

(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
2010 年 8 月 26 日(26.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/095737 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/80 (2006.01) C09K 11/00 (2006.01)
A61B 6/00 (2006.01) G01T 1/20 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) G01T 1/202 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052625
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 22 日(22.02.2010)
- (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 2009-039040 2009 年 2 月 23 日(23.02.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社(TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福田 幸洋(FUKUTA, Yukihiro). 大田 博康(OOTA, Hiroyasu). 石井 努(ISHII, Tsutomu). 船山 欣能(FUNAYAMA, Yoshitaka).
- (74) 代理人: 波多野 久, 外(HATANNO, Hisashi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6

号 宮田ビル 2 階東京国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLID-STATE SCINTILLATOR, RADIATION DETECTOR, AND X-RAY TOMOGRAPHIC IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 固体シンチレータ、放射線検出器および X 線断層写真撮影装置

(57) Abstract: Disclosed are a high-output solid-state scintillator with short afterglow, and a radiation detector and X-ray tomographic imaging device that use the solid-state scintillator. The solid-state scintillator contains silicon and fluorine in a polycrystalline material made from a Gd-garnet type oxide crystal of the compositional ratio represented by formula (1): $(M_{1-x-y}Gd_xQ_y)_3J_5O_{12}$ (In the formula, M is at least one of the elements La and Tb, Q is at least one of the elements Ce and Pr, J is at least one element selected from Al, Ga, and In, $0.5 \leq x \leq 1$, and $0.000001 \leq y \leq 0.2$). The solid-state scintillator contains 1-1000 ppm by mass of silicon relative to the Gd-garnet type oxide, and 1-100 ppm by mass of fluorine relative to the Gd-garnet type oxide.

(57) 要約: 短残光で高出力の固体シンチレータ、この固体シンチレータを用いた放射線検出器および X 線断層写真撮影装置を提供する。本発明に係る固体シンチレータは、下記式(1) $(M_{1-x-y}Gd_xQ_y)_3J_5O_{12}$ (式中、MはLaおよびTbの少なくとも1種の元素であり、QはCeおよびPrの少なくとも1種の元素であり、JはAl、GaおよびInから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0.000001 \leq y \leq 0.2$ である。)で表される組成比のGdガーネット構造酸化物の結晶からなる多結晶中にSiおよびフッ素が含まれる固体シンチレータであって、SiがGdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm~1000質量ppm、フッ素がGdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm~100質量ppm含まれる。

WO 2010/095737 A1

明 細 書

発明の名称：

固体シンチレータ、放射線検出器およびX線断層写真撮影装置

技術分野

[0001] 本発明は、X線等の放射線を可視光線等に変換する技術に関し、詳しくは、固体シンチレータ、この固体シンチレータを用いた放射線検出器およびX線断層写真撮影装置に関する。

背景技術

[0002] 医療診断、工業用検査、セキュリティ等の分野においてはX線断層写真撮影装置（X線CT装置）等の放射線検査装置を用いた検査が行われている。

X線CT装置は、通常、扇状のX線ビームであるファンビームX線を照射するX線管（X線源）と、X線管に対して対向配置され多数のX線検出素子を有するX線検出器と、X線検出器からのデータに基づき画像を再構成する画像再構成装置とを備える。被検体は、X線管とX線検出器との間に載置され、ファンビームX線の照射により断層面が撮影される。

[0003] X線CT装置は、ファンビームX線を照射してX線吸収データを収集する作業を、照射角度を断層面に対して例えば1度ずつ変えて繰り返して行う。そして、得られたデータをコンピュータで解析して被検体の断層面でのX線吸収率を算出し、この吸収率に応じた断層面の画像を構成する。

[0004] X線CT装置のX線検出器としては、X線の刺激により可視光線等を放射する固体シンチレータが用いられている。固体シンチレータとは、シンチレータのうち、セラミックまたは単結晶からなるシンチレータを意味する。

[0005] X線CT装置は、X線検出器として固体シンチレータを用いると、検出素子が小型化されチャンネル数を増やすことが容易であるため、高解像度化することができるため好ましい。

[0006] 従来、このようなX線検出器等の放射線検出器に用いられる固体シンチレータとしては、例えばタングステン酸カドミウム（ CdWO_4 ）、ヨウ化ナト

リウム（NaI）、ヨウ化セシウム（CsI）等の単結晶体、塩化弗化バリウム：ユーロピウム（BaFCl：Eu）、ランタンオキシ臭化物：テルビウム（LaOBr：Tb）、ヨウ化セシウム：タリウム（CsI：Tl）、タングステン酸カルシウム（CaWO₄）、タングステン酸カドミウム（CdWO₄）、特開昭58-204088号公報（特許文献1）に開示されるガドリニウムオキシ硫化物：プラセオジム（Gd₂O₂S：Pr）等が知られている。

[0007] これらの固体シンチレータのうち、Gd₂O₂S：Pr等の希土類オキシ硫化物セラミックスは、X線吸収係数が大きくて固体シンチレータの小型化が可能であるとともに、発光の残光時間が短いことから時間分解能が高いため、X線検出用シンチレータとして望ましく、広く実用化されている。

[0008] しかし、近年、患者へのX線被曝量を低減するため、短残光で高速スキャンが可能であるとともに、光出力が高いシンチレータが望まれている。

[0009] 従来、短残光の固体シンチレータとしては、発光イオンとして希土類のCe³⁺を用いたガーネット構造酸化物が知られている。

[0010] たとえば、特開2005-126718号公報（特許文献2）には（Tb_{1-y}，Ce_y）_a（Al，Ga，In）_zO₁₂や（Lu_{1-y}，Ce_y）_a（Al，Ga，In）_zO₁₂、国際公開第99/33934号パンフレット（特許文献3）には（Gd_{1-x}，Ce_x）₃Al_{5-y}Ga_yO₁₂等のガーネット構造酸化物が提案されている。

[0011] これらの固体シンチレータを製造する方法としては、ホットプレス（1軸加圧）法、HIP法（熱間等方圧加圧法）や真空焼結法で焼結体を作製する方法が用いられる。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開昭58-204088号公報

特許文献2：特開2005-126718号公報

特許文献3：国際公開第99/33934号パンフレット

特許文献4：特開2008-174432号公報

発明の概要

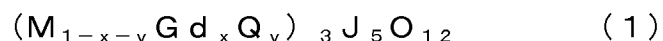
発明が解決しようとする課題

- [0013] Ceを含むガーネット構造酸化物からなる短残光の固体シンチレータを高出力化するためには、ガーネット構造酸化物を高密度で緻密な焼結体にして、X線の散乱の少ない構造にする必要がある。
- [0014] しかし、ガーネット構造酸化物がGdガーネット構造酸化物の場合には、ホットプレス（1軸加圧）法や真空焼結法での焼結プログラムの見直しのみではGdガーネット構造酸化物が緻密化した高密度な焼結体を得難いという問題があった。
- [0015] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、短残光で高出力の固体シンチレータ、この固体シンチレータを用いた放射線検出器およびX線断層写真撮影装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明は、CeおよびPrの少なくとも1種等を含む原料粉末を反応促進剤としてのフッ化物とともに焼成すると、ガーネット構造酸化物の単結晶の粉末が得られ、さらにこの単結晶の粉末であるGdガーネット構造酸化物からなる固体シンチレータの原料粉末を焼結させて固体シンチレータを作製する際に、焼結助剤としてシリカを添加すると、Gdガーネット構造酸化物がSiを含んで高密度な焼結体になることにより、短残光かつ高出力の固体シンチレータが得られることを見出して完成されたものである。
- [0017] 本発明に係る固体シンチレータは、上記問題点を解決するものであり、下記式（1）

[化1]



（式中、MはLaおよびTbの少なくとも1種の元素であり、QはCeおよびPrの少なくとも1種の元素であり、JはAl、GaおよびInから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0.000001 \leq$

$y \leq 0.2$ である。)

で表される組成比のGdガーネット構造酸化物の結晶からなる多結晶体中にSiおよびフッ素が含まれる固体シンチレータであって、前記Siが前記Gdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm～1000質量ppm、前記フッ素が前記Gdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm～100質量ppm含まれることを特徴とする。

[0018] また、本発明に係る放射線検出器は、上記問題点を解決するものであり、前記固体シンチレータを用いたことを特徴とする。

[0019] さらに、本発明に係るX線断層写真撮影装置は、上記問題点を解決するものであり、前記放射線検出器を用いたことを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明に係る固体シンチレータによれば、短残光で高出力の固体シンチレータが得られる。

[0021] また、本発明に係る放射線検出器によれば、高速スキャンが可能で高出力な放射線検出器が得られる。

[0022] さらに、本発明に係るX線断層写真撮影装置によれば、高速スキャンが可能で高出力なX線断層写真撮影装置が得られる。

発明を実施するための形態

[0023] [固体シンチレータ]

本発明に係る固体シンチレータは、特定の組成比のGdガーネット構造酸化物の結晶からなる多結晶体中にSiおよびフッ素が含まれ、バルク状の形態を有するものである。固体シンチレータのGdガーネット構造酸化物の結晶は単結晶であり、固体シンチレータはこの単結晶を複数個含む多結晶体である。

[0024] 固体シンチレータ中、Siの多くは、特定の組成比のGdガーネット構造酸化物の単結晶粒の粒子内に溶け込んで存在し、Siの残部は上記単結晶粒間の粒界に存在する。

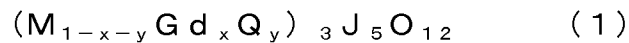
[0025] また、固体シンチレータ中、フッ素は主に多結晶体を構成する単結晶粒間

の粒界中に存在する。なお、フッ素は、単結晶粒中に存在していてもよい。

[0026] (G d ガーネット構造酸化物の結晶)

固体シンチレータを構成するG d ガーネット構造酸化物の結晶は、下記式(1)で表される組成比を有する。また、通常、G d ガーネット構造酸化物の結晶内に、S i 分も含まれる。

[0027] [化2]



式(1)中、MはL aおよびT bの少なくとも1種の元素であり、QはC eおよびP rの少なくとも1種の元素であり、JはA l、G aおよびI nから選択される少なくとも1種の元素である。

[0028] 式(1)中、xは0.5 ≤ x ≤ 1である。xが0.5 ≤ x ≤ 1であると、すなわちM、G dおよびQの合計量中のG dの含有量が50mol%以上100mol%以下であると、X線吸収係数および発光効率が高いため好ましい。

[0029] xが0.5未満であると、すなわちM、G dおよびQの合計量中のG dの含有量が50mol%未満であると、X線を十分に吸収することができないため発光出力が低くなるおそれがある。

[0030] 式(1)中、yは、0.000001 ≤ y ≤ 0.2、好ましくは0.001 ≤ y ≤ 0.1である。

[0031] 本発明に係る固体シンチレータにおいて、Q、すなわちC eおよびP rの少なくとも1種の元素は、式(1)で表されるG d ガーネット構造酸化物の発光効率を増大させるための付活剤である。yが0.000001 ≤ y ≤ 0.2であると、すなわちM、G dおよびQの合計量中のQの含有量が0.0001mol%以上20mol%以下であると、発光効率が高いため好ましい。

[0032] yが0.000001未満であると、すなわちM、G dおよびQの合計量中のQの含有量が0.0001mol%未満であると、発光に寄与するQの含有量不足のため発光効率が低くなるおそれがある。

[0033] y が 0.2 を超えると、すなわち M、Gd および Q の合計量中の Q の含有量が 20 mol % を超えると材料が着色するため透明性が低く十分な発光出力が得られないおそれがある。

[0034] (固体シンチレータ中のフッ素)

固体シンチレータ中のフッ素は、 Gd_2O_3 、 CeO_2 、 Al_2O_3 等の原料粉末と反応促進剤である AlF_3 等のフッ化物との混合物である反応促進剤含有粉末を焼成して得られた蛍光体粉末（固体シンチレータ製造用粉末）中に含まれるフッ素成分が、この蛍光体粉末を含む混合粉末を焼結して得られた固体シンチレータ中にフッ素として残存したものである。ここで、固体シンチレータ中のフッ素とは、フッ素単体のみならずフッ化物を含む意味で用いる。

[0035] 本発明に係る固体シンチレータ中において、フッ素は、フッ素単体としても存在するが、主として希土類フッ化物として存在する。固体シンチレータ中の希土類フッ化物は、たとえば EPMA により存在を確認することができる。

[0036] 本発明において、フッ素の含有量とは、フッ素単体に換算した質量を意味する。たとえば、フッ素が、フッ化物等のフッ素化合物と、フッ素単体と、の両者として検出された場合は、フッ素の含有量は、フッ素化合物をフッ素単体に換算したフッ素量と、フッ素単体のフッ素量と、を合計した値として算出されたものである。

[0037] 固体シンチレータ中、フッ素は、固体シンチレータの式 (1) で表される Gd ガーネット構造酸化物に対して 1 質量 ppm ~ 100 質量 ppm、好ましくは 4 質量 ppm ~ 87 質量 ppm、さらに好ましくは 4 質量 ppm ~ 47 質量 ppm 含まれる。

[0038] 固体シンチレータ中のフッ素の含有量が、ガーネット構造酸化物に対して 1 質量 ppm ~ 100 質量 ppm であると、固体シンチレータが、Gd ガーネット構造酸化物結晶のみからなる多結晶体、すなわち Gd ガーネット構造酸化物結晶の単一相になるため、短残光で高出力になりやすい。

- [0039] また、フッ素の含有量が1質量ppm～100質量ppmであると、Gdガーネット構造酸化物結晶の粒界に存在するフッ素、すなわち、フッ素単体やフッ化物等が、Gdガーネット構造酸化物結晶粒間の結合力を強くする。このため、Gdガーネット構造酸化物結晶のみからなる多結晶体のインゴットとして得られた焼結体から固体シンチレータを切り出す切り出し面に結晶粒の脱粒が生じにくくなり、固体シンチレータの切断面の表面状態が良好で研磨が不要になることから、固体シンチレータの低コスト化が可能になる。
- [0040] さらに、フッ素の含有量が1質量ppm～100質量ppmであると、反応促進剤含有粉末から固体シンチレータの焼結原料である蛍光体粉末を焼成する際の焼成温度を1100℃～1400℃の低温にすることができる。
- [0041] 蛍光体粉末を焼成する際の焼成温度を1100℃～1400℃の低温にするとよい理由は以下のとおりである。
- [0042] すなわち、反応促進剤を用いず原料粉末のみから式(1)で表されるGdガーネット構造酸化物からなる蛍光体粉末を焼成する場合、焼成温度が1400℃を超えると焼成後の蛍光体粉末に塊が生じてその後のシンチレータ作製工程に悪影響を及ぼすおそれがあり、また焼成温度が1400℃以下であると焼成反応が十分に生じないおそれがある。
- [0043] これに対し、蛍光体粉末を焼成する際に、原料粉末に加えて反応促進剤であるフッ素成分を所定量配合すると、実質的に塊が生じない焼成温度である1400℃以下でも焼成反応が十分に生じるため、式(1)で表される組成を有し、所定量のフッ素成分を含み、かつ塊を含まない粉末状態の良好な蛍光体粉末が得られる。
- [0044] この良好な蛍光体粉末のフッ素の含有量は、固体シンチレータ中のフッ素量と同様の量である。すなわち、蛍光体粉末中、フッ素は、蛍光体粉末の式(1)で表されるGdガーネット構造酸化物に対して、1質量ppm～100質量ppm、好ましくは4質量ppm～87質量ppm、さらに好ましくは4質量ppm～47質量ppm含まれる。
- [0045] この蛍光体粉末を焼結助剤とともに焼結すると、フッ素の含有量が式(1

）で表されるGdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm～100質量ppmの固体シンチレータが得られる。

[0046] このように、フッ素の含有量が式（1）で表されるGdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm～100質量ppmである固体シンチレータは、1100℃～1400℃という低い焼成温度で焼成されかつ塊を含まない粉末状態の良好な性状の蛍光体粉末、を焼結して得られた固体シンチレータであるため、発光効率等の諸特性が優れ、好ましい。

[0047] 一方、固体シンチレータ中のフッ素の含有量が、Gdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm未満であると、固体シンチレータの酸化物結晶がGdガーネット構造の単一相にならず、固体シンチレータの発光出力が低下するおそれがある。すなわち、反応促進剤含有粉末中に配合される反応促進剤としてのフッ化物の量が少ないと、固体シンチレータの酸化物結晶がガーネット構造以外の結晶構造、たとえばペロブスカイト構造等の結晶構造を形成しやすくなる。そして、このように固体シンチレータの酸化物結晶がガーネット構造以外の結晶構造になると、固体シンチレータの発光出力が低下しやすくなるからである。

[0048] また、固体シンチレータ中のフッ素の含有量が、Gdガーネット構造酸化物に対して100質量ppmを超えると、固体シンチレータのGdガーネット構造酸化物の結晶粒中または粒界に過剰な量のフッ素が不純物として残存することにより、光散乱が発生して固体シンチレータの発光出力が低下するおそれがある。

[0049] （固体シンチレータ中のSi）

本発明に係る固体シンチレータは、はじめに原料粉末と反応促進剤であるフッ化物との混合物を焼成して式（1）で表される組成比のGdガーネット構造酸化物単結晶粉末（蛍光体粉末）を生成し、次にこの蛍光体粉末を焼結助剤であるシリカとともに焼結させて得られた、式（1）で表される組成比のGdガーネット構造酸化物単結晶の多結晶体からなる焼結体、を切り出したものである。

[0050] 固体シンチレータ中のS iは、焼結助剤として添加されたシリカ (SiO_2) が、焼結後の固体シンチレータ中のG dガーネット構造酸化物の単結晶粒の粒子内にS iとして残存したものである。

[0051] 固体シンチレータ中、S iは、式(1)で表されるG dガーネット構造酸化物に対して1質量ppm~1000質量ppm、好ましくは10質量ppm~100質量ppm含まれる。

[0052] 固体シンチレータ中のS iの含有量が、G dガーネット構造酸化物に対して1質量ppm未満であると、G dガーネット構造酸化物が十分に緻密化しないおそれがある。

[0053] また、固体シンチレータ中のS iの含有量が、G dガーネット構造酸化物に対して1000質量ppmを超えると、過剰なS iが発光特性に影響を及ぼす不純物となり、光散乱が発生し、発光出力が低下するおそれがある。

[0054] [固体シンチレータの製造方法]

本発明に係る固体シンチレータは、たとえば、反応促進剤含有粉末調製工程と、焼成工程と、混合粉末調製工程と、焼結工程とを有する製造方法により作製することができる。

[0055] (反応促進剤含有粉末調製工程)

反応促進剤含有粉末調製工程は、上記式(1)で表される組成比のG dガーネット構造酸化物単結晶を作製する原料である原料粉末と、反応促進剤であるフッ化物と、を混合して反応促進剤含有粉末を得る工程である。

[0056] <原料粉末>

本発明で用いられる原料粉末としては、たとえば、 Tb_4O_7 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 CeO_2 粉末等が挙げられる。

[0057] <反応促進剤>

反応促進剤としてのフッ化物としては、たとえば、 GdF_3 、 TbF_3 等の希土類フッ化物； AlF_3 、 GaF_3 等のIII B族のフッ化物； BaF_2 等のII A族のフッ化物等が挙げられる。これらのうち、希土類フッ化物またはIII B族のフッ化物は、G dガーネット構造酸化物の母体を構成する物質となる

ことができることから、固体シンチレータ中に残存しても不純物とならないため好ましい。

[0058] 本発明で用いられるフッ化物は、次工程の焼成工程で、反応促進剤含有粉末から酸化物単結晶粒子である蛍光体粉末を焼成する際に、蛍光体粉末の結晶をガーネット構造化する反応促進剤である。

[0059] 具体的には、フッ化物は、反応促進剤含有粉末から蛍光体粉末を焼成する際に、焼成中の蛍光体粉末の粒子の表面および粒子間でフッ化物が熔融する固相－液相反応を起こすことにより、蛍光体粉末の結晶のガーネット構造化を促進する反応促進剤である。

[0060] 反応促進剤としてフッ化物が用いられる理由は、以下のとおりである。

[0061] すなわち、次工程の焼成工程で、反応促進剤が焼成中の蛍光体粉末の粒子表面および粒子間で固相－液相反応を起こすためには、反応促進剤が、焼成中の蛍光体粉末の粒子表面で熔融する程度に融点が低く、かつ蛍光体粉末の焼成が終了する前に揮発しない程度に沸点が高いことが求められる。

[0062] また、蛍光体粉末は、式（１）で表される組成比のGd含有ガーネット構造（ $M_3N_5O_{12}$ ）酸化物の単結晶粒子中に、反応促進剤に由来するフッ素成分が含まれるものであるが、蛍光体粉末を焼成する際の焼成温度が1400℃を超えると、焼成後の粉末が塊を生じるという問題がある。また、焼成温度が1400℃を超えるとGdガーネット構造酸化物の単結晶粒子の結晶構造がガーネット構造以外のペロブスカイト構造（ $M_1N_1O_3$ ）または単斜型構造（モノクリニック構造、 $M_4N_2O_9$ ）をとるおそれがあるという問題もある。このため、反応促進剤含有粉末に含まれる反応促進剤には、1400℃以下の焼成条件で、蛍光体粉末の酸化物の単結晶粒子をガーネット構造化できることが求められる。

[0063] さらに、蛍光体粉末は粉末の形態をとるため、反応促進剤には、反応促進剤を含む反応促進剤含有粉末を焼成してなるGdガーネット構造酸化物をガラス状にしない特性が求められる。

[0064] 本発明に係る固体シンチレータは蛍光体粉末を焼結することにより作製さ

れるため、反応促進剤含有粉末を焼成してなるGdガーネット構造酸化物がガラス状であると、大きさの均一な蛍光体粉末を得ることができなくなり、このため発光出力の高い固体シンチレータを得ることができなくなるからである。

[0065] すなわち、反応促進剤含有粉末を焼成して得られるGdガーネット構造酸化物がガラス状であると、ガラス状のGdガーネット構造酸化物を焼結して固体シンチレータを得ることが困難であるし、また、ガラス状のGdガーネット構造酸化物に粉砕等の処理を行っても、大きさの均一な蛍光体粉末を得ることが困難であり、この結果、発光出力の高い固体シンチレータを得ることが困難だからである。

[0066] そこで、本発明で用いられる反応促進剤には、上記特性、すなわち、反応促進剤含有粉末から蛍光体粉末を焼成する焼成中に蛍光体粉末の粒子表面で溶融する程度に融点が低く、蛍光体粉末の焼成の終了前に揮発しない程度に沸点が高く、 1400°C 以下でガラス状にならずに蛍光体粉末を焼成することができるという特性が要求される。本発明で用いられるフッ化物は、これらの特性を満たすものである。

[0067] 反応促進剤含有粉末は、上記式(1)で表される組成比のガーネット構造酸化物1モルを作製するように調製された量の原料粉末と、フッ素換算で 10×10^{-6} モル $\sim 500 \times 10^{-6}$ モルのフッ化物との混合物からなるものであると、反応促進剤含有粉末を焼成させて得られる蛍光体粉末のフッ素含有量、および蛍光体粉末を焼結助剤とともに焼結させて得られる、焼結体や固体シンチレータのフッ素含有量が好適な範囲内になりやすいため好ましい。

[0068] また蛍光体の焼成原料である反応促進剤含有粉末において、反応促進剤の配合量は、焼成後に得られる理論収量のGdガーネット構造酸化物蛍光体の質量に対して、フッ素量換算で、通常10質量ppm $\sim$ 500質量ppm、好ましくは10質量ppm $\sim$ 400質量ppm、さらに好ましくは100質量ppm $\sim$ 400質量ppmとする。

[0069] 反応促進剤を、理論収量の蛍光体粉末中の上記Gdガーネット構造酸化物

の質量を基準としたときの反応促進剤中のフッ素量が10質量ppm～500質量ppmになるように配合すると、反応促進剤含有粉末を焼成して得られる蛍光体粉末ならびに蛍光体粉末を焼結して得られる焼結体および固体シンチレータが、ガーネット構造酸化物結晶のみからなる多結晶体、すなわちGdガーネット構造酸化物結晶の単一相が得られるため、固体シンチレータが短残光で高出力になりやすい。

[0070] また、反応促進剤を、反応促進剤含有粉末中に配合するフッ素化合物の量をフッ素換算で10質量ppm～500質量ppmになるように配合すると、反応促進剤含有粉末を焼成して得られる蛍光体粉末ならびに蛍光体粉末を焼結して得られる焼結体および固体シンチレータは、Gdガーネット構造酸化物結晶の粒界に存在するフッ素、すなわち、フッ素単体やフッ化物等により、Gdガーネット構造酸化物結晶粒間の結合力が強くなる。このため、Gdガーネット構造酸化物結晶のみからなる多結晶体のインゴットとして得られた焼結体から固体シンチレータを切り出す切り出し面に結晶粒の脱粒が生じにくくなり、固体シンチレータの切断面の表面状態が良好で研磨が不要になることから、固体シンチレータの低コスト化が可能になる。

[0071] さらに、反応促進剤を、反応促進剤含有粉末中に配合するフッ素化合物の量をフッ素換算で10質量ppm～500質量ppmになるように配合すると、反応促進剤含有粉末から蛍光体粉末を焼成する際の焼成温度を1100℃～1400℃程度の低温にすることができる。

[0072] このため、蛍光体粉末を焼成する際に、蛍光体粉末中に塊を生ずるという問題がなく、所定の特性の固体シンチレータを作製することができるため、好ましい。

[0073] 蛍光体粉末を焼成する際の焼成温度を1100℃～1400℃の低温にするとよい理由は以下のとおりである。

[0074] すなわち、反応促進剤を用いず原料粉末のみから式(1)で表されるGdガーネット構造酸化物からなる蛍光体粉末を焼成する場合、焼成温度が1400℃を超えると焼成後の蛍光体粉末に塊が生じてその後のシンチレータ作

製工程に悪影響を及ぼすおそれがあり、また焼成温度が1400℃以下であると焼成反応が十分に生じないおそれがある。

[0075] これに対し、蛍光体粉末を焼成する際に、原料粉末に加えて反応促進剤であるフッ素成分を所定量配合すると、実質的に塊が生じない焼成温度である1400℃以下でも焼成反応が十分に促進されるため、式(1)で表される組成を有し、所定量のフッ素成分を含み、かつ塊を含まない粉末状態で発光特性の良好な蛍光体粉末が得られる。

[0076] このように、反応促進剤を、反応促進剤含有粉末中に配合するフッ素化合物の量をフッ素換算で10質量ppm～500質量ppmになるように配合すると、得られる蛍光体粉末は、塊を含まない粉末状態の良好な蛍光体粉末になるため好ましい。

[0077] 一方、反応促進剤を、反応促進剤含有粉末中に配合するフッ素化合物の量をフッ素換算で10質量ppm未満になるように配合すると、反応促進剤含有粉末を焼成して得られる蛍光体粉末ならびに蛍光体粉末を焼結して得られた焼結体および固体シンチレータの酸化物結晶がGdガーネット構造の単一相にならず、固体シンチレータの発光出力が低下するおそれがある。すなわち、蛍光体粉末中のフッ素の含有量が少ないと、焼結体および固体シンチレータの酸化物結晶がガーネット構造以外の結晶構造、たとえばペロブスカイト構造等の結晶構造を採り、焼結体および焼結体を切り出した固体シンチレータの発光出力が低下しやすくなる。

[0078] また、反応促進剤を、理論収量の蛍光体粉末中の上記Gdガーネット構造酸化物の量を基準としたときの反応促進剤中のフッ素量が500質量ppmを超えるように配合すると、反応促進剤含有粉末を焼成して得られる蛍光体粉末ならびに蛍光体粉末を焼結して得られた焼結体および固体シンチレータのガーネット構造酸化物の結晶粒中または粒界に、過剰な量のフッ素が不純物として残存することにより、光散乱が発生して固体シンチレータの発光出力が低下するおそれがある。

[0079] 反応促進剤含有粉末は、最大粒径が、通常200メッシュ～50メッシュ

である。ここで、Xメッシュとは、 $(1/X)$ インチ四方の大きさの目のふるいを通過する粒径を意味する。

[0080] (焼成工程)

焼成工程は、反応促進剤含有粉末を焼成して蛍光体粉末を得る工程である。

[0081] 焼成雰囲気としては、たとえば、大気が用いられる。焼成温度は、 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1200^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ である。焼成時間は、通常2時間～6時間である。

[0082] <蛍光体粉末>

本工程で得られる蛍光体粉末（固体シンチレータ製造用粉末）は、上記の本発明に係る固体シンチレータに比較して、固体シンチレータがバルク状の多結晶体であるのに対して蛍光体粉末は単結晶粒子の粉末である点と、フッ素の含有量が異なる点と、Siを含まない点と、で異なり、その他の点は同じである。このため、本発明に係る蛍光体粉末と、本発明に係る固体シンチレータとで同じ点については、説明を省略または簡略化する。

[0083] 蛍光体粉末は、上記式(1)で表される組成比のGdガーネット構造酸化物中にフッ素が含まれた単結晶体からなり、かつ粉末状の形態を有するものである。

[0084] 蛍光体粉末における上記式(1)で表される組成比のGdガーネット構造酸化物の結晶は、固体シンチレータと同様であるため、説明を省略する。

[0085] 蛍光体粉末の1次粒子は単結晶体であるが、この1次粒子は凝集して2次粒子になりやすい。この2次粒子では、フッ素は、通常、1次粒子間の粒界に存在する。2次粒子において、1次粒子間の粒界に存在するフッ素化合物は、例えば希土類フッ化物である。

[0086] 蛍光体粉末中のフッ素は、反応促進剤含有粉末から蛍光体粉末を焼成する際に反応促進剤含有粉末中に反応促進剤として配合されたフッ化物が、焼成後の蛍光体粉末中にフッ素成分として残存したものである。

[0087] 蛍光体粉末中のフッ素量は、固体シンチレータ中のフッ素量と同様の量で

含まれる。すなわち、蛍光体粉末中、フッ素は、蛍光体粉末の式（１）で表されるGdガーネット構造酸化物に対して、1質量ppm～100質量ppm、好ましくは4質量ppm～87質量ppm、さらに好ましくは4質量ppm～47質量ppm含まれる。

[0088] 本発明において、フッ素量とは、固体シンチレータ中のフッ素量と同様に、フッ素単体に換算した質量を意味する。

[0089] 蛍光体粉末中のフッ素の含有量が、Gdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm～100質量ppmであると、蛍光体粉末を焼結して得られる焼結体および固体シンチレータが、ガーネット構造酸化物結晶のみからなる多結晶体、すなわちGdガーネット構造酸化物結晶の単一相になるため、短残光で高出力になりやすい。

[0090] また、蛍光体粉末中のフッ素の含有量が1質量ppm～100質量ppmであると、蛍光体粉末を焼結して得られる焼結体および固体シンチレータは、Gdガーネット構造酸化物結晶の粒界に存在するフッ素、すなわち、フッ素単体やフッ化物等により、Gdガーネット構造酸化物結晶粒間の結合力が強くなる。このため、Gdガーネット構造酸化物結晶のみからなる多結晶体のインゴットとして得られた焼結体から固体シンチレータを切り出す切り出し面に結晶粒の脱粒が生じにくくなり、固体シンチレータの切断面の表面状態が良好で研磨が不要になることから、固体シンチレータの低コスト化が可能になる。

[0091] 一方、蛍光体粉末中のフッ素の含有量が、Gdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm未満であると、蛍光体粉末ならびにこの粉末を焼結して得られた焼結体および固体シンチレータの酸化物結晶がGdガーネット構造の単一相にならず、固体シンチレータの発光出力が低下するおそれがある。すなわち、蛍光体粉末中のフッ素の含有量が少ないと、焼結体および固体シンチレータの酸化物結晶がガーネット構造以外の結晶構造、たとえばペロブスカイト構造等の結晶構造を採り、焼結体および焼結体を切り出した固体シンチレータの発光出力が低下しやすくなる。

[0092] また、蛍光体粉末中のフッ素の含有量が、Gdガーネット構造酸化物に対して100質量ppmを超えると、蛍光体粉末を焼結して得られた焼結体および固体シンチレータのガーネット構造酸化物の結晶粒中または粒界に、過剰な量のフッ素が不純物として残存することにより、光散乱が発生して固体シンチレータの発光出力が低下するおそれがある。

[0093] 蛍光体粉末は、平均粒径 D_{50} が、通常 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。この平均粒径 D_{50} は、1次粒子および2次粒子を含む全蛍光体粉末について測定した値である。

[0094] (混合粉末調製工程)

混合粉末調製工程は、蛍光体粉末と、焼結助剤であるシリカと、を混合して混合粉末を得る工程である。

[0095] <焼結助剤>

焼結助剤としては、シリカ(SiO_2)等が用いられる。シリカは、混合粉末中の蛍光体粉末の焼結の際に、Gdガーネット構造酸化物の単結晶粒の配置の緻密化を促進するものである。

[0096] すなわち、シリカは、蛍光体粉末を焼結させて上記式(1)で表される組成比のGdガーネット構造酸化物結晶の多結晶体からなる焼結体を作製する際に、蛍光体粉末のGdガーネット構造酸化物の単結晶粒の成長を均一化させて局所的な単結晶粒の肥大化を抑制し粒界に残存する気孔を低減させることにより、焼結体の単結晶粒を緻密化するものである。

[0097] 固体シンチレータは、焼結体をそのまま切り出したり、また必要により切り出した焼結体に熱処理工程等を行うことにより得られる。固体シンチレータは、焼結体の切り出し等により得られるものであるため、焼結体と同様に単結晶粒は緻密化されている。

[0098] なお、蛍光体粉末を焼結させる際に焼結助剤として添加されたシリカの一部は、焼結後の焼結体や固体シンチレータにおいて、Gdガーネット構造酸化物の単結晶粒の粒子内に残存する。しかし、残存するシリカの量は、固体シンチレータの光学特性に悪影響を与えないレベルであるため問題はない。

- [0099] このため、シリカは、蛍光体粉末を焼結して、上記式（１）で表される組成比のGdガーネット構造酸化物結晶の多結晶体からなる焼結体および固体シンチレータを作製するための焼結助剤として好適である。
- [0100] シリカは、蛍光体粉末の上記式（１）で表される組成比のGdガーネット構造酸化物に対するSi換算量が、1質量ppm～1000質量ppm、好ましくは10質量ppm～100質量ppmになるように配合される。
- [0101] 蛍光体粉末のGdガーネット構造酸化物に対する、シリカのSiに換算した配合量が、1質量ppm未満であると、Gdガーネット構造酸化物が十分に緻密化しないおそれがある。
- [0102] また、蛍光体粉末のGdガーネット構造酸化物に対する、シリカのSiに換算した配合量が、1000質量ppmを超えると、得られる固体シンチレータ中に過剰なSiが残存し、このSiが発光特性に影響を及ぼす不純物となり、光散乱が発生し、固体シンチレータの発光出力が低下するおそれがある。
- [0103] 混合粉末中に焼結助剤として配合されたシリカのSi成分は、次の焼結工程において、焼結体のバルク内部、具体的には、上記式（１）で表される組成比のGdガーネット構造酸化物の単結晶粒の粒子内に拡散して取り込まれる。このため、焼結工程で得られる焼結体およびこの焼結体から作製される固体シンチレータには、焼結助剤として配合されたSi成分が消失せずにはほとんどそのままの量で残存する。
- [0104] したがって、混合粉末を焼結して得られた焼結体および固体シンチレータ中、Siは、式（１）で表されるGdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm～1000質量ppm、好ましくは10質量ppm～100質量ppm含まれることになる。
- [0105] （焼結工程）
- 焼結工程は、混合粉末を焼結して、上記式（１）で表される組成比のGdガーネット構造酸化物結晶の多結晶体中にSiおよびフッ素が含まれた焼結体を得る工程である。

[0106] 蛍光体粉末から焼結体を作製する焼結方法としては、たとえば、ホットプレス法、HIP法（熱間等方圧加圧法）、真空焼結法等が用いられる。焼結条件は、通常、温度が1400℃～1700℃、処理時間が1時間～10時間である。

[0107] ホットプレス法での加熱加圧処理の際には、少なくともホットプレス処理装置の処理室内の雰囲気アルゴンガス等の不活性ガスで置換することが好ましい。

[0108] 焼結体は、そのまま固体シンチレータとして用いることもできるが、通常は、焼結体から所定の形状、大きさに切り出したものを固体シンチレータとして用いる。また、焼結体から切り出したものに必要によりさらに熱処理工程等を行っものを固体シンチレータとして用いることもできる。

[0109] （熱処理工程）

焼結工程後、必要により行われる熱処理工程は、切り出し後の焼結体を熱処理して、上記式（1）で表される組成比のGdガーネット構造酸化物結晶の多結晶中にSiおよびフッ素が含まれた固体シンチレータを得る工程である。

[0110] 切り出し後の焼結体に熱処理工程を行うと、焼結体の結晶粒の大きさが均一化されたり、結晶粒の配列が整列されたりすると共に、切り出し加工中に生じた歪等が除去され、固体シンチレータの発光出力のバラツキが小さくなるため、好ましい。

[0111] 熱処理装置としては、たとえば、電気炉が用いられる。

[0112] 熱処理雰囲気としては、たとえば、大気を用いられる。熱処理温度は、1100℃～1400℃、好ましくは1250℃～1350℃である。熱処理時間は、通常2時間～6時間である。

[0113] 本発明に係る固体シンチレータによれば、短残光で高出力の固体シンチレータが得られる。

[0114] [放射線検出器]

本発明に係る放射線検出器は、上記の本発明に係る固体シンチレータをた

例えばX線検出器のX線検出素子として用いたものである。

[0115] 本発明に係る放射線検出器は、たとえば、上記固体シンチレータと、この固体シンチレータから放射される光を電気エネルギーに変換するフォトダイオードとを備えた構成とすることができる。

[0116] 本発明に係る放射線検出器によれば、短残光で高出力の固体シンチレータを用いるため、高速スキャンが可能で高出力な放射線検出器が得られる。

[0117] [X線断層写真撮影装置]

本発明に係るX線断層写真撮影装置は、上記の本発明に係る固体シンチレータをX線検出器のX線検出素子として用いたものである。

[0118] 本発明に係るX線断層写真撮影装置は、たとえば、X線管と、本発明に係る固体シンチレータを用いたX線検出器と、X線検出器からのデータに基づき画像を再構成する画像再構成装置とを備えた構成とすることができる。

[0119] 本発明に係るX線断層写真撮影装置によれば、X線検出器に短残光で高出力の固体シンチレータを用いるため、高速スキャンが可能で高出力なX線断層写真撮影装置が得られる。

実施例

[0120] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されて解釈されるものではない。

[0121] [実施例 1]

(反応促進剤含有粉末の調製：反応促進剤含有粉末調製工程)

はじめに、原料粉末（出発原料）として、 Gd_2O_3 、 CeO_2 、 Al_2O_3 および Ga_2O_3 粉末を用い、これらの粉末を、焼成後の蛍光体粉末が $(Gd_{0.95}Ce_{0.05})_3(Al_{0.6}Ga_{0.4})_5O_{12}$ のGdガーネット構造酸化物となるように、所定の割合で混合して、原料混合物500gを得た。この原料混合粉末に、反応促進剤として AlF_3 を、原料粉末を焼成して得られる理論収量のGdガーネット構造酸化物 $(Gd_{0.95}Ce_{0.05})_3(Al_{0.6}Ga_{0.4})_5O_{12}$ の質量を基準として、フッ素換算量で200質量ppmとなるように添加して、反応促進剤含有粉末を調製した。

[0122] この反応促進剤含有粉末を反応促進剤含有粉末と同容量のエタノール溶液を入れたポリビン容器に入れ、ポリビン容器中でアルミナボールと一緒に4時間ボールミル混合を行った。混合終了後、得られたスラリーを恒温槽で乾燥させ、十分に乾焼させた反応促進剤含有粉末を100メッシュのナイロン製篩を通して整粒した。

[0123] (蛍光体粉末の作製：焼成工程)

この整粒した反応促進剤含有粉末をアルミナルツボに入れ、大気中、1250℃で4時間焼成し、水洗、乾燥、整粒して、平均粒径 D_{50} が $5.0\mu\text{m}$ で $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ce濃度1mol%)で表されるGdガーネット酸化物蛍光体粉末(固体シンチレータ製造用粉末)を得た。この蛍光体粉末にはフッ素が含まれており、蛍光体粉末のフッ素含有量は、蛍光体粉末のGdガーネット構造酸化物に対して25質量ppmであった。

[0124] (混合粉末の調製：混合粉末調製工程)

合成したGdガーネット酸化物蛍光体に、焼結助剤としての SiO_2 を、Gdガーネット酸化物蛍光体に対するSi換算量が1000ppmとなるように添加して混合粉末を作製した。

[0125] (焼結体の作製：焼結工程)

この混合粉末をラバープレスにより成形した後、得られた成形体をホットプレス(1軸加圧)処理装置のカーボン型内にセットした。ホットプレス処理装置に加圧媒体としてArガスを封入し、圧力(面圧)49MPa、温度1700℃で3時間処理したところ、 $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ce濃度1mol%)で表される焼結体を得られた。この焼結体には、Siが、 $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の質量に対して1000ppm含まれていた。

[0126] この焼結体をマルチワイヤソー(ヤスナガワイヤソーシステム株式会社製、商品名：F-600S)により機械加工して、縦25mm×横25mm×厚さ3mmの板状の焼結体を作製した。

[0127] (シンチレータの作製：熱処理工程)

さらに、この板状の焼結体を、電気炉を用い、大気中、 1200°C で3時間の熱処理を行って、セラミックスシンチレータを得た。この試料を分析したところ、フッ素含有量は、セラミックスシンチレータのGdガーネット構造酸化物に対して25ppmであった。

[0128] このセラミックスシンチレータは、管電圧： 120KVp のX線が照射されるとピーク波長が 550nm 近傍にある可視光を放射した。このため、セラミックスシンチレータの透明性の指標として、波長 550nm の光の直線透過率を測定した。具体的には、セラミックスシンチレータについて、縦 25mm ×横 25mm の面に波長 550nm を含む光を照射して、厚さ 3mm における波長 550nm の光の直線透過率（以下、直線透過率を「透過率」ともいう。）を測定した。

[0129] また、セラミックスシンチレータについて、光出力を測定した。具体的には、 120KVp のX線を、軟X線を遮断するため 20mm のAlフィルタに通した後、セラミックスシンチレータの縦 25mm ×横 25mm の一方の面に照射し、この一方の面の裏側の面に設けられたシリコンフォトダイオードに流れる電流値を光出力として求めた。光出力の測定は、比較試料としての CdWO_4 についても同条件で行った。セラミックスシンチレータの光出力は、 CdWO_4 の光出力を 100% とした場合の相対光出力値（%）として算出した。

[0130] 作製されたシンチレータの組成、ならびに直線透過率および相対光出力値の測定結果を表1および表2に示す。

[表1]

	母体組成
実施例 1	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 2	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 3	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 4	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 5	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 6	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ (Al _{0.6} Ga _{0.4}) ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 7	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ (Al _{0.6} Ga _{0.4}) ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 8	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ (Al _{0.6} Ga _{0.4}) ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 9	(Gd _{0.5} Tb _{0.4} Ce _{0.1}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 10mol%)
実施例 10	(Gd _{0.5} Tb _{0.4} Ce _{0.1}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 10mol%)
実施例 11	(Gd _{0.5} Tb _{0.4} Ce _{0.1}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 10mol%)
実施例 12	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ (Al _{0.6} Ga _{0.4}) ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
実施例 13	(Gd _{0.5} La _{0.45} Ce _{0.05}) ₃ (Al _{0.2} Ga _{0.8}) ₅ O ₁₂ (Ce : 5mol%)
実施例 14	(Gd _{0.95} Ce _{0.05}) ₃ (Al _{0.6} Ga _{0.4}) ₅ O ₁₂ (Ce : 5mol%)
実施例 15	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
比較例 1	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
比較例 2	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ce : 1mol%)
比較例 3	(Gd _{0.5} La _{0.45} Ce _{0.05}) ₃ (Al _{0.2} Ga _{0.8}) ₅ O ₁₂ (Ce : 5mol%)
比較例 4	(Gd _{0.95} Ce _{0.05}) ₃ (Al _{0.6} Ga _{0.4}) ₅ O ₁₂ (Ce : 5mol%)

[0131]

[表2]

	反応促進剤	蛍光体中の酸化物を基準としたときの、添加した反応促進剤中のF量 (ppm)	セラミックスシンチレータ中のFの含有量 (ppm)	焼結助剤		セラミックスシンチレータ中のSiの含有量 (ppm)	透過率 (%)	光出力 (%)
				種類	添加量 (ppm)			
実施例 1	AlF ₃	200	25	SiO ₂	1000	1000	47	115
実施例 2	AlF ₃	200	25	SiO ₂	500	500	62	130
実施例 3	AlF ₃	200	25	SiO ₂	100	100	55	120
実施例 4	AlF ₃	200	25	SiO ₂	10	10	32	110
実施例 5	AlF ₃	200	25	SiO ₂	1	1	17	103
実施例 6	AlF ₃	200	25	SiO ₂	1000	1000	45	113
実施例 7	AlF ₃	200	25	SiO ₂	100	100	53	119
実施例 8	AlF ₃	200	25	SiO ₂	1	1	15	102
実施例 9	AlF ₃	200	25	SiO ₂	1000	1000	48	116
実施例 10	AlF ₃	200	25	SiO ₂	100	100	56	124
実施例 11	AlF ₃	200	25	SiO ₂	1	1	16	103
実施例 12	BaF ₂	400	40	SiO ₂	100	100	30	150
実施例 13	BaF ₂	100	17	SiO ₂	100	100	48	167
実施例 14	BaF ₂	10	4.0	SiO ₂	20	20	65	180
実施例 15	BaF ₂	400	40	SiO ₂	1000	1000	40	117
比較例 1	AlF ₃	200	25	—	—	—	1.0	43
比較例 2	AlF ₃	200	25	SiO ₂	5000	5000	2.0	61
比較例 3	BaF ₂	600	120	SiO ₂	100	100	11	80
比較例 4	—	—	—	SiO ₂	100	100	0.5	15

[0132] [実施例 2～15、比較例 1～4]

必要によりさらにTb₄O₇やGa₂O₃を用いて原料粉末を調製した以外は、実施例 1 と同様にして、表 1 および表 2 に示す組成のセラミックスシンチレータを作製した。

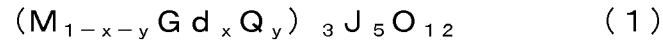
[0133] このセラミックスシンチレータについて、実施例 1 と同様にして、直線透過率および相対光出力値を作成した。

[0134] 作製されたシンチレータの組成、ならびに直線透過率および相対光出力値の測定結果を表 1 および表 2 に示す。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)

[化1]



(式中、MはLaおよびTbの少なくとも1種の元素であり、QはCeおよびPrの少なくとも1種の元素であり、JはAl、GaおよびInから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $0.000001 \leq y \leq 0.2$ である。)

で表される組成比のGdガーネット構造酸化物の結晶からなる多結晶体中にSiおよびフッ素が含まれる固体シンチレータであって、前記Siが前記Gdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm～1000質量ppm、前記フッ素が前記Gdガーネット構造酸化物に対して1質量ppm～100質量ppm含まれることを特徴とする固体シンチレータ。

[請求項2] 請求項1に記載の固体シンチレータを用いたことを特徴とする放射線検出器。

[請求項3] 請求項2に記載の放射線検出器を用いたことを特徴とするX線断層写真撮影装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/80(2006.01)i, A61B6/00(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, G01T1/20(2006.01)i, G01T1/202(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)

C09K11/00-11/89, A61B6/00, C04B35/50, G01T1/20, G01T1/202

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-189080 A (Hitachi Medical Corp.), 05 July 2002 (05.07.2002), claims; paragraphs [0022], [0024], [0033] & US 2004/0066883 A1 & EP 1347032 A1 & WO 2002/050211 A1	1-3
Y	JP 2001-348273 A (Hitachi Metals, Ltd.), 18 December 2001 (18.12.2001), claims; paragraphs [0007], [0009], [0010], [0014] & US 2002/0013215 A1 & DE 10117352 A1	1-3
Y	JP 2001-294853 A (Hitachi Medical Corp.), 23 October 2001 (23.10.2001), claims; paragraphs [0014] to [0015], [0021], [0023], [0040] to [0045] (Family: none)	1-3

☒ 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
06 May, 2010 (06.05.10)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2010 (18.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052625

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 2001-181043 A (Hitachi Metals, Ltd.), 03 July 2001 (03.07.2001), claims; paragraphs [0008] to [0010] (Family: none)	1-3
Y	JP 2001-183463 A (Hitachi Medical Corp.), 06 July 2001 (06.07.2001), claims; paragraphs [0016] to [0018], [0045] to [0046] (Family: none)	1-3
A	JP 2001-4753 A (Hitachi Medical Corp.), 12 January 2001 (12.01.2001), claims; paragraph [0012] (Family: none)	1-3
A	JP 2001-320094 A (General Electric Co.), 16 November 2001 (16.11.2001), claims 9, 10, 40; paragraph [0050] & US 6538371 B1 & EP 1139440 A2 & CA 2340968 A & TW 494582 B & KR 10-2001-0090583 A & CN 1319899 A & CA 2340968 A1	1-3
P,A	JP 2009-227794 A (Hitachi Metals, Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/80(2006.01)i, A61B6/00(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, C09K11/00(2006.01)i, G01T1/20(2006.01)i, G01T1/202(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 (I P C))

Int.Cl. C09K11/00-11/89, A61B6/00, C04B35/50, G01T1/20, G01T1/202

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-189080 A (株式会社日立メディコ) 2002. 07. 05, 特許請求の範囲, 段落【0022】, 【0024】, 【0033】 & US 2004/0066883 A1 & EP 1347032 A1 & WO 2002/050211 A1	1 - 3
Y	JP 2001-348273 A (日立金属株式会社) 2001. 12. 18, 特許請求の範囲, 段落【0007】, 【0009】, 【0010】, 【0014】 & US 2002/0013215 A1 & DE 10117352 A1	1 - 3
Y	JP 2001-294853 A (株式会社日立メディコ) 2001. 10. 23,	1 - 3

☒ 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

0 6 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤原 浩子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 1 5 5

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
	特許請求の範囲, 段落【0014】～【0015】, 【0021】, 【0023】, 【0040】 ～【0045】 (ファミリーなし)	
Y	JP 2001-181043 A (日立金属株式会社) 2001. 07. 03, 特許請求の範囲, 段落【0008】～【0010】 (ファミリーなし)	1－3
Y	JP 2001-183463 A (株式会社日立メディコ) 2001. 07. 06, 特許請求の範囲, 段落【0016】～【0018】, 【0045】～【0046】 (ファミリーなし)	1－3
A	JP 2001-4753 A (株式会社日立メディコ) 2001. 01. 12, 特許請求の範囲, 段落【0012】 (ファミリーなし)	1－3
A	JP 2001-320094 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2001. 11. 16, 請求項 9, 10, 40 , 段落【0050】 & US 6538371 B1 & EP 1139440 A2 & CA 2340968 A & TW 494582 B & KR 10-2001-0090583 A & CN 1319899 A & CA 2340968 A1	1－3
P, A	JP 2009-227794 A (日立金属株式会社) 2009. 10. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1－3