

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4792155号
(P4792155)

(45) 発行日 平成23年10月12日 (2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日 (2011.7.29)

(51) Int.Cl.	F I
C O 4 B 35/50 (2006.01)	C O 4 B 35/50
G O 1 T 1/20 (2006.01)	G O 1 T 1/20 B
C O 9 K 11/00 (2006.01)	G O 1 T 1/20 G
C O 9 K 11/08 (2006.01)	C O 9 K 11/00 E
C O 9 K 11/78 (2006.01)	C O 9 K 11/08 B

請求項の数 26 外国語出願 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-262014 (P2000-262014)	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成12年8月31日 (2000.8.31)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(65) 公開番号	特開2001-220232 (P2001-220232A)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデー、リバーロード、1番
(43) 公開日	平成13年8月14日 (2001.8.14)	(74) 代理人	100137545
審査請求日	平成19年8月23日 (2007.8.23)		弁理士 荒川 聡志
(31) 優先権主張番号	09/388091	(72) 発明者	ヴェンカット・サブラマン・ヴェンカタラマニ
(32) 優先日	平成11年9月1日 (1999.9.1)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、サクソニー・ストリート、5番
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	チャールズ・デビッド・グレスコビッチ
			アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデー、ビューモント・ドライブ、1229番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合セラミック物品及びその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミックシンチレーター物品の製造方法であって、当該方法が、
互いに隙間ができるように間隔をおいて並んだ複数の未焼成セラミック素子を形成する段階、

上記隙間を第二の物質で充填する段階、及び

第二の物質と共に未焼成セラミック素子を焼成してセラミックシンチレーター物品を形成する段階

を含んでなり、上記第二の物質が焼成後に焼成セラミック素子内の光が隣接する焼成セラミック素子に到達するのを防ぐ、方法。

【請求項 2】

前記複数の未焼成セラミック素子の各々が一つの連結部材から延在している、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記隙間を充填する段階が、

第二の物質を粉体として含むスラリーを形成する段階、及び

上記スラリー中に未焼成セラミック素子を浸漬する段階

を含んでなり、請求項 1 又は請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

未焼成セラミック素子をスラリー中に浸漬しながら未焼成セラミック素子を真空中に引く

段階をさらに含む、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

複数の未焼成セラミック素子をジグ内で整列させる段階をさらに含んでなり、前記隙間を充填する段階が複数のセラミック素子をスラリー中に浸漬することを含んでなる、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記第二の物質が乾燥粉体からなり、前記隙間を充填する段階が乾燥粉体を隙間に噴霧することを含んでなる、請求項 1 又は請求項 2 記載の方法。

【請求項 7】

前記隙間を充填する段階が、
金属箔を前記第二の物質で被覆する段階、及び
上記金属箔を隙間に挿入する段階
を含んでなる、請求項 1 又は請求項 2 記載の方法。

10

【請求項 8】

前記複数の未焼成セラミック素子を形成する段階が酸化ガドリニウムと酸化イットリウムを含んだセラミック粉体を調製することを含んでなる、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記複数の未焼成セラミック素子を形成する段階が賦活化ガーネット物質を含んだセラミック粉体を調製することを含んでなる、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 10】

前記第二の物質が酸化イットリウム及び酸化ガドリニウムの少なくとも 1 種類を含む、請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

未焼成セラミック素子の形成に用いられる第一の物質と前記第二の物質が同一化学組成を有するが充填密度が異なる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

前記セラミックシンチレーター物品を予熱して未焼成セラミック素子の少なくとも 1 つ及び第二の物質から 1 種類以上のバインダーを除去する段階をさらに含む、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 13】

スラリーを硬化させる段階をさらに含む、請求項 3 記載の方法。

【請求項 14】

前記隙間が複数の平行な直線的隙間からなる、請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

前記隙間が第一の組の平行な直線的隙間と第二の組の平行な直線的隙間とからなり、第一の組の隙間が第二の組の隙間に対して垂直である、請求項 1 乃至請求項 14 のいずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 16】

セラミックシンチレーター構造体の製造方法であって、当該方法が、
第一のセラミック物質からなる第一の充填密度を有する第一の粉体から複数の未焼成セラミック素子を形成する段階、
第二のセラミック物質からなる第二の充填密度を有する第二の粉体で前記未焼成セラミック素子間の隙間を充填する段階、及び
上記第二の粉体と共に未焼成セラミック素子を焼成してセラミックシンチレーター構造体を形成する段階
を含んでなり、第一のセラミック物質が第二のセラミック物質と同一であるが、第一の充填密度が第二の充填密度と異なる、方法。

50

【請求項 17】

第一のセラミック物質と第二のセラミック物質がイットリア及びガドリニアを含む、請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

第一の充填密度が理論密度の 55 ~ 65 % であり、第二の充填密度が理論密度の 25 ~ 35 % である、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

第一の粉体が 0.5 ~ 0.7 ミクロンの平均粒径を有しており、第二の粉体が 0.2 ~ 0.3 ミクロンの平均粒径を有している、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

セラミックシンチレーター物品の製造方法であって、当該方法が、
一つの連結部材から延在していて該連結部材のみで連結している複数の未焼成セラミック素子を含む第一の部品であって、それら未焼成セラミック素子同士の間隙間に画成される第一の部品を形成する段階、

上記隙間を第二の物質からなるセラミック粉体で充填する段階、及び
セラミック粉体と共に未焼成セラミック素子を焼成してセラミックシンチレーター物品を形成する段階

を含んでなる、方法。

【請求項 21】

前記隙間を充填する段階が、
第二の物質を粉体として含むスラリーを形成する段階、及び
上記スラリー中に未焼成セラミック素子を浸漬する段階
を含んでなる、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

未焼成セラミック素子をスラリー中に浸漬しながら未焼成セラミック素子を真空に引く段階をさらに含む、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

前記隙間を充填する段階が前記第二の物質を隙間に噴霧することを含んでなる、請求項 20 記載の方法。

【請求項 24】

前記隙間を充填する段階が、
金属箔を第二の物質で被覆する段階、及び
上記金属箔を隙間に挿入する段階
を含んでなる、請求項 20 記載の方法。

【請求項 25】

前記複数の未焼成セラミック素子を形成する段階が酸化ガドリニウム及び酸化イットリウムを含むセラミック粉体を調製することを含んでなる、請求項 20 記載乃至請求項 24 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 26】

前記複数の未焼成セラミック素子を形成する段階が賦活化ガーネット物質を含むセラミック粉体を調製することを含んでなる、請求項 20 乃至請求項 24 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、広義にはセラミックに関するものであり、さらに具体的には、第一のセラミック物質と第二の物質とを同時に焼成して得られる発光性セラミック物質と介在反射性物質とからなる複合物品に関する。

【0002】**【従来の技術】**

10

20

30

40

50

発光性物質は、電磁スペクトルのある部分におけるエネルギーを吸収して、電磁スペクトルの異なる部分におけるエネルギーを放出する。「蛍光体」又は「シンチレーター」とも呼ばれる大半の発光性物質は、電磁スペクトルの可視域外の放射線の吸収に応答して電磁スペクトルの可視域内の放射線を放出する。大半の蛍光体が応答する電磁スペクトル部分は、スペクトルの可視域よりも高エネルギー側である。例えば、（蛍光灯などでの）紫外線に応答する蛍光体、（ブラウン管などでの）電子に応答する蛍光体、及び（X線撮影法などでの）X線に応答する蛍光体などがある。

【0003】

発光性物質を用いた用途の一例はコンピュータ断層撮影（CT）スキャナである。CTスキャナでは、X線源とX線検出器列を被検体の両側に配置して、互いの位置関係を固定した状態で被検体の回りを回転させる。通例、CTスキャナは固体シンチレーターを含んでおり、これは透明な固体の形態にある発光性物質からなる。CTスキャナの典型的な検出器列は個々のシンチレーターバーを複数並べたものを含んでおり、各シンチレーターバーにはその蛍光を対応する電気信号へと変換する光検出器ダイオードが結合している。セルのシンチレーターはそのセルに入射したX線を吸収して発光し、該セルの光検出器で集光する。データの収集時、検出器列の各セルは、その列の当該セルのその時点での光強度を示す出力信号を与える。通例、CTスキャナ内の発光性物質は線形特性を有してその光出力は吸収放射線量の線形関数であり、その光出力を励起放射線強度と直接関係づけることができる。CTスキャナの技術分野で周知のように出力信号を処理して被検体の像を作る。

【0004】

光検出器ダイオードの位置する面以外のシンチレーターバーの面に反射コーティングを設けるのが一般に有利である。コーティングは列の個々のシンチレーターバーで生じた光を反射する。コーティングの反射特性は、光が1つのシンチレーターバーから他のシンチレーターバーに伝わる（一般に「クロストーク」と呼ばれる）のを阻止することにより、像の精度を改善する。

【0005】

反射層で隔てられた多数のシンチレーターバーからなる検出器列の様々な形成方法が当技術分野で公知である。通例、シンチレーター材料の製造は、適当なセラミック粉体を調製し、粉体を粉砕し、粉体をプレスしてウェハを形成することによって行われる。次にウェハを焼成して通例は理論密度の99%を超える密度にする。

【0006】

従来の形成法で起こることが知られている一つの問題は、焼成段階でウェハに反りが生じることである。かかる反りは、シンチレーター材料での不均一な密度分布によって収縮率に差が生じるためである。用途によってはシンチレーターバーの寸法公差が極めて小さく、例えば0.0013cm（0.0005インチ）未満のこともあるので、シンチレーターバー焼成時の収縮差のため、さらに加工しなければバーの最終寸法を達成するのが極めて困難になることがある。そこで、シンチレーターウェハは焼成後所望寸法まで研削、ラッピング及び研磨するのが通例であるが、これは費用と時間がかかることになる。シンチレーターバーの表面に反射コーティングを設けるプロセスも、多数の処理段階を必要とするので、費用がかさむことになりかねない。

【0007】

検出器列の他の形成方法が知られている。例えば、ドイツ特許出願公開第19709690A1号には、高密度層と高多孔質層とを交互に含んだ層構造をもつセラミック素子が開示されている。多孔質層は隣り合った高密度層間にブリッジを形成する超小型構造体を含んでいる。しかし、この方法ではシンチレーター素子同士がブリッジで光学的に結合した検出器列が得られるが、これはクロストークを起こすことになり、デバイスの画像精度を低下させる。

【0008】

ドイツ特許出願公開第19709691A1号には、スペーサ構造体を備えた未焼成セラ

10

20

30

40

50

ミック素子を積み重ねて焼成した構造化セラミック素子の製造法が開示されている。未焼成セラミック素子を焼成した後スペーサ構造体間のキャピティーに機能補助物質を添加することができる。しかし、この場合も、スペーサ素子はセラミック素子と光学的に結合しており、そのためデバイスの画像精度が低下する。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、公知の方法でみられる問題を回避しながら、シンチレーターバー間に反射層が介在した検出器列を容易かつ有効に形成する方法を開発することが望まれる。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明の一実施形態では、複合物品の製造方法は、互いに隙間ができるように間隔をおいて並んだ複数の未焼成セラミック素子を形成する段階、上記隙間を第二の物質で充填する段階、及び第二の物質と共に未焼成セラミック素子を焼成して複合物品を形成する段階を含んでなる。第二の物質は、焼成後、焼成セラミック素子内の実質的にすべての光が隣接する焼成セラミック素子に到達するのを防ぐ反射層として機能する。これら複数の未焼成セラミック素子は射出成形で形成することができ、各々が共通の連結部材から延在するものであってもよい。

【 0 0 1 1 】

隙間を充填する段階は、第二の物質を粉体として含んだスラリーを形成し、スラリーに未焼成セラミック素子を浸漬することによって実施し得る。この隙間を充填する段階は、粉体形態の第二の物質を隙間に噴霧することによっても実施し得る。隙間を充填する第二の物質は未焼成セラミック素子の形成に用いたものと同一物質であってもよいが、例えば充填密度及び／又は粒度などが異なる。

【 0 0 1 2 】

未焼成セラミック素子を反射体組成物と共に焼成するプロセスは、焼成時の寸法制御を改善するとともに、加工コストを低減する。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

本発明の他の特徴及び利点は以下の詳細な説明並びに添付の図面から明らかとなる。

【 0 0 1 4 】

図 1 は、コンピュータ断層撮影 (C T) スキャニングシステムの一例を示す。 C T スキャニングシステム 1 0 0 は円筒形エンクロージャ 1 1 0 を有しており、その中に走査しようとする患者又は対象物が置かれる。ガントリー 1 1 2 がシリンダー 1 1 0 を圍繞して、シリンダー軸の回りを回転するように構成されている。ガントリー 1 1 2 は、ガントリー上の電子機器をシステムの残りに接続するため、用いるシステムに応じて、完全に一回転した後戻るようにも設計し得るし、或いは連続回転するようにも設計し得る。ガントリー上の電子機器は X 線源 1 1 4 を含んでいるが、X 線源は通例扇形 X 線ビームを発生し、シリンダー 1 1 0 のガントリーの反対側に計装されたシンチレーター検出器列 1 1 6 に入射する。X 線源の扇形パターンは X 線源と検出器列 1 1 6 とで画成される平面内に位置する。

【 0 0 1 5 】

シンチレーター検出器列 1 1 6 の各セル 1 1 8 にはシンチレーター材料からなる固体透明バーとシンチレーターバーに光学的に結合した光検出器ダイオードとが組み込まれている。各光検出器ダイオードの出力はガントリー上に計装された演算増幅器に接続される。各演算増幅器の出力は、個々の導線 1 2 0 又は他の電子機器によってコンピュータ断層撮影システムの主制御系 1 5 0 に接続される。図示した実施形態では、X 線源の電力とシンチレーション検出器列の信号とがケーブル 1 3 0 によって主制御系 1 5 0 へと伝えられる。別法として、ガントリーの連続回転が望まれる場合には、スリップリング又は光もしくは無線伝送を用いてガントリー電子機器を主制御系 1 5 0 に接続してもよい。このタイプの C T スキャニングシステムでは、シンチレーター材料を用いて入射 X 線を光へと変換し、

10

20

30

40

50

光を光検出器ダイオードで検出して電気信号へと変換し、電気信号を画像形成その他の目的に処理すればよい。

【 0 0 1 6 】

検出器列 1 1 6 内のシンチレータバーは通例近接して隔設され、その一面、すなわち前面から放射線が入る。シンチレータバー内で放出された光は前面と反対側の後面へと伝えられ検出される。光の放出は照射体積内のあらゆる場所で起こり得るので、あらゆる方向へと進行し得る。そのため、放出された光が後面以外の面に向かって伝わる確率が比較的高い。そこで、各シンチレータバーは、光をシンチレータバー内で後面の光検出器に向けて反射する反射コーティングを外面に含んでいるのが通例である。反射コーティングは 1 つのシンチレータバー内部の光が隣接シンチレータバーに到達するのを防ぐ。

10

【 0 0 1 7 】

本発明の一実施形態では、検出器列 1 1 6 の製造は、互いに隙間ができるように間隔を置いて並んだ複数の未焼成セラミック素子を形成することによって行われる。次いで、隙間を反射性物質で充填し、(未焼成セラミック素子と介在反射性物質からなる)複合物品を焼成する。「未焼成セラミック」という用語は、バインダーを含むか含んでいないかを問わずセラミック材料についていう。未焼成セラミック材料は理論密度未満(通例、理論密度の 6 5 % 未満)の密度を有しており、通例は開放気孔構造を有している。「未焼成セラミック」という用語は、従前素焼きセラミック材料として知られているもの、例えばバインダーを除去するとともに、圧粉体での粒子同士のネッキングを通してその機械的安定性を増大させるためセラミック成形体を予備焼成して得られる材料を包含する。したがって、未焼成セラミック材料は理論密度の約 9 0 % 以下の密度を有し得る。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の一実施形態では、未焼成セラミック素子は、好適なセラミック粉体を調製し、セラミック粉体をバインダー中に分散して、得られた組成物を未焼成セラミック素子の列の形状に射出成形することによって形成される。

【 0 0 1 9 】

図 2 に、射出成形で形成した複合物品の一例を示す。複合物品 2 1 6 は、各々一つの連結部材 2 2 0 から延在した多数の未焼成セラミック素子 2 1 8 を含んでいる。図 2 に示す通り、連結部材 2 2 0 は長方形の形をしており、複合物品 2 1 6 の辺「x」と「z」に沿って延在している。連結部材 2 2 0 は厚さ「t」を有する。連結部材 2 2 0 は未焼成セラミック素子 2 1 8 と一体につながっている。

30

【 0 0 2 0 】

発光性物質は X 線透過方向(矢印 2 1 0 で示す)に厚さ「y」を有する。焼成後の厚さ「y」は通例約 2 ~ 4 mm であるが、辺 x 及び z は各々通例約 2 0 ~ 4 0 mm の長さを有する。焼成後のセラミック素子間の隙間は通例約 1 0 0 ~ 1 3 0 ミクロンの幅である。これらの寸法が単なる例示にすぎないことはいうまでもない。

【 0 0 2 1 】

図 2 に示す通り、シンチレータ列の各素子は反射層 2 2 4 で隔てられている。反射層 2 2 4 は列の個々の素子 2 1 8 内で発生した光を反射する。好ましくは、反射層は鏡面反射体ではなく、拡散反射体である。鏡面反射体ではいずれかの鏡面に当たった光が反射してシンチレータバー内に戻る。結局、反射光の一部が後面に到達して検出される。この過程では幾つかのタイプの損失が生じ、光の出力は所望値よりも低くなる。例えば、光が垂直に近い入射角で鏡面反射面に当たると、後面に到達するまでに多数の反射が必要となる。銀のような優れた反射体でも反射するのは入射光の約 9 5 % にすぎず、その残りは吸収される。そこで、一回の反射で約 5 % の光が損失する。シンチレータバーの表面で何回も反射すれば、ごく僅かな光しか残らない。さらに、面から面へと何度も反射する間、バー透過時にシンチレータ材料によって光が吸収される。対照的に、反射体ではなく散乱体として作用する拡散反射体では、こうした問題はかなり回避される。例えば、垂直入射角で拡散反射体に当たった光はほぼ余弦分布で放射される。そこで、バー内へと戻る入射エネルギーの割合は格段に高まり、その反射角度は後面に達するのに有効な浅い角度で、

40

50

他の面との相互作用も減る。

【0022】

図4に、未焼成セラミック素子がグリッド又は画素構造の形態を取る本発明の別の実施形態を示す。反射体物質の充填された隙間424は直交する2方向に走っている。未焼成セラミック素子418は一つの連結部材420から延びる。

【0023】

未焼成セラミック素子の列の製造に使用し得るセラミック粉体の一例は Gd_2O_3 、 Y_2O_3 及び1種類以上の希土類酸化物賦活剤からなる。この実施形態では、シンチレーターバーは、 Gd_2O_3 約5～50モル%、 Eu_2O_3 及び Nd_2O_3 からなる群から選択される希土類酸化物賦活剤約0.02～12モル%、並びに Pr_2O_3 及び Tb_2O_3 からなる群から選択される1種類以上の残光低減剤約0.003～0.5モル%から実質的になる組成を有する。このシンチレーター組成物の残部は Y_2O_3 である。

【0024】

この実施形態のセラミック粉体は、例えば純度99.99～99.9999%のイットリア及びガドリニアのサブミクロン乃至ミクロン粉体を、酸化物、シュウ酸塩、炭酸塩もしくは硝酸塩の形態の所望の希土類賦活剤又はそれらの混合物と混合することによって調製できる。液体ビヒクルとして例えば水、ヘプタン又はアルコールを用いてメノウ乳鉢と乳棒又はボールミルで所定の成分を混合すればよい。乾式ミリングを混合及び粉体凝集物の解体のために用いてもよく、好ましくはボールミル内での粉体の詰まりや粘着を防ぐため1～5重量%のステアリン酸又はオレイン酸のような粉碎助剤を用いる。化学成分を硝酸塩、炭酸塩又はシュウ酸塩の形態で添加したときは、通例、セラミックシンチレーターの製造前に対応酸化物を得るための焼段階が必要とされる。

【0025】

上述のシンチレーター材料のある具体的な製造方法では、ガドリニア、ユーロピウム及びイットリアの酸化物化合物を硝酸に溶解して硝酸塩溶液とする。酸化プラセオジウムを含む組成物では、 Pr_6O_{11} も硝酸に溶解させる。次に、これら2種類の硝酸塩溶液を混合し、シュウ酸の過飽和溶液に添加して、共沈結晶性シュウ酸塩粉体を生じさせる。シュウ酸塩粉体を洗浄乾燥した後、約800の空気中での加熱によって焼して所望の酸化物粉体を得る。

【0026】

酸化テルビウムを含む組成物では、 Pr_6O_{11} に代えて又は加えて Tb_4O_7 を硝酸に溶解して硝酸塩溶液を生じさせ、これをガドリニア、ユーロピウム及びイットリアの硝酸塩溶液と混合する。なお、 Pr_6O_{11} 及び Tb_4O_7 は、シンチレーター材料の製造法での焼成のような熱処理時にシンチレーター組成物中でそれぞれ Pr_2O_3 と Tb_2O_3 へと転化する。ユーロピウムに代えて又は加えてネオジウムを賦活剤として使用することもできる。この場合、 Nd_2O_3 を硝酸塩溶液に添加する。

【0027】

Eu_2O_3 の望ましい濃度は約1～6モル%である。 Nd_2O_3 は好ましくは約0.05～1.5モル%の濃度で添加される。 Gd_2O_3 の濃度は一般に約5～50モル%とし得る。この製造法のさらに詳しい説明は米国特許第5521387号に記載されており、その開示内容は文献の援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【0028】

本発明の別の実施形態では、シンチレーター組成物は、母材ガーネットをX線又は光ルミネセンスのため適当なイオンで賦活化したものからなり、かかる賦活イオンには、例えばクロム、セリウム、ネオジウムその他のカチオン又はこれらの混合物などがある。これらの材料の母材ガーネットは、例えばガドリニウムガリウムガーネット($Gd_3Ga_5O_{12}$)やイットリウムアルミニウムガーネット($Y_3Al_5O_{12}$)のような三元素系(2種カチオン)であってもよいし、或いは例えばガドリニウムスカンジウムガリウムガーネット($Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$)やガドリニウムスカンジウムアルミニウムガーネット($Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$)のように4元素以上からなるものでもよい。

【 0 0 2 9 】

かかる組成物のシンチレーター粉体原料は適量の所望カチオンの塩酸溶液を作ることによって調製できる。適量とは、所望の相対比のカチオンを含む最終透明物体が得られるような相対的濃度を意味する。例えば、カチオンがカチオン原料の塩酸溶液中での濃度と同じ相対濃度で最終透明物体中に存在するような場合には、その相対濃度は塩酸溶液中での所望濃度である。原料塩酸溶液を最終透明多結晶質物体へと転化させるプロセスで1種類以上のカチオンの量がその他のカチオンの量に対して相対的に減少する場合には、原料塩酸溶液における適量は所望の組成を有する最終透明ガーネット物体が得られるような量である。

【 0 0 3 0 】

この原料塩化物溶液の一つの調製方法は、酸化物の形態の原料カチオンを熱濃塩酸に溶解することである。カチオン原料は所望により酸化物ではなく塩化物として準備してもよい。その他の原料化合物も使用できる。原料が熱濃塩酸に完全に溶解したら、得られた溶液を室温に冷却する。得られた溶液は透明で、いかなる原料の析出又は沈殿もあってはならない。原料の析出や沈殿が生じた場合には、溶液を再度加熱して、再度室温に冷却したときに析出や沈殿が全く起こらないように追加の塩酸を溶液に加えるべきである。換言すれば、原料が室温での溶解度以上に存在することがないように十分な塩酸を使用すべきである。

【 0 0 3 1 】

これとは別個に、シュウ酸アンモニウム又はそれぞれの量のアンモニアとシュウ酸を溶解することによってシュウ酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を形成する。カチオン含有塩化物溶液と完全に反応するように十分なシュウ酸アンモニウムを調製しなければならない。シュウ酸アンモニウム溶液は通例約7.5～約9.5のpH、さらに典型的には8.0～8.5のpHを有する。

【 0 0 3 2 】

小バッチを作成する際には、シュウ酸アンモニウム溶液を攪拌しながらシュウ酸アンモニウム溶液に塩化物カチオン原料溶液を滴下してもよい。通例、これら2種類の溶液が接触すると白色析出物が生じる。少量調製する場合には、混合容器中に磁気攪拌棒を使うのが、これらの溶液を混合する好ましい方法である。塩化物原料溶液がすべてシュウ酸アンモニウム溶液に添加されれば、析出物の生成は完了する。

【 0 0 3 3 】

この析出段階で、析出物は、最初シュウ酸塩溶液中に析出物がコロイド状に懸濁して存在する充分小さい粒子として形成される。析出段階の完了後、コロイド状懸濁物はゆっくりと沈降して、容器の底の白色の析出物とその上の透明な溶液が残る。この沈殿過程は析出物を含む液体をろ過及び/又は遠心することで促進し得る。

【 0 0 3 4 】

所望により、液体から析出物を分離する前に析出物を水及び/又はアルコールで洗浄してもよい。そうするには、析出物を沈殿させ、液体を流し捨てるなどして大半の液体を除き、洗浄用の水又はアルコールを加え、析出物を再度沈殿させ、透明な液体を再度除去すればよい。最終的な透明ガーネットに高純度及び/又は厳密に制御された組成が望まれる場合には、洗浄水は高純度脱イオン水であるべきであり、アルコールは標準試薬級の純度のものであるべきである。この洗浄工程で過剰のシュウ酸アンモニウム及び塩化アンモニウムなどの反応生成物が析出物から除去される。析出物を次いでろ過、遠心その他の技術によって洗浄溶液から分離する。析出物は、例えば約110の温度で一日オープン乾燥するか又は真空乾燥するなどして乾燥するのが好ましい。乾燥析出物を次いで空気中約750の温度に加熱して熱分解する。

【 0 0 3 5 】

この粉体を通例ボールミルで、例えばジルコニア粉碎媒体とメチルアルコールやイソプロピルアルコールのような液体ビヒクルを用いて粉碎する。ボールミルによる粉碎時間は約4～24時間が有効である。別法として、約60～約100psiの設定圧力での流体工

10

20

30

40

50

ネルギーミリング又はジェットミリングを利用し得る。

【 0 0 3 6 】

粉碎した粉体の粒度分布は通例約 0 . 1 ~ 2 ミクロンの範囲である。この粉碎した粉体をプレスした圧粉体は理論密度まで焼成できる。賦活ガーネット系シンチレーターに適したセラミック粉体の製造法のさらに詳しい説明は米国特許第 5 4 8 4 7 5 0 号に開示されており、その開示内容は文献の援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【 0 0 3 7 】

所望のセラミック粉体を調製すれば、セラミック粉体から未焼成セラミック素子の列を形成できる。一実施形態では、セラミック粉体を適当なバインダーに分散させ、未焼成セラミック素子の列を射出成形によってニアネットシェイプに一体成形する。こうして一体成形した列は製造面で有利である。例えば、適当な反射体材料を素子間の隙間に充填することによって各セラミック素子に反射コーティングを容易に設けることができる。また、反射体材料とセラミック素子の同時焼成プロセスによって、焼成時のセラミック素子の寸法制御が向上し、ひいては従来の後段の加工段階がある程度或いは全く必要なくなる。

【 0 0 3 8 】

射出成形工程では、セラミック粉体を適当なバインダーとブレンドする。このブレンド段階は、例えば高強度ミキサーで行うことができる。適当なバインダーの一例は、融点 5 2 ~ 5 8 のパラフィンワックス 3 3 + 1 / 3 重量部、融点 5 9 ~ 6 3 のパラフィンワックス 3 3 + 1 / 3 重量部、及び融点 7 3 ~ 8 0 のパラフィンワックス 3 3 + 1 / 3 重量部からなる。これらパラフィンワックスはアルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)からそれぞれ製品番号 3 1 7 6 5 9、3 2 7 2 1 2、及び 4 1 1 6 7 1 として入手できる。パラフィンワックス 1 0 0 重量部に対して白蜜ろう 4 重量部、オレイン酸 8 重量部及びステアリン酸アルミニウム 3 重量部を添加する。

【 0 0 3 9 】

別法として、バインダーは、例えば、蜜ろうのような低融点ワックスと、高融点のポリプロピレンやポリエチレン - エチルビニルアセテートコポリマーのようなポリマーと、ステアリン酸のような潤滑剤との組合せからなっているてもよい。セラミック粉体の射出成形に好適な他のバインダーは、例えば米国カリフォルニア州トランス(Torrance)のアライド・シグナル社(Allied Signal Inc.)及び米国ニューヨーク州バッファローのベンチマーク・セラミクス(Benchmark Ceramics)から市販されている。

【 0 0 4 0 】

射出成形によって未焼成セラミック素子の列を製造する装置の一例を図 3 に示す。図 3 には、シンチレーター材料を収容したインジェクタ 3 7 0 と共に金型 3 6 0 が示してある。この射出成形プロセスでは、成形用組成物、例えば有機バインダーに分散したセラミック粉体を軟化点まで加熱し、インジェクタ 3 7 0 を用いて金型 3 6 0 内に射出して所望の形状とする。金型 3 6 0 は本体部 3 6 2 とカバー部 3 6 4 を含み得る。

【 0 0 4 1 】

射出成形プロセスでは、インジェクタ 3 7 0 により通路 3 7 2 を介して金型をシンチレーター材料で充填する。シンチレーター材料は射出後金型内で冷えて硬化する。シンチレーター材料の硬化後にインジェクタと金型のカバー部 3 6 4 を外す。次に、成形品(この場合は未焼成セラミック素子の列)を金型から取り出す。射出成形後の未焼成セラミック素子の密度は通例理論密度の 4 5 ~ 6 5 % である。

【 0 0 4 2 】

本発明の例示的实施形態でニアネットシェイプの未焼成セラミック素子列を形成するその他の方法には、スリップキャストとゲルキャストがある。未焼成セラミック素子の列は、未焼成セラミック材料のブロックにダイヤモンドソーなどで溝を機械加工することによっても形成できる。未焼成セラミック材料のブロックはアイソスタティック成形、押出又は射出成形のような慣用法によって形成できる。

【 0 0 4 3 】

次に、未焼成セラミック素子間の隙間を図 2 又は 4 に示す通り反射体材料で充填する。一

10

20

30

40

50

実施形態では、反射体材料を適当な液体中に分散した反射体粉体からなる液体スラリーの形態で供給する。未焼成セラミック素子の列をスラリーに浸漬する。そうするには、例えば未焼成セラミック素子の列を適当な大きさの容器の内部に入れればよい。容器は通例、未焼成セラミック素子の列がスラリー中に完全に沈むようにその列の高さよりも高い側壁を有している。隙間及び列の上にスラリーを注入する。所望により、浸透を促進するために反射体スラリーを隙間に真空含浸してもよい。

【0044】

反射体粉体は、例えば、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化タンタル、ランタニドの酸化物、アクチニドの酸化物のような耐熱酸化物、チタン酸バリウムのようなチタン酸塩、高融点アルミン酸塩、重金属酸化物のケイ酸塩、及びこれらの混合物を含み得る。適当な反射体粉体の一例は酸化イットリウム又は酸化イットリウムと気孔形成剤としての炭素との混合物である。反射体粉体は通例、高屈折率（例えば約1.80を超える屈折率）と、反射すべき光の波長の $1/3 \sim 2/3$ の平均粒径を有する。通例、シンチレーター用途には、シンチレーターバーで発生する光の波長は400～700ナノメートルの範囲である。通例、反射体粉体は、反射体材料がシンチレーター材料と融合したり過剰に反応したりしないように高い融点（例えばシンチレーター材料の融点以上の融点）を有する。

10

【0045】

反射体粉体は、水又はアルコール類やオレフィン類のような有機溶媒などの適当な液体に分散し得る。ポリアルコール、アクリレート、アクリロイド及びアクリルアミドのような追加の有機バインダーを配合して乾燥スラリーに強度を与えてもよい。粉体の分散は、当技術分野で周知のように、高分子電解質などの適当な分散剤や湿潤剤を用いて促進し得る。

20

【0046】

未焼成セラミック素子の列にスラリーを充填した後、スラリーを乾燥又は空気硬化させて、固化した反射性物質と未焼成セラミック素子の列からなる複合物品を形成する。反射体スラリーは、例えば約80～90に約7～9時間加熱して反射体組成物中のバインダーを重合させることによって硬化できる。所要に応じて、スラリーを酸化して炭素を燃焼させることもできる。

【0047】

本発明の別の実施形態では、反射性物質は別の方法で未焼成セラミック素子の列に充填できる。例えば、粉体をドライエアロゾルとして噴霧するなど加圧下で素子間の隙間に乾燥粉体を押し込むことによって、未焼成セラミック素子の列の表面上に反射層を形成することができる。未焼成セラミック素子間に挿入される乾燥粉体は未焼成セラミック素子と同一材料であってもよいが、粒度及び充填密度のいずれか又は両方が異なる。一例として、未焼成セラミック素子は密度が理論密度の約55～65%で平均粒径が約0.5～0.7ミクロンである賦活化イットリア-ガドリニア材（例えば、イットリアとガドリニアと上記のユーロピウムなどの1種類以上の希土類酸化物賦活剤からなる材料）からなり、反射体粉体は同じ賦活化イットリア-ガドリニア材からなるが、その密度は理論密度の約25～35%であり、平均粒径は約0.2～0.3ミクロンである。

30

40

【0048】

反射体粉体の充填密度の方が低いため、得られる反射体材料は焼成時に未焼成セラミック素子よりも低密度となり、収縮度は小さくなる。反射体材料の収縮度が小さいことで、焼成時にセラミック素子の列がその形状と寸法の完全性を維持する程度は反射体材料がない場合よりも高くなるという利点が見られる。得られる最終反射層の気孔は、その反射層に入ってくる光を散乱してシンチレーター素子へと戻す働きをし、素子間の光学的なクロストークを阻止する。

【0049】

未焼成セラミック素子間に反射層を設けるさらに別の方法では、モリブデンやタンゲステンのような耐熱金属箔を所望の反射体粉体で被覆し、被覆された箔をセラミック素子間の

50

隙間に挿入し、得られた複合物品を焼成する。金属箔を被覆するには、例えば、アクリル系エマルションのようなバインダーに反射体粉体を分散させてペイントを作り、金属箔上に粉体を塗布することができる。金属中間層は追加の光障壁となり、シンチレーター素子間のクロストークをさらに低減する。

【 0 0 5 0 】

未焼成セラミック素子の列又は反射体組成物が1種類以上のバインダーを含んでいる場合、通例、未焼成セラミック素子の列及び/又は反射体組成物からバインダーを除くため複合物品に対して予熱段階を実施する。予熱段階は、通例、加熱速度が毎時約3~100で、温度範囲が120~600で、加熱時間が6~168時間、特に6~48時間という加熱サイクルを含んでおり、かかる加熱サイクルは、有意の変形を起こさずに未焼成セラミック素子の列及び/又は反射体組成物から有機バインダーを除去するのに有効である。別法として、未焼成セラミック素子の列をその列の素子間に反射層を設ける前に予熱してバインダーを燃焼させてもよい。予熱段階後の未焼成セラミック素子の密度は通例理論密度の約55~70%である。所望により、複合物品を予熱する段階、反射体組成物を硬化させる段階、及び複合物品を焼成する段階は、中間冷却を行わずに一回の加熱工程で実施することもできる。

【 0 0 5 1 】

次に、複合物品を制御された雰囲気中高温で所望の時間焼成してセラミックの密度をほぼその理論密度まで高め、透明な物質を形成する。この焼成段階を実施するには、例えば、複合物品を真空中又は還元性もしくは酸化性の雰囲気中、毎時約100~700の速度で、約1800~2100の焼成温度まで加熱すればよい。焼成温度を約1~30時間保った後、約2~10時間かけて複合物品を室温まで冷却する。別法として、焼成工程は最終焼成温度よりも低い温度に保持する段階を含んでいてもよい。例えば、複合物品を毎時約300~400の速度で約1600~1700の保持温度まで加熱することができ、約1~20時間保持した後、温度を毎時約25~75の速度で約1800~2100の温度に上げ、約1~10時間の間最終焼成することができる。焼成とは、加熱によってセラミック材料の密度をその理論密度まで高める工程をいう。焼成シンチレーター材料は通例理論密度の99.9%を超える密度を有する。

【 0 0 5 2 】

焼成後充填反射体領域は、粉体の特定の組成、焼成前の低い密度(通例、理論密度の25~55%)、及び焼成後得られる低い密度(通例、理論密度の50~99.5%、特に70~80%)のため、不透明のままである。不透明な反射層はシンチレーターバーから放出された光を反射し、シンチレーターバーの1つで発生した実質的に全部の光が隣接するシンチレーターバーに伝播するのを阻止する。

【 0 0 5 3 】

未焼成セラミック素子を緻密化して透明状態にすると共に反射層を部分的に焼成して不透明な反射体にする焼成工程の後、セラミック素子の列の連結部材220、420を慣用法で除去すればよい。その後、列の残りを所要の厚さ、通例は約3mmに仕上げ加工し、さらに加工してシンチレーターモジュールを形成することができる。

【 0 0 5 4 】

通例、厚さ100ミクロン(4ミル)の最終反射性物質は98%を超える反射率が、3%未満の透過率、3%未満の可視波長吸光度、及び10%未満の放射線損傷を有する。放射線損傷は、1MradのX線照射後の可視波長の反射能の変化と定義される。

【 0 0 5 5 】

未焼成セラミック素子の列と介在反射体からなる複合物品を形成するさらに別の方法では、未焼成セラミック素子の間に反射体材料の層を挟み込んだサンドイッチ構造体を製造する。このためには、1)未焼成セラミック素子を所望の厚さの反射体層で被覆し、その組合せを積み重ねて所望の列を形成し、得られた複合構造体を焼成するか、2)未焼成セラミック素子上に所望の厚さの反射体粉体の層を形成し、そのような未焼成セラミック素子を多数作って列を形成し、得られた複合構造体を焼成するか、3)予めテープの形状に製

10

20

30

40

50

造した反射体材料の層を未焼成セラミック素子間にサンドイッチ状に挟んでスタックを形成し、得られた複合構造体を焼成するか、或いは4)複数の未焼成セラミック素子をジグ中に並べ、複数のセラミック素子をスラリー中に浸漬し、スラリーを乾燥させ、得られた複合物品を焼成すればよい。

【0056】

【実施例】

イットリア - ガドリニア材からなる図2に示す未焼成セラミック素子の列を、36mlの脱イオン水、0.85gの分散剤Darvan 821A、2.0mlの NH_4OH 、及び50gの純度99.99%の蛍光体級の Y_2O_3 (モリー社(Moly Corporation))という組成を有する反射体スラリーと共に焼成した。スラリーペイントを5分間振盪した。次に、未焼成セラミック素子の列をピーカーに入れた。約半分のスラリーをピーカー中に注ぎ、列を覆った。ピーカーを真空チャンバに入れ、30分間真空に保った。次にピーカーを真空チャンバから取り出し、約1時間列を乾燥させた。次に未焼成セラミック素子の列をBrew炉に入れ、ほぼ理論密度まで焼成した。

【0057】

得られた物品はシンチレーターバーとその中に介在反射体層を有する複合構造体であった。この複合構造体の寸法を測定して、この具体例の方法によって達成された寸法安定性を確かめた。特に、各シンチレーターバーの幅(図2の「r」)と各反射層の幅(図2の「s」)をバーの長さに沿って3つの点(図2の「u」、「v」、「w」)で測定した。16のバーと反射体の平均と標準偏差(σ)のデータをミクロンで表に示す。

【0058】

【表1】

位置	u		v		w	
バー/反射体	バー	反射体	バー	反射体	バー	反射体
平均 (μm)	911.1	125.7	913.4	125.0	916.9	121.4
σ (μm)	4.06	13.7	8.13	16.5	6.86	9.40

【0059】

本発明のこの実施形態に従って形成された複合構造体を、反射体材料を介在させないで形成し焼成した類似の構造体(「比較構造体」)と比較した。比較構造体は研磨の際にシンチレーターバーの端が割れて破片になる傾向があるのでその寸法の測定は困難であった。しかし、目視で比較したところ、表1に記載した本発明の実施例で達成された寸法安定性は比較構造体の寸法安定性より明らかに優れていた。

【0060】

以上開示した実施形態を考慮すれば本発明の他の実施形態は当業者に明らかであろう。本明細書及び実施例は単なる例示であり、本発明の範囲と思想は特許請求の範囲に定義した通りである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態によるコンピュータ断層撮影スキャニングシステムの図である。

【図2】 本発明の一実施形態による、複数の未焼成セラミック素子と、これら素子間に介在反射物質とを含む複合物品の図である。

【図3】 未焼成セラミック素子の列を射出成形する装置の一例の図である。

【図4】 本発明の別の実施形態による、複数の未焼成セラミック素子と、これら素子間に介在反射物質とを含む複合物品の図である。

【符号の説明】

100 CTスキャニングシステム

10

20

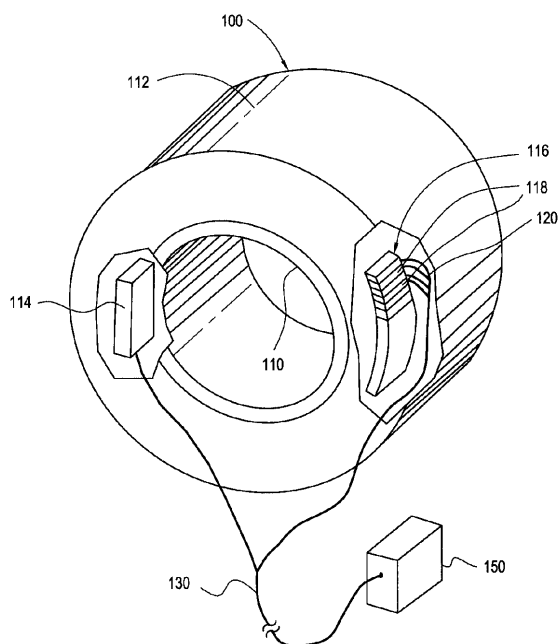
30

40

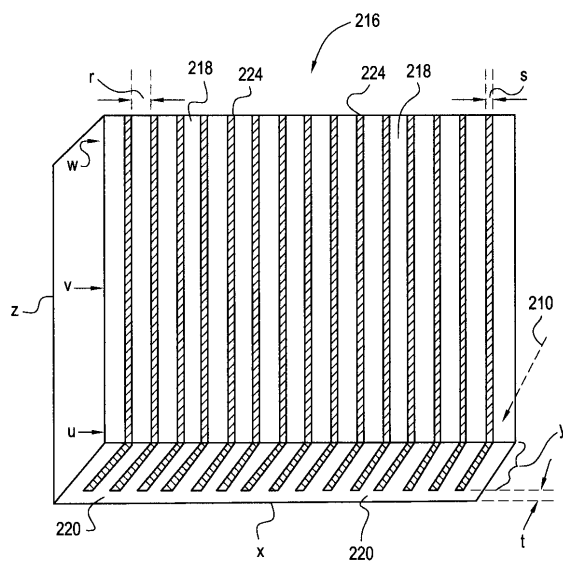
50

- 1 1 4 X線源
- 1 1 6 シンチレータ検出器列
- 2 1 6 複合物品
- 2 1 8、4 1 8 未焼成セラミック素子
- 2 2 0、4 2 0 連結部材
- 2 2 4、4 2 4 隙間（反射層）

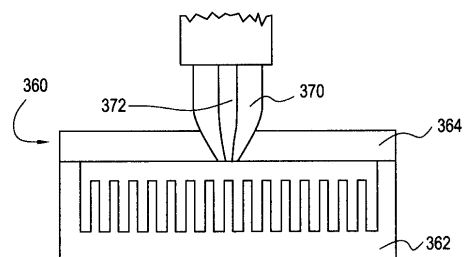
【図 1】



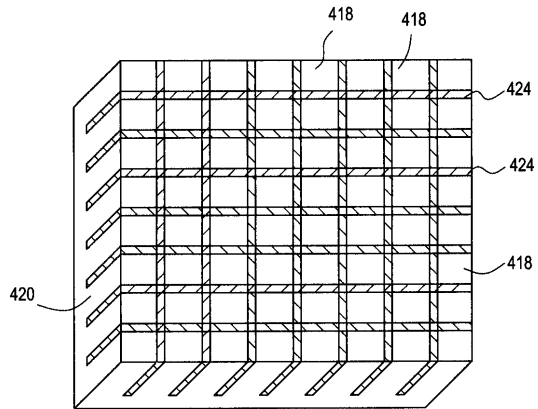
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/08 J
C 0 9 K 11/78 C P B

(72)発明者 スティーブン・ジュード・ダクロス
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、キャリッジ・ロード、61番
(72)発明者 ジェームズ・アンソニー・ブリュアー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、グレンビル、ヒルサイド・コート、7番

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開昭59-030882(JP,A)
特開昭61-271486(JP,A)
特開昭62-177474(JP,A)
特開平02-051087(JP,A)
特開平04-288393(JP,A)
特開平04-292421(JP,A)
特開平05-011060(JP,A)
特開平05-019060(JP,A)
特開平05-203755(JP,A)
特開平10-010235(JP,A)
特開平10-319126(JP,A)
特開平11-079742(JP,A)
特開2000-180555(JP,A)
特開2000-214266(JP,A)
特開2001-099941(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/42-35/51
G01T1/20
C09K11/00
C09K11/08
C09K11/78