【特許請求の範囲】,【0047】【表 1】実施例 & US 2013/0134865 A1 & TW 201321474 A & CN 103131416 A	1-9
A	JP 62-54786 A(株式会社日立製作所　化成オプトニクス株式会社) 1987.03.10, 第３頁第１図,第２図 (ファミリーなし)	1-9