



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0117478
(43) 공개일자 2007년12월12일

(51) Int. Cl.

C09K 11/85 (2006.01) C09K 11/66 (2006.01)

C09K 11/55 (2006.01) G01T 1/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0055132

(22) 출원일자 2007년06월05일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

11/448,414 2006년06월07일 미국(US)

(71) 출원인

제너럴 일렉트릭 캄파니

미합중국 뉴욕, 웨섹스테드, 윈 리버 로우드

(72) 발명자

스리바스타바 알록 마니

미국 뉴욕주 12309 니스카유나 필로메나 로드 1378

두클로스 스티븐 주드

미국 뉴욕주 12065 클리프톤 파크 캐리지 로드 61 코만조 홀리 앤

미국 뉴욕주 12309 니스카유나 이스턴 파크웨이 2506

(74) 대리인

김창세, 장성구

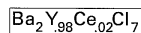
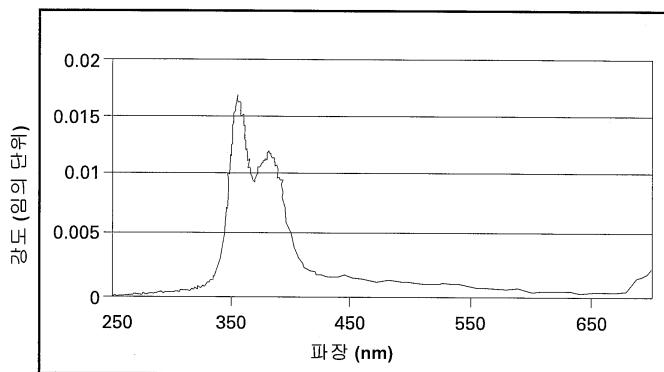
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 방사선 검출용 신틸레이터, 및 관련 방법 및 물품

(57) 요약

본 발명은 신틸레이터(scintillator) 조성물에 관한 것이다. 상기 신틸레이터는 하나 이상의 알칼리 토금속 또는 납과 함께, 하나 이상의 란타넘 할로겐화물을 포함하는 매트릭스 물질을 포함한다. 납과 같은, 상기 매트릭스를 위한 활성화제가 또한 기술된다. 상기 신틸레이터를 채택하는 방사선 검출기가, 신틸레이션 검출기로써 고에너지 방사선을 검출하는 관련 방법과 함께 기술된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) (i) 알칼리 토금속 및 납으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소; (ii) 하나 이상의 란타게 할로겐 화물을 포함하는 매트릭스 물질; 및
 (b) 세륨, 프라세오디뮴, 또는 세륨과 프라세오디뮴의 혼합물을 포함하는, 상기 매트릭스 물질을 위한 활성화제를 포함하거나 이들의 임의 반응 생성물을 포함하는 신틸레이터 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 성분 a(i)가 두 개 이상의 알칼리 토금속을 포함하는 것인 신틸레이터 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 성분 a(i)가 납 및 하나 이상의 알칼리 토금속을 포함하는 것인 신틸레이터 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 활성화제가 활성화제 및 매트릭스 물질의 총 몰 수에 대해 약 0.1 몰% 내지 약 20 몰% 범위의 수준으로 존재하는 신틸레이터 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 매트릭스 물질이 하기 화학식의 화합물을 포함하는 것인 신틸레이터 조성물:



상기 식 중, β 는 알칼리 토금속 및 납으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고; Ln은 하나 이상의 란타게 원소이고; X는 브로민, 염소, 아이오딘, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 매트릭스 물질이 하기 화학식의 화합물을 포함하는 것인 신틸레이터 조성물:



상기 식 중, β 는 알칼리 토금속 및 납으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고; Ln은 하나 이상의 란타게 원소이고; X는 브로민, 염소, 아이오딘, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 비스무스를 추가로 포함하는 신틸레이터 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 매트릭스 물질이 알칼리 금속 및 탈륨의 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 추가로 포함하는 것인 신틸레이터 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 비스무스를 추가로 포함하는 신틸레이터 조성물.

청구항 10

(A) (a) (i) 알칼리 토금속 및 납으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소; (ii) 하나 이상의 란타게 할로겐화물을 포함하는 매트릭스 물질; 및

(b) 세륨, 프라세오디뮴, 또는 세륨과 프라세오디뮴의 혼합물을 포함하는, 상기 매트릭스 물질을 위한 활성화제

를 포함하거나 이들의 임의 반응 생성물을 포함하는 조성물을 포함하는 결정체 신틸레이터; 및
 (B) 상기 신틸레이터에 광학적으로 연결되어, 상기 신틸레이터에 의해 생성되는 광 펄스의 방출에 응답하여 전기 신호를 생성할 수 있도록 된 광검출기를 포함하는, 고에너지 방사선 검출용 방사선 검출기:

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 광검출기가 광전자증배관(photomultiplier tube), 광다이오드(photodiode), CCD 센서, 및 영상 강화기(image intensifier)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 장치인 방사선 검출기.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 유정검층 도구에 작동가능하게 접속된 방사선 검출기.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 핵의학 장치에 작동가능하게 접속된 방사선 검출기.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 핵의학 장치가 양전자 방출 단층촬영 (PET) 장치를 포함하는 것인 방사선 검출기.

청구항 15

제 10 항에 있어서, 화물 컨테이너 내 방사성 물질의 존재를 검출하기 위한 장치에 작동가능하게 접속된 방사선 검출기.

청구항 16

신틸레이션 검출기를 이용한 고에너지 방사선의 검출 방법으로서,

(A) 신틸레이터 결정체에 의해 방사선을 수용하여, 상기 방사선에 특징적인 광자를 생성시키는 단계; 및

(B) 상기 신틸레이터 결정체에 연결된 광자 검출기에 의해 광자를 검출하는 단계를 포함하며;

상기 신틸레이터 결정체가

(a) (i) 알칼리 토금속 및 납으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소; (ii) 하나 이상의 란타넘 할로겐 화물을 포함하는 매트릭스 물질; 및

(b) 세륨, 프라세오디뮴, 또는 세륨과 프라세오디뮴의 혼합물을 포함하는, 상기 매트릭스 물질을 위한 활성화제를 포함하거나 이들의 임의 반응 생성물을 포함하는 조성물로 형성된 것인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<6> 본 개시내용에 대한 포괄적 개요로서, 본 발명은 발광 물질, 예를 들면 이온화 방사선을 검출하는 데 사용되는 것들에 관한 것이다. 일부 특정 실시양태에서는, 본 발명은 감마선 및 X-선을 검출하는 데 특히 유용한 신틸레이터(scintillator) 조성물 (및 관련 장치)에 관한 것이다.

<7> 고에너지 방사선 검출을 위한 각종 기법이 알려져 있다. 이들 중 다수는 신틸레이터 물질의 사용에 의존한다. 고체 상태 신틸레이터가 감마선, X-선, 우주선(cosmic ray), 및 약 1 keV 초과 에너지 수준으로 특징지어지는 입자를 위한 방사선 검출기의 구성요소로서 흔히 사용된다. 신틸레이터 결정체는 광검출 수단, 즉 광검출기(photodetector)에 연결되어 있다. 방사성 핵종 공급원으로부터의 광자가 상기 결정체에 충돌하면, 결정체가

빛을 방출한다. 광검출기는 수용한 광 펄스의 횡수, 및 그 강도에 정비례한 전기 신호를 생성한다.

- <8> 신틸레이터는 화학, 물리, 지질학 및 의학의 응용분야에서 유용한 것으로 밝혀졌다. 응용분야의 구체적 예로는 양전자 방출 단층촬영(PET) 장치; 석유 및 가스 산업용 유정검층, 및 다양한 디지털 영상화 응용분야가 포함된다. 신틸레이터는 또한 보안 장치용 검출기, 예를 들면 화물 컨테이너 내 방사성 물질의 존재를 나타낼 수 있는 방사선 공급원용 검출기에서의 사용을 위해 연구되고 있다.
- <9> 신틸레이터의 구체적 조성물은 장치 성능에 매우 중요하다. 신틸레이터는 X-선 및 감마선 여기에 응답해야 한다. 더욱이, 신틸레이터는 방사선 검출을 증대시키는 몇 가지 특징을 가져야 한다. 예를 들면, 대부분의 신틸레이터 물질은 하기 특징: 높은 광 출력, 짧은 붕괴 시간, 높은 "저지능(stopping power)", 및 만족스러운 에너지 분해능 중 하나 이상을 보유해야 한다. (다른 특성 또한 하기에 언급되는 바와 같이 신틸레이터가 어떻게 사용되는가에 따라 매우 중요할 수 있다).
- <10> 이러한 특징의 대부분 또는 전부를 보유하는 다양한 신틸레이터 물질이 다년간 사용되어 왔다. 예로는 탈륨-활성화 아이오딘화소듐 (NaI(Tl)); 비스무스 게르마네이트 (BGO); 세륨 도핑된 가돌리늄 오르쏘실리케이트 (GSO); 세륨 도핑된 루테튬 오르쏘실리케이트 (LSO); 및 세륨 활성화 란타네 할로겐화물 화합물이 포함된다. 이들 물질은 각각 특정 응용분야에 매우 적당한 특성을 갖는다. 그러나 이들의 다수는 또한 몇몇 단점을 갖는다. 흔한 문제점은 낮은 광 수율, 물리적 약함, 및 큰 크기의 고품질 단일 결정체를 생성할 수 없다는 점이다. 다른 단점 또한 존재한다. 예를 들면, 탈륨 활성화 물질은 매우 흡습성이 높으며, 또한 다량의 지속적인 잔상(after-glow)을 생성할 수 있는데, 상기 잔상은 신틸레이터 기능을 방해할 수 있다. 더욱이, BGO 물질은 종종 느린 붕괴 시간을 갖는다. 반면, LSO 물질은 고가이며, 신틸레이터 기능을 또한 방해할 수 있는 방사성 루테튬 동위원소를 함유할 수도 있다.
- <11> 일반적으로, 최적의 방사선 검출기용 신틸레이터 조성물을 수득하는 데 관심이 있는 이들은 상기 기재한 다양한 속성들을 검토함으로써 특정 장치를 위한 최선의 조성물을 선택할 수 있었다. (일례로, 유정검층 응용분야를 위한 신틸레이터 조성물은 고온에서 기능할 수 있어야 하는 반면, PET 장치용 신틸레이터는 종종 높은 저지능을 나타내야 한다). 그러나 대부분의 신틸레이터에서 요구되는 전체적 성능 수준은 모든 방사선 검출기의 증가하는 복잡성 및 다양성과 함께 계속 상승하고 있다.
- <12> 이러한 고려사항을 염두에 두면, 새로운 신틸레이터 물질을 발견하는 장점은 즉시 명백해진다. 상기 물질은 우수한 광 출력을 나타내어야 한다. 또한 하나 이상의 기타 바람직한 특징, 예컨대 상대적으로 빠른 붕괴 시간 및 양호한 에너지 분해능 특징을 보유해야 하며, 특히 감마선의 경우에 있어서 그렇다. 또한, 합당한 비용 및 만족스러운 결정체 크기로, 효율적으로 생산될 수 있어야 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <13> 본 발명의 첫 번째 실시양태는
- <14> (a) (i) 알칼리 토금속 및 납으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소; (ii) 하나 이상의 란타네 할로겐 화물을 포함하는 매트릭스 물질; 및
- <15> (b) 세륨, 프라세오디뮴, 또는 세륨과 프라세오디뮴의 혼합물을 포함하는, 상기 매트릭스 물질을 위한 활성화제를
- <16> 를 포함하거나 이들의 임의 반응 생성물을 포함하는 신틸레이터 조성물에 관한 것이다.
- <17> 또다른 실시양태는 고에너지 방사선 검출용 방사선 검출기에 관한 것이다. 상기 검출기는 본원에 기술되는 바와 같이, 신틸레이터 결정체에 작동가능하게 접속된 광검출 수단 (예를 들면, 광검출기)을 포함한다.
- <18> 신틸레이션 검출기를 이용한 고에너지 방사선의 검출 방법이 또다른 실시양태를 나타낸다. 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다:
- <19> (A) 본 개시내용에 기재된 신틸레이터 결정체에 의해 방사선을 수용하여, 상기 방사선에 특징적인 광자를 생성하는 단계; 및
- <20> (B) 상기 신틸레이터 결정체에 연결된 광자 검출기에 의해 상기 광자를 검출하는 단계.
- <21> 본 발명의 기타 특징 및 장점은 본 명세서의 나머지 부분을 검토함으로써 명백해질 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <22> 매트릭스 물질의 한 구성성분, 성분 a(i)는 알칼리 토금속 및 납으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함한다. 상기 알칼리 토금속은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨일 수 있다. (바륨 자체가 일부 실시양태에서는 가장 바람직한 알칼리 토금속이다). 또한, 납의 존재 또는 부재 하에, 둘 이상의 알칼리 토금속의 많은 상이한 조합이 또한 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서는, 바륨, 칼슘, 또는 바륨과 칼슘의 조합이 바람직하다. 또다른 실시양태에서는, 세 개의 알칼리 토금속이 사용될 수 있거나, 두 개의 알칼리 토금속과 납의 조합, 예를 들면 바륨, 스트론튬 및 납이 사용될 수 있다.
- <23> 상기 매트릭스 물질의 성분 a(ii)는 하나 이상의 란탄계 할로겐화물 화합물을 포함한다. 상기 할로겐화물은 브로민, 염소 또는 아이오딘이다. 개별적 할로겐화물은 각각 특정 응용분야에 유용할 수 있다. 브로민 또는 염소는 종종 일부 실시양태에 바람직하다. 그러나 다른 실시양태에서는, 아이오딘이 바람직할 수 있다. (예를 들면, 아이오딘은 일부 경우에 매우 높은 광 출력 특징을 나타낸다.)
- <24> 성분 a(ii)의 란탄계 원소는 희토류 원소, 즉 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 및 루테튬 중 어느 것일 수 있다. 상기 란탄계 원소의 둘 이상의 혼합물도 가능하다. (당업자는 이트륨 및 스칸듐이 희토류 족과 밀접하게 연관이 있음을 이해할 것이다. 따라서 본 개시내용의 목적을 위해, 상기 두 원소도 란탄족의 일부로 인정된다). 바람직한 란탄계 원소는 란타넘, 이트륨, 가돌리늄, 루테튬, 스칸듐, 프라세오디뮴, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 특히 바람직한 실시양태에서는, 상기 란탄계 원소가 란타넘 자체이다.
- <25> 란탄계 할로겐화물의 일부 구체적이고 비제한적인 예는 하기와 같다: 염화루테튬, 브로민화루테튬, 아이오딘화루테튬, 염화이트륨, 브로민화이트륨, 아이오딘화이트륨, 염화가돌리늄, 브로민화가돌리늄, 염화프라세오디뮴, 브로민화프라세오디뮴, 및 이들의 혼합물. 일부 실시양태에서는, 할로겐화란타넘이 채택된다, 즉 아이오딘화란타넘 (LaI₃), 브로민화란타넘 (LaBr₃), 염화란타넘 (LaCl₃), 및 이들의 혼합물, 예를 들어 둘 이상의 할로겐화란타넘의 고체 용액이 채택된다.
- <26> 특정 실시양태를 위한 신틸레이터의 일부 구체적 계열이 또한 설명될 수 있다. 예를 들면, 신틸레이터 매트릭스는 하기 화학식의 화합물을 포함할 수 있다:

화학식 1

- <27> βLnX_5
- <28> 또는

화학식 2

- <29> $\beta_2 \text{LnX}_7$
- <30> 상기 식 중, β 는 알칼리 토금속 및 납으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이 원소이고; Ln은 하나 이상의 란탄계 원소이고; X는 브로민, 염소, 아이오딘 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- <31> 화학식 1에 따른 화합물의 비제한적인 예는:
- <32> BaGdCl₅, BaLaCl₅, BaGdBr₅, BaLuCl₅, PbGdCl₅, 및 CaGdCl₅ 이다.
- <33> 화학식 2에 따른 화합물의 비제한적인 예는:
- <34> Ba₂YCl₇, Ba₂GdCl₇, Ba₂LaCl₇, Ba₂LuCl₇, Ba₂YBr₇, Ba₂YI₇, Ba₂LaBr₇, Ba₂LaI₇,
- <35> Sr₂YCl₇, BaSrYCl₇, BaSrLaCl₇, BaSrLuCl₇, BaSrYBr₇, BaSrLaBr₇, BaSrLuBr₇,
- <36> Ca₂YCl₇, Ca₂YBr₇, Ca₂LaCl₇, Ca₂LuCl₇,
- <37> Pb₂YCl₇, Pb₂YBr₇, Pb₂LaCl₇, 및 Pb₂LuCl₇ 이다.
- <38> 특정 응용분야를 위해 바람직한 매트릭스 물질 몇 가지는 Ba₂XCl₇, Ba₂GdCl₇, 및 Ba₂LuCl₇이다.
- <39> 일부 실시양태에서는, 상기 매트릭스 물질이 비스무쓰를 추가로 포함한다. 비스무쓰의 존재는 저지능과 같은

다양한 특성을 증대시킬 수 있다. 비스무쓰의 양 (존재하는 경우)은 어느 정도 달라질 수 있다. 통상, 비스무쓰는 비스무쓰 자체를 포함하여 매트릭스 물질 (즉, 성분 (a))의 총 물 중량의 약 1 몰% 내지 약 40 몰%의 수준으로 존재할 것이다. 바람직한 실시양태에서는, 비스무쓰의 수준이 약 5 몰% 내지 약 20 몰%이다. (기타 구성 성분의 경우에 있어서 하기에 언급하는 바와 같이, 비스무쓰는 구체적으로 매트릭스 자체의 한 성분으로서보다는, 전체 신틸레이터 조성물의 일부로서 기술될 수 있다).

<40> 본 발명의 다른 실시양태에서는, 매트릭스 물질이 알칼리 금속 및 탈륨의 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 추가로 포함한다. 상기 알칼리 금속은 소듐, 포타슘, 루비듐 또는 세슘일 수 있다. 세슘은 때때로 가장 바람직한 알칼리 금속이다. 더욱이, 탈륨의 존재 또는 부재 하에, 알칼리 금속의 여러 상이한 조합이 또한 사용될 수도 있다. 비제한적인 한 예는 세슘과 포타슘의 조합이다.

<41> 이러한 실시양태를 위한 일부 구체적인 신틸레이터의 계열이 또한 예시될 수 있다. 따라서 일부 경우에는, 신틸레이터 매트릭스가 하기 화학식의 화합물을 포함할 수 있다:

화학식 3

<42> $A\beta LnX_6$

<43> 상기 식 중, A는 알칼리 금속 및 탈륨으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고; β 는 하나 이상의 알칼리 토금속이다. 또한 앞서 기재한 바와 같이, Ln은 하나 이상의 란탄계 원소이고; X는 하나 이상의 할로젠 원소이다. 일부 바람직한 실시양태에서는, "A"가 소듐, 세슘, 또는 소듐과 세슘의 조합이다. 세슘이 일부 신틸레이터 조성물에서 특히 유용하다.

<44> 이러한 유형의 매트릭스 물질의 비제한적인 예는 하기와 같다:

<45> NaBaLaBr₆, NaBaGdCl₆, CsBaLaBr₆, CsBaGdCl₆,

<46> NaCaLaBr₆, NaCaGdCl₆, CsCaLaBr₆, CsCaGdCl₆,

<47> NaBaLuBr₆, NaBaLuCl₆, CsBaLuBr₆, 및 CsBaLuCl₆.

<48> (이전의 실시양태의 경우에서처럼, 이들 실시양태를 위한 매트릭스 물질은 비스무쓰를, 예를 들면 상술한 수준으로 추가 포함할 수 있다).

<49> 화학식 3의 것과 같은 신틸레이터 물질에 대한 일부 구체적 실시양태에서는, 상기 매트릭스가 하기 화학식을 갖는 화합물을 포함할 수 있다:

화학식 4

<50> $(Cs_xNa_{1-x})(Ba_xCa_{1-x})Ln(Br_xCl_{1-x})_6$

<51> 또는

화학식 5

<52> $(Cs_xRb_{1-x})(Ba_xCa_{1-x})Ln(Br_xCl_{1-x})_6$

<53> 상기 식 중, Ln은 하나 이상의 란탄계 화합물이고, 각 x는 독립적으로 $0 \leq x \leq 1$ 이다.

<54> 상기 언급한 바와 같이, 신틸레이터 조성물은 또한 활성화제를 포함한다. (활성화제는 때때로 "도펀트(dopant)"로 불린다). 바람직한 활성화제는 세륨, 프라세오디뮴, 및 세륨과 프라세오디뮴의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 발광 효율 및 붕괴 시간의 측면에서, 세륨이 종종 가장 바람직한 활성화제이다. 세륨은 보통 삼가 형태 Ce⁺³로 채택된다. 활성화제는 다양한 형태, 예를 들면 염화세륨 또는 브로민화세륨과 같은 할로겐화물의 형태로 공급될 수 있다.

<55> 활성화제의 적절한 수준은 다양한 요인, 예컨대 매트릭스 내에 존재하는 특정 할로겐화물 및 다른 원소에 의존할 것이다. 다른 요인으로는 목적하는 발광 특성 및 붕괴 시간; 및 신틸레이터가 혼입되는 검출 장치의 종류가 포함된다. 통상, 활성화제는 활성화제 및 매트릭스 물질의 총 물 수에 대해 약 0.1 몰% 내지 약 20 몰% 범위의

수준으로 채택된다. 다수의 바람직한 실시양태에서는, 활성화제의 양이 약 1 몰% 내지 약 10 몰%의 범위이다.

<56> 본 발명의 신틸레이터 조성물은 통상 매트릭스 물질 성분 및 활성화제 성분의 측면에서 기술된다. 그러나 상기 성분들이 합해지면, 이들은 활성화제 및 성분의 속성을 여전히 유지하는, 단일의 철저히 혼합된 조성물로서 인정될 수 있다. 따라서 예를 들면, 알칼리 토금속이 바륨이고; 란타게 화합물이 이트륨이고; 할로겐화물이 염소이고; 활성화제가 세륨인 예시적 조성물은 단일의 화학식, 예컨대

<57> $Ba_2(Y_{0.98}Ce_{0.02})Cl_7$

<58> 로 표시될 수 있다.

<59> 본원에 기술된 신틸레이터 조성물은 다양한 형태로 제조 및 사용될 수 있다. 종종, 상기 조성물은 단결정 (즉, "단일 결정체") 형태이다. 단결정 신틸레이터 결정체는 투명성의 경향이 더 크다. 이들은 고에너지 방사선 검출기, 예를 들면 감마선에 대해 사용되는 것들에서 특히 유용하다. 신틸레이터 조성물은 그의 의도된 최종 용도에 따라 기타 형태로도 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 분말 형태일 수 있다. 앞서 참조한 문헌, WO 01/60944 A2 호 및 WO 01/60945 A2 호 (본원에 참조로서 인용됨)에 기술된 바와 같이, 신틸레이터 조성물은 소량의 불순물을 함유할 수 있다. 이러한 불순물은 보통 출발 물질에서 기원하여, 통상 신틸레이터 조성물의 약 0.1 중량% 미만을 구성한다. 종종, 불순물은 조성물의 약 0.01 중량% 미만을 구성한다. 상기 조성물은 또한 기생 첨가물을 포함할 수 있으며, 그 부피 백분율은 보통 약 1% 미만이다. 또한, 소량의 기타 물질이 신틸레이터 조성물에 의도적으로 포함될 수 있다.

<60> 다양한 기법이 신틸레이터 조성물의 제조에 사용될 수 있다. (상기 조성물은 이러한 기법의 다양한 반응 생성물을 또한 함유할 수 있음을 이해해야 한다). 통상, 목적하는 물질을 바른 비율로 함유하는 적당한 분말이 먼저 제조된 후, 소성, 금형 성형, 소결, 및/또는 열간 등방압 가압성형과 같은 작업이 뒤따른다. 분말은 다양한 형태의 반응물 (예를 들면, 염, 할로겐화물, 또는 이들 형태의 다양한 혼합물)을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 일부 경우에는, 개별 구성성분이 조합된 형태로 사용된다. (이들은 예를 들면 그러한 형태로 상업적으로 입수 가능할 수 있다). 일례로서, 다양한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 할로겐화물이 사용될 수 있다. 비제한적인 예에는 아이오딘화바륨, 염화세슘, 브로민화포타슘, 브로민화세슘, 아이오딘화세슘, 아이오딘화탈륨, 브로민화납, 염화스트론튬 등과 같은 화합물이 포함된다.

<61> 반응물은 철저히하고 균일한 배합을 보장하는 임의의 적당한 기법에 의해 혼합될 수 있다. 예를 들면, 혼합은 마노(agate) 막자사발에서 수행될 수 있다. 대안적으로는, 블렌더 또는 분쇄 장치, 예컨대 볼 밀, 보울 밀, 해머 밀 또는 젯트 밀이 사용될 수 있다. 혼합 중에 공기 또는 수분이 도입되는 것을 방지하기 위해 통상적인 주의 사항이 보통 지켜져야 한다. 상기 혼합물은 또한 다양한 첨가제, 예컨대 용제(fluxing) 화합물 및 결합체를 함유할 수 있다. 상용성(compatibility) 및/또는 용해성에 따라, 각종 액체가 제분(milling) 중에 운반체로서 때때로 사용될 수 있다. 적당한 제분 매체, 예를 들면 신틸레이터를 오염시키지 않을 물질이 사용되어야 하는데, 그 이유는 그러한 오염이 발광 능력을 감소시킬 수 있기 때문이다.

<62> 배합된 후에는, 혼합물은 이어서 상기 혼합물을 고체 용액으로 전환시키기에 충분한 온도 및 시간 조건 하에 소성될 수 있다. 이러한 조건은 사용되는 매트릭스 물질 및 활성화제의 구체적 종류에 부분적으로 의존할 것이다. 상기 혼합물은 소성 중에 보통 밀봉된 용기 (예를 들면, 석영 또는 은으로 만든 튜브 또는 도가니) 내에 담겨서, 구성성분 중 어느 것도 대기 중으로 소실되지 않게 한다. 보통, 소성은 화로 내에서, 약 500°C 내지 약 1500°C 범위의 온도에서 수행될 것이다. 소성 시간은 통상 약 15 분 내지 약 10 시간의 범위일 것이다. 소성은 보통 산소 및 수분이 없는 대기 중에서, 예를 들면 진공 중에서, 또는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤 및 제논과 같은 불활성 기체를 사용하여 수행된다. 소성이 완료되면, 수득되는 물질은 분쇄되어 신틸레이터를 분말 형태로 할 수 있다. 이어서 통상적인 기법을 사용하여 상기 분말을 방사선 검출기 구성요소 내로 가공한다.

<63> 단일 결정체 물질의 경우, 제조 기법은 또한 당해 분야에 잘 알려져 있다. 비제한적인 예시적 참고문헌은 G. Blasse 등 저서의 "Luminescent Materials", Springer-Verlag (1994)이다. 통상, 적절한 반응물이 조화된 용융 조성물을 형성하기에 충분한 온도에서 용융된다. 상기 용융 온도는 반응물 자체의 종류에 의존할 것이지만, 보통 약 650°C 내지 약 1100°C 범위이다.

<64> 다양한 기법이 용융 조성물로부터 신틸레이터 물질의 단일 결정체를 제조하는 데 채택될 수 있다. 기법들은 여러 참고문헌, 예컨대 미국특허 제 6,437,336 호 (Pauwels 등); J.C. Brice 저, "Crystal Growth Processes", Blackie & Son Ltd. (1986); 및 "Encyclopedia Americana", 제 8 권, Grolier Incorporated (1981), 286-293

면에 기술되어 있다. 이들 참고문헌은 본원에 참조로서 인용되었다. 결정 성장 기법의 비제한적 예는 Bridgman-Stockbarger 방법; Czochralski 방법, 구역 용융(zone-melting) 방법 (또는 "부유 구역(floating zone)" 방법), 및 온도 구배 방법이다. 당업자는 이들 공정의 각각에 대한 필요한 세부사항을 잘 알고 있을 것이다.

<65> 미국특허 제 6,585,913 호 (Lyons 등; 본원에 참조로서 인용됨)는 신틸레이터를 단일 결정체 형태로 생성시키는 한 방법에 대한 유용한 정보를 제공한다. 이 방법에서는, 목적하는 조성물 (상기 기술함)의 결정종자를 포화 용액 내로 도입한다. 상기 용액은 적당한 도가니 내에 담기고, 신틸레이터 물질을 위한 적절한 전구체를 함유한다. 상술한 성장 기법 중 하나를 이용하여, 새로운 결정성 물질이 성장하고 단일 결정체로 첨가되도록 한다. 결정체의 크기는 부분적으로는 그 목적하는 최종 용도, 예를 들면 그것이 혼입될 방사선 검출기의 유형에 의존할 것이다.

<66> 본 발명의 부가적 실시양태는 신틸레이션 검출기를 이용한 고에너지 방사선의 검출 방법에 관한 것이다. 상기 검출기는 본원에 기술된 신틸레이터 조성물로부터 형성된 하나 이상의 결정체를 포함한다. 신틸레이션 검출기는 당해 분야에 잘 알려져 있으며, 여기서는 상세히 기술할 필요는 없다. 상기와 같은 장치에 대해 거론하는 (여러 가지 중) 몇몇 참고문헌은 상술한 미국특허 제 6,585,913 호 및 제 6,437,336 호, 및 본원에 참조로서 또한 인용된 미국특허 제 6,624,420 호 (Chai 등)이다. 일반적으로, 이러한 장치 내 신틸레이터 결정체는 검토되는 공급원으로부터 방사선을 수용하고, 그 방사선에 특징적인 광자를 생성한다. 광자는 몇몇 유형의 광검출기 ("광자 검출기")로써 검출된다. (광검출기는 통상적인 전자 및 기계적 부착 시스템에 의해 신틸레이터 결정체에 접속된다).

<67> 광검출기는 모두 당해 분야에 잘 알려진 각종 장치일 수 있다. 비제한적인 예에는 광전자증배관 (photomultiplier tube), 광다이오드(photodiode), CCD 센서, 및 영상 강화기(image intensifier)가 포함된다. 특정 광검출기의 선택은 제작되는 방사선 검출기의 유형, 및 그의 의도된 용도에 부분적으로 의존할 것이다.

<68> 신틸레이터 및 광검출기를 포함하는 방사선 검출기 자체는 앞서 언급한 바와 같이 각종 도구 및 장치에 접속될 수 있다. 비제한적인 예에는 유정검층 도구 및 핵의학 장치 (예를 들면, PET)가 포함된다. 방사선 검출기는 또한 디지털 영상화 장비, 예를 들면 화소처리된 평판 장치에 접속될 수도 있다. 또한, 신틸레이터는 스크린 신틸레이터의 구성요소로서 역할을 할 수도 있다. 예를 들면, 분말화 신틸레이터 물질이 필름, 예를 들면 사진 필름에 부착된 비교적 편평한 평판으로 형성될 수 있다. 어떤 공급원으로부터 발생된 고에너지 방사선, 예를 들면 X-선이 신틸레이터와 접촉하고 광자로 전환되며, 이것은 필름상에서 현상된다. 또한, 방사선 검출기는 보안 장치를 위해서 사용될 수도 있다. 예를 들면, 화물 컨테이너 내 방사성 물질의 존재를 검출하는 데 사용될 수도 있다.

<69> 몇 가지 구체적 최종 용도 응용분야를 본원에 더욱 상세히 기술할 수 있으나, 관련 세부사항 중 다수는 당업자에게 공지되어 있다. 유정검층 장치는 앞서 언급하였으며, 이러한 방사선 검출기에 대한 중요한 응용분야를 대표한다. 방사선 검출기를 유정검층관에 작동가능하게 접속시키는 기술은 숙지되어 있다. 일반적 개념은 미국특허 제 5,869,836 호 (Linden 등)에 기술되어 있으며, 이는 본원에 참조로서 인용되었다. 신틸레이터를 포함하는 결정체 패키지는 보통 동봉 케이스의 한쪽 말단에 광학 창(optical window)을 포함한다. 상기 창은 방사선 유도된 신틸레이션 광이, 상기 패키지에 연결된 광 센싱 장치 (예를 들면, 광전자증배관)에 의한 측정을 위해 결정체 패키지를 통과해 나가도록 한다. 상기 광 센싱 장치는 결정체로부터 방출된 광자를, 부착 전자 기기에 의해 변형되고 디지털화되는 전기 펄스로 전환시킨다. 이러한 일반적 공정에 의해, 감마선이 검출되고, 이는 다시 시추공(drilling bore hole) 주변의 암석층의 분석을 제공한다. 그러나 강조할 점은 유정검층 장치의 여러 변형예가 가능하다는 것이다.

<70> 의료 영상화 장비, 예컨대 상기 언급한 PET 장치는 이러한 방사선 검출기에 대한 또다른 중요한 응용분야를 대표한다. 방사선 검출기 (신틸레이터 포함)를 PET 장치에 작동가능하게 접속시키는 기술 또한 당해 분야에 잘 알려져 있다. 일반적 개념은 여러 참고문헌, 예컨대 본원에 참조로 인용된 미국특허 제 6,624,422 호 (Williams 등)에 기술되어 있다. 간단히 말하자면, 방사성 약물이 보통 환자에게 주사되고 관심대상인 장기 내에 농축된다. 상기 화합물 유래의 방사성 핵종이 붕괴하고 양전자를 방출한다. 상기 양전자가 전자와 만나면, 소멸되고 광자 또는 감마선으로 전환된다. PET 스캐너는 이러한 "소멸(annihilation)"의 위치를 삼차원적으로 알아냄으로써, 관심대상인 장기의 형상을 관찰을 위해 재구성한다. 스캐너 내 검출기 모듈은 보통 수반된 회로와 함께 일정 수의 "검출기 블록"을 포함한다. 각 검출기 블록은 신틸레이터 결정체의 정렬을 광전자증배관과 함께 명시된 배열로 포함할 수 있다. 유정검층 장치의 경우에서처럼, PET 장치에 대한 여러 변형예가

가능하다.

<71> 신틸레이터의 광 출력은 유정검층 및 PET 기술 모두에 중요하다. 본 발명은 상기 기술의 요구되는 응용분야에 대해 목적하는 광 출력을 보유하는 신틸레이터 물질을 제공할 수 있다. 또한, 결정체는 상기 언급된 다른 중요한 특성, 예를 들면 짧은 붕괴 시간, 높은 "저지능", 및 만족스러운 에너지 분해능 중 몇 가지를 동시에 나타낼 수 있음이 가능하다. 또한, 신틸레이터 물질은 경제적으로 제조될 수 있다. 상기 물질은 또한 방사선 검출을 필요로 하는 다양한 기타 장치에 채택될 수 있다.

<72> **실시예**

<73> 하기의 실시예는 단지 예시적일 뿐이며, 청구되는 발명의 범위를 어떻게든지 한정하는 것으로 이해되지 않아야 한다.

<74> **실시예 1**

<75> 세륨 활성화 신틸레이터 조성물의 두 가지 시료를 제조하였는데, 상기 조성물의 매트릭스 부분은 화학식 Ba_2YCl_7 의 것이었다. 시료 A에 대한 공칭 조성은 $Ba_2Y_{0.98}Ce_{0.02}Cl_7$ 이었다. 시료 B에 대한 공칭 조성은 $Ba_2Y_{0.95}Ce_{0.05}Cl_7$ 이었다. 시료 A를 제조하기 위해, 1.3594 그램의 $BaCl_2$, 0.6246 그램의 YCl_3 , 및 0.0161 그램의 $CeCl_3$ 를 글러브 박스 내에서 중량을 측정하였다. 시료 B에 대해서는, 상기 양은 하기와 같았다: 1.3560 그램의 $BaCl_2$, 0.6039 그램의 YCl_3 , 및 0.0401 그램의 $CeCl_3$. 각 시료에 대해, 물질을 철저히 배합한 후, 은 튜브 내에 밀봉하였다. 소성을 약 700에서 5 시간 동안, 불활성 대기 하에서 수행하였다.

<76> 이들 시료에 대한 발광 스펙트럼을 X-선 여기 하에서, 광학 분광계를 이용하여 구하였다. 도 1 및 2는 각각 강도 (임의 단위)의 함수로서의 파장 (nm)의 플롯을 나타낸다. 시료 A에 대한 최대 여기 파장은 약 350 nm인 반면, 시료 B에 대한 최대 여기 파장은 약 355 nm 이었다. 이들 신틸레이터 조성물이 감마선에 의해, 세륨 이온에 특징적인 발광 수준으로 여기될 수 있음이 또한 확인되었다. 이러한 발광 특징은 본원에 기술된 조성물이 감마선을 검출하는 데 채택되는 각종 장치에 매우 유용할 것이라는 것을 명백히 나타낸다.

<77> **실시예 2**

<78> 세륨 활성화 신틸레이터 조성물의 세 가지 시료를 제조하였는데, 상기 조성물의 매트릭스 부분은 화학식 $NaBaLaBr_6$ 의 것이었다. 시료 C에 대한 공칭 조성은 $NaBaLa_{0.95}Ce_{0.05}Br_6$ 이었다. 시료 D에 대한 공칭 조성은 $NaBaLa_{0.80}Ce_{0.20}Br_6$ 이었다. 시료 E에 대한 공칭 조성은 $NaBaLa_{0.90}Ce_{0.10}Br_6$ 이었다.

<79> 시료 C를 제조하게 위해, 0.2643 그램의 $NaBr$, 0.7632 그램의 $BaBr_2$, 0.9239 그램의 $LaBr_3$, 및 0.0488 그램의 $CeBr_3$ 를 글러브 박스 내에서 중량을 측정하였다. 시료 D에 대해서는, 상기 양이 하기와 같았다: 0.2642 그램의 $NaBr$, 0.7630 그램의 $BaBr_2$, 0.7778 그램의 $LaBr_3$, 및 0.1951 그램의 $CeBr_3$. 시료 E에 대해서는, 상기 양이 하기와 같았다: 0.2643 그램의 $NaBr$, 0.7632 그램의 $BaBr_2$, 0.8752 그램의 $LaBr_3$, 및 0.0976 그램의 $CeBr_3$. 각각의 경우, 상기 물질들은 철저히 배합된 후, 은 튜브 내에 밀봉되었다. 소성은 약 700에서 5 시간 동안, 불활성 대기 하에서 수행되었다.

<80> 이들 시료에 대한 발광 스펙트럼을 X-선 여기 하에서, 광학 분광계를 이용하여 구하였다. 도 3, 4 및 5는 각각 강도 (임의 단위)의 함수로서의 파장 (nm)의 플롯을 나타낸다. 시료 C에 대한 최대 여기 파장은 약 395 nm 이었다. 시료 D에 대한 최대 여기 파장은 약 390 nm인 반면, 시료 E에 대한 최대 여기 파장은 약 395 nm 이었다. 실시예 1에서처럼, 여기서도 상기 신틸레이터 조성물이 감마선에 의해, 세륨 이온에 특징적인 발광 수준으로 여기될 수 있는 것으로 나타났다. 모든 시료는 또한 X-선 또는 UV 방사선에 의해 여기될 때 효율적으로 발광하는 것으로 밝혀졌다.

<81> 실시예 1에서처럼, 여기서도 상기 신틸레이터 조성물이 감마선에 의해, 세륨 이온에 특징적인 발광 수준으로 여기될 수 있는 것으로 나타났다. 모든 시료는 또한 X-선 또는 UV 방사선에 의해 여기될 때 효율적으로 발광하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 발광 특징은 본원에 기술된 조성물이 감마선을 검출하는 데 채택되는 각종 장치에 매우 유용할 것이라는 것을 명백히 나타낸다.

<82> 본 발명을 일부 구체적 실시양태를 참조하여 나타내고 기술하였으나, 당업자에게는 본 발명의 다른 변경예가 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있음이 명백할 것이다. 따라서 당업자에 의해 구상되는

변경예는 본 발명의 범위 내인 것으로 인정되어야 한다. 또한, 상기 언급된 모든 특허, 특허 공보 및 기타 참고문헌은 본원에 참조로서 인용되었다.

발명의 효과

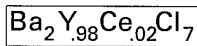
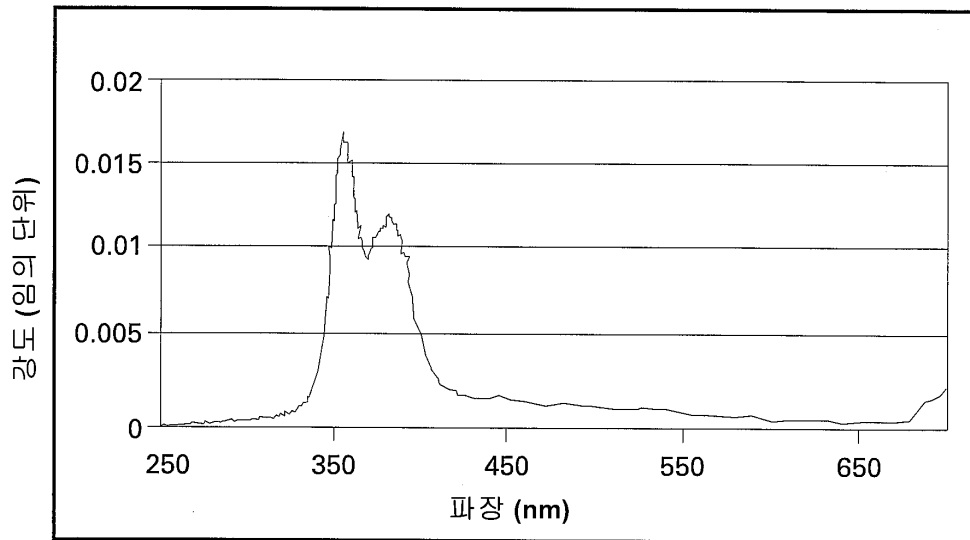
<83> 본 발명은 상기 기술의 요구되는 응용분야에 대해 목적하는 광 출력을 보유하는 신틸레이터 물질을 제공할 수 있다. 또한, 결정체는 상기 언급된 다른 중요한 특성, 예를 들면 짧은 붕괴 시간, 높은 "저지능", 및 만족스러운 에너지 분해능을 보유한다. 또한, 신틸레이터 물질은 만족스러운 결정체 크기로, 경제적 및 효율적으로 제조될 수 있다. 상기 물질은 또한 방사선 검출을 필요로 하는 다양한 기타 장치에 채택될 수 있다.

도면의 간단한 설명

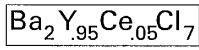
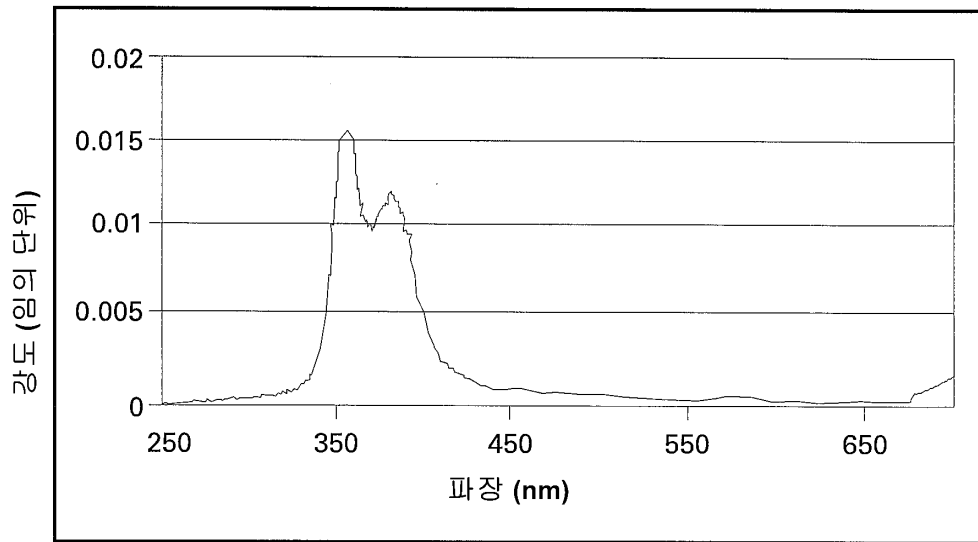
- <1> 도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 신틸레이터 조성물에 대한 (X-선 여기 하의) 발광 스펙트럼의 그래프이다.
- <2> 도 2는 상이한 구성성분 비를 갖는, 도 1의 것과 유사한 조성물에 대한 발광 스펙트럼의 그래프이다.
- <3> 도 3은 본 발명의 한 실시양태에 따른 또다른 신틸레이터 조성물에 대한 (X-선 여기 하의) 발광 스펙트럼의 그래프이다.
- <4> 도 4는 상이한 구성성분 비를 갖는, 도 3의 것과 유사한 조성물에 대한 발광 스펙트럼의 그래프이다.
- <5> 도 5는 상이한 구성성분 비를 갖는, 도 3의 것과 유사한 또다른 조성물에 대한 발광 스펙트럼의 그래프이다.

도면

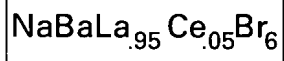
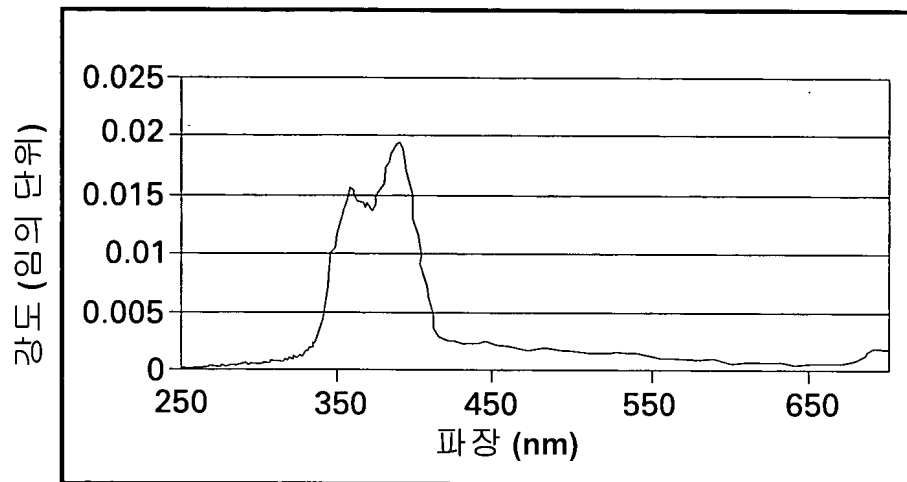
도면1



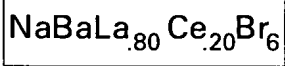
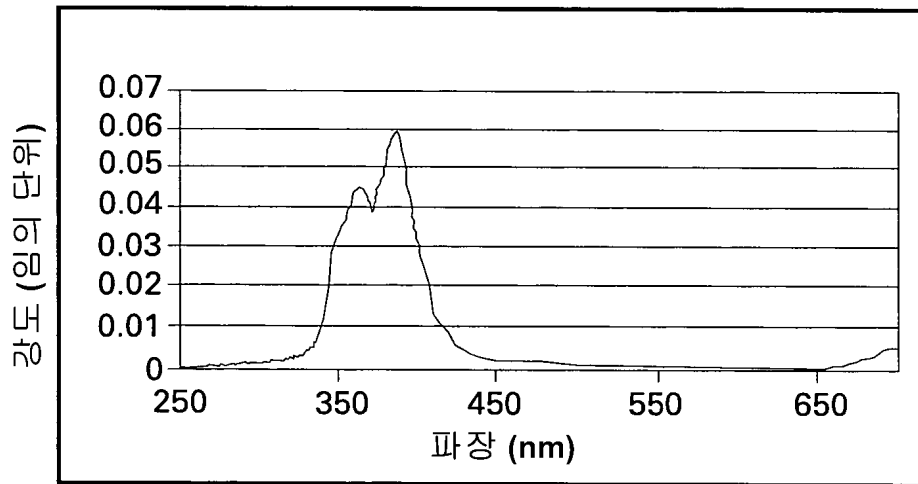
도면2



도면3



도면4



도면5

