

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6539635号
(P6539635)

(45) 発行日 令和1年7月3日 (2019. 7. 3)

(24) 登録日 令和1年6月14日 (2019. 6. 14)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 T 1/20 (2006. 01)
CO 9 K 11/00 (2006. 01)
CO 9 K 11/78 (2006. 01)
CO 9 K 11/80 (2006. 01)
CO 1 G 15/00 (2006. 01)

GO 1 T 1/20 B
CO 9 K 11/00 E
CO 9 K 11/78 C P J
CO 9 K 11/78 C P N
CO 9 K 11/78 C P M

請求項の数 18 外国語出願 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-226507 (P2016-226507)
(22) 出願日 平成28年11月22日 (2016. 11. 22)
(65) 公開番号 特開2017-116532 (P2017-116532A)
(43) 公開日 平成29年6月29日 (2017. 6. 29)
審査請求日 平成29年4月21日 (2017. 4. 21)
(31) 優先権主張番号 14/952175
(32) 優先日 平成27年11月25日 (2015. 11. 25)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 593063105
シーメンス メディカル ソリューション
ズ ユーエスエー インコーポレイテッド
Siemens Medical Sol
utions USA, Inc.
アメリカ合衆国 19355 ペンシルヴ
アニア マルヴァーン リバティ ブール
バード 40
(74) 代理人 100075166
弁理士 山口 巖
(74) 代理人 100133167
弁理士 山本 浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガーネット インターフェイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シンチレータ材料を製造するための組成を有する粉末を型内に配置し、この粉末を圧縮して前記シンチレータ材料を形成することからなる方法であって、

前記シンチレータ材料からフォトンが飛び出す出口表面が、複数の突起を含有する表面模様を有していて、この複数の突起が前記出口表面における全内部反射を減少させ、前記出口表面を出るフォトンの量を突起がない表面よりも 5 % 以上増加させるものである方法。

【請求項 2】

前記シンチレータ材料が、式 (1) の組成を有するものである請求項 1 に記載の方法。

$M^1{}_a M^2{}_b M^3{}_c M^4{}_d O_{12}$ (1)

式中、O は、酸素を表わし、

M^1 、 M^2 、 M^3 及び M^4 は、互いに異なる第一、第二、第三及び第四の金属を表わし、

、

a + b + c + d の合計は、8 であり、

a は、2 ~ 3. 5 の値を有し、

b は、0 ~ 5 の値を有し、

c は、0 ~ 5 の値を有し、

d は、0 ~ 1 の値を有し、

b と c、b と d、又は、c と d は、同時に 0 であることはできず、

10

20

M¹ は、ガドリニウム、イットリウム、ルテチウム、スカンジウムを含むがこれらに限定されない希土類元素又はこれらの組合せであり、

M² は、アルミニウム又はホウ素であり、

M³ は、ガリウムであり、そして、

M⁴ は、共ドーパントであって、タリウム、銅、銀、鉛、ビスマス、インジウム、スズ、アンチモン、タンタル、タングステン、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、マグネシウム、カルシウム、セリウム、イットリウム、スカンジウム、ランタン、ルテチウム、プラセオジウム、テルビウム、イッテルビウム、サマリウム、ユーロピウム、ホルミウム、ジスプロシウム、エルビウム、ツリウム又はネオジムのうちの1つを含有してなる。

【請求項3】

10

M¹ に関して、ガドリニウムの一部が、イットリウム、ガドリニウム、ルテチウム、ランタン、テルビウム、プラセオジウム、ネオジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム、スカンジウム、又はこれらの組合せの1つ以上に依って置換されてもよい請求項2に記載の方法。

【請求項4】

M¹ がガドリニウムであり、M² がアルミニウムである請求項2に記載の方法。

【請求項5】

aが、2.4～3.2の値を有し、

bが、2～3の値を有し、

cが、1～4の値を有し、

dが、0.001～0.5の値を有する

20

請求項2に記載の方法。

【請求項6】

前記突起が、前記シンチレータ材料の前記出口表面に配置された外向きの突起、前記シンチレータ材料から、前記出口表面において、切り取られた内向きの突起又はそれらの組合せである請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記突起が、前記出口表面に対して30～60度の角度で傾斜している側面を有する、角錐、円錐、半球、楕円体、角錐台、フラレーン、円錐台、切頭半球、切頭楕円体、切頭球、切頭フラレーン又はこれらの組合せから選ばれる、幾何学的物体である請求項1に記載の方法。

30

【請求項8】

前記幾何学的物体の少なくとも1つの寸法が、50～700ナノメートルである請求項7に記載の方法。

【請求項9】

前記幾何学的物体間の周期が300ナノメートル～1,000マイクロメートルである請求項7に記載の方法。

【請求項10】

前記粉末の圧縮が単軸圧縮又は等方圧縮を含む請求項1に記載の方法。

【請求項11】

40

熱伝導又は対流により前記粉末を加熱することを更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項12】

更に、電磁放射により前記粉末を加熱することを更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記単軸圧縮又は等方圧縮が1MPa～500MPaの圧力で行なわれる請求項10に記載の方法。

【請求項14】

前記単軸圧縮が室温で行なわれる請求項10に記載の方法。

【請求項15】

前記粉末が480℃～2,200℃の温度で加熱される請求項11に記載の方法。

50

【請求項 16】

前記圧縮中にシンチレータ材料中で粒界成長が起きる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 17】

シンチレータ材料の出口表面に、付加製造により、幾何学的物体を配置することを含む方法であって、

前記付加製造が、前記シンチレータ材料の層を連続的に積層して前記幾何学的物体を形成することを含み、

前記幾何学的物体が前記出口表面における全内部反射を減少させ、前記出口表面を出るフォトンの量を前記幾何学的物体がない表面よりも 5 % 以上増加させるものである方法。

【請求項 18】

前記シンチレータ材料を加熱することを更に含む請求項 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガーネット インターフェイスを製造する方法及びそれから得られたガーネットを含有する物品に関する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

シンチレーション検出器又はシンチレーションカウンタは、シンチレータ材料を光電子増倍管 (PMT)、フォトダイオード、シリコン光電子増倍管等々の電子光センサと結合させたときに得られる。光電子増倍管は、シンチレータ材料から発せられた光を吸収し、それを光电効果により電流に転換する。これらの電子 (しばしば光電子と称される。) の引き続く増幅の結果、電気パルスが生じ、これを分析して、シンチレータ材料に最初に衝突した粒子についての意義のある情報が得られる。シンチレータは、イオン化放射線によって励起されて光を発生する材料である。発光材料は、入射する粒子が衝突したとき、そのエネルギーを吸収して光を放つ (即ち、吸収されたエネルギーを光の形で再放出する。) 。

【0003】

シンチレータ材料の有用な特性は、シンチレーションプロセスにおいて製造される光の量であり、これは、1 MeV のエネルギーのイオン化電子の吸収によって製造されるシンチレーション フォトンの数として計測することができる。シンチレーション事象によって製造されたシンチレーション フォトンの小部分のみが検出器に到達する。シンチレーション フォトンのかなりの数は、検出器モジュールにおいて、吸収又は光学界面における損失により失われる。

【0004】

光収集の効率を改善する方法の 1 つは、シンチレータ材料の光学的透明度を、結晶の均一性を向上させることにより、改良することである。これにより、シンチレーション フォトンの吸収及び材料のフォトン伝達特性が減少する結果を生じる可能性がある。もう 1 つの方法は、シンチレータ材料の表面においてフォトンが飛び出す角度出口分布 (出口角度の分布) を変更することである。

【0005】

計時分野においては、シンチレータ材料出口表面で発生する反射の数を最小化して、それにより、光センサへのフォトン到着時間のばらつきを減少させることが望ましい。これは、明確に定義された溝を有するマイクロ構造の形成によりシンチレータ材料の出口表面を修飾することによって、達成できる。この溝を使用することにより、シンチレータの出口に伝播する入射フォトンの受容角度の範囲を拡張することが可能である。図 1 は、全内部反射により界面から反射されて戻るフォトンの数を減少させるために、シンチレータの出口表面に溝を配置する方法の 1 つを図示する。図 1 には、ルテチウムオルトシリケート (LSO) シンチレータ結晶 102 の出口表面に配置された接着剤 106 のブロックが示さ

10

20

30

40

50

れている。また、シンチレータ材料102の出口表面には、角錐104の列の形状をした微細構造（即ち、溝）が配置されている。角錐の存在により、もしシンチレータ材料102の出口表面が平らであった場合に起こるであろう全内部反射の量が減少する。

【0006】

シンチレータ材料の出口表面上の角錐の存在によって引き起こされる効果は、図2（A）及び図2（B）に、それぞれ表示される、角錐104を用い又は用いないシンチレータ102のレイトラッキングシミュレーションを使用することによって立証することができる。図2（A）は、平坦な出口表面を有するシンチレータ102を図示する。この平坦な出口表面の故に、臨界角以上の角度で表面に当たる幾つかの光子は、界面で完全に反射され、シンチレータ材料102に戻る。

10

【0007】

図2（B）は、角錐104の表面模様を有するシンチレータ材料102の表面を図示する。角錐104により、シンチレータ102の形状及びあらゆる周囲の光学要素に影響されて入射角に分布を有する光子のうち、より高い比率の光子が界面を通り抜けることを可能にする。何故なら、それらが、臨界角より小さい角度で界面に入射するからである。

【0008】

表面模様を有するシンチレータ材料の出口表面の製造には、例えば、機械研磨、レーザー切断、化学エッチング、或いは、シンチレータの屈折率とぴったり一致する屈折率を有する付加的構造の結合等の、種々の方法を使用することができる。後者の方法は、高エネルギー用途に用いられる殆どのシンチレータ材料が、光学結合剤として用いられる殆どの光学接着剤に比べて相対的に高い屈折率を有するという事実から、非常に難しい。この場合、かなりの数のシンチレータ光子が失われる光学界面において、光反射損失が起きる。更に、シンチレータ材料の表面に、機械研磨、レーザー切断又は化学エッチングのような方法で、そのような構造を創るということは、もう一つの問題を生じる。シンチレータ材料表面の二次加工中に発生する高いストレスの結果、結晶表面の亀裂やひび割れが生じる。従って、（入射光子を維持するために使用することができ）時間の経過により劣化しない、表面模様を有するシンチレータ材料の製造方法を開発することが望ましい。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、シンチレータ材料を製造するための組成を有する粉末を型内に配置し、この粉末を圧縮してシンチレータ材料を形成することからなる方法であって、このシンチレータ材料の出口表面が、複数の突起を含有する表面模様を有していて、この複数の突起が出口表面における全内部反射を減少させ、出口表面を出る光子の量を突起がない表面よりも5%以上増加させるものである方法が提供される。

30

【0010】

本発明によれば、シンチレータ材料の出口表面に、付加製造により、幾何学的物体を配置することを含む方法であって、

前記付加製造が、シンチレータ材料の連続層を付け加えて幾何学的物体を形成することを含み、この幾何学的物体が出口表面における全内部反射を減少させ、出口表面を出る光子の量を前記幾何学的物体がない表面よりも5%以上増加させるものである方法が提供される。

40

【0011】

本発明によれば、シンチレータ材料を製造するための組成を有する粉末を型内に配置し、この粉末を圧縮してシンチレータ材料を形成することからなる方法であって、このシンチレータ材料の出口表面が、複数の突起を含有する表面模様を有していて、この複数の突起が出口表面における全内部反射を減少させ、出口表面を出る光子の量を突起がない表面よりも5%以上増加させるものである方法で製造された表面模様付きの出口表面を有するシンチレータ材料を含有する物品が提供される。

【図面の簡単な説明】

50

【0012】

【図1】全内部反射に因り界面から反射されるフォトン数を減少させるために、シンチレータの出口表面に溝を配置する1つの方法を示す図である。

【図2(A)】平坦な出口表面を有するシンチレータ及び全内部反射に因るフォトンのシンチレータ材料内への反射を示す図である。

【図2(B)】全内部反射が減少していることによりフォトン抽出効率を大きくすることを可能にする表面模様付きのシンチレータ材料を示す図である。

【図3(A)】シンチレータ材料の出口表面に配置された複数の角錐を示す図である。

【図3(B)】シンチレータ材料の出口表面に配置された複数の楕円体を示す図である。

【図3(C)】シンチレータ材料の出口表面に配置された複数の半球を示す図である。

【図3(D)】シンチレータ材料の出口表面に配置された複数の角錐台を示す図である。

【図4(A)】幾何学的物体が角錐であるときに角 α を測定する方法を示す図である。

【図4(B)】幾何学的物体が楕円体105であるときに角 α を測定する方法を示す図である。

【図5】模様付けがシンチレータ材料の出口表面に複数の角錐を配置することを含むものである1つの実施態様を示す図である。

【図6】幅を100マイクロメートルから500マイクロメートルに変化させたときに光収量利得が27%まで増加することを示すグラフである。

【図7】表面模様が複数の角錐台からなる表面を示す図である。

【図8】図7の表面模様を有する表面からの光収量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明によれば、模様付きの出口表面を有するシンチレータ材料の製造方法が提供される。模様付きの出口表面を有するシンチレータ材料は、製造プロセス中に粒界成長を可能にするプロセスにおいて製造される。より具体的には、所望のシンチレータ材料を製造するための定義された化学量論を有する処方粉末が、同時にアニーリングを伴いながら、圧縮されて、プロセス中の粒界成長を促進する。製造プロセス中の粒界成長により、結晶表面の亀裂又はひび割れを発生させる原因となるストレスが減少する。シンチレータ材料は、単結晶でも多結晶でもよく、また、これらの組合せであってもよい。これらは、セラミックスから製造され得るが、それに限定されない。

【0014】

或る実施態様では、本発明の方法は、(所望の化学量論を有する)粉末を、シンチレータ材料上に所望の表面模様を生じるように設計された内部表面を有する型内で圧縮することを含む。或る実施態様では、型は、結晶の出口表面に、所望の模様とは反対の模様を有する内部表面を有する。粉末が型内で圧縮されたときに、所望の模様が結晶表面に転写される。本発明の方法は、シンチレータ組成を有する粉末を加圧して、模様付きの出口表面を有するシンチレータ材料を製造することを含む。模様付きの出口表面は、複数の外向き又は内向きの突起(以後、「幾何学的物体」という。)を含み、これらの突起が出口表面における全内部反射を減少させ、出口表面から出るフォトンの量を、外向きの突起がない表面よりも5%以上増加させる。

【0015】

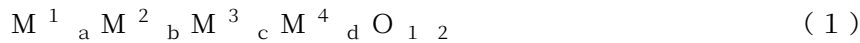
粒界成長プロセスは、粒界の局所的な湾曲によってのみ推進される。粒界表面の面積の合計量を減少させることは、系の全自由エネルギーを最小にしようとする傾向に対応する。自由表面エネルギーを減少させる粒界成長のプロセスは、型内での粉末の圧縮中に、粉末中に弾力又は歪又は温度勾配を印加することによって開始させることができる。粒界成長の速度は、粒界における自由エネルギー(粒界エネルギーとも称されることがある。)の合計量に比例する。或る実施態様では、上記プロセスは、圧力を印加しないで焼結させたセラミック材料に適用することができる(これは、無圧焼結プロセスとして一般に知られている)。従って、圧縮ステップは、任意である。

【0016】

本発明の方法は、所望の化学量論を有する粉末を型内に配置し、この粉末を粒界成長を促進するのに効果的な温度で加圧することを含む。前記粉末は、圧縮に曝されたときに模様付き表面を有する所望のシンチレータ材料を生じる組成を有している。粉末組成物は、以下に詳細に説明する式で表わされる組成物の1つであってよい。

【0017】

幾つかの実施態様では、粉末化組成物は、下記式(1)を有するガドリニウム及びガリウムを含有する。



式中、Oは、酸素を表わし、 M^1 、 M^2 、 M^3 及び M^4 は、互いに異なる第一、第二、第三及び第四の金属を表わし、 $a+b+c+d$ の合計は、約8であり、ここで、「約」とは、所望の値から±10%の乖離と定義され、 a は、約2～約3.5、好ましくは約2.4～約3.2、更に好ましくは約3.0の値を有し、 b は、0～約5、好ましくは約2～約3、更に好ましくは約2.1～約2.5の値を有し、 b と c 、 b と d 、又は、 c と d は、同時に0であることはできず、 c は、0～約5、好ましくは約1～約4、より好ましくは約2～約3、特に好適には約2.1～約2.5の値を有し、 d は、0～約1、好ましくは約0.001～約0.5、より好ましくは約0.003～約0.3、の値を有する。

【0018】

或る実施態様では、 M^1 は、ガドリニウム、イットリウム、ルテチウム、スカンジウムを始めとする(但し、これらに限られない)希土類元素又はこれらの任意の組合せであり、好ましくはガドリニウムである。 M^2 は、アルミニウム又はホウ素であり、 M^3 は、ガリウムであり、 M^4 は、共ドーパントであって、タリウム、銅、銀、鉛、ビスマス、インジウム、スズ、アンチモン、タンタル、タングステン、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、マグネシウム、カルシウム、セリウム、イットリウム、スカンジウム、ランタン、ルテチウム、プラセオジウム、テルビウム、イッテルビウム、サマリウム、ユーロピウム、ホルミウム、ジスプロシウム、エルビウム、ツリウム又はネオジムのうちの1つ以上を含有してなる。

【0019】

M^1 に関し、ガリウムの幾つかは、イットリウム、ガドリニウム、ルテチウム、ランタン、テルビウム、プラセオジウム、ネオジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム、又はこれらの組み合わせで置換してもよい。或る実施態様において、ガリウムの幾つかは、イットリウムで置換することができる。 M^3 は、好適にはアルミニウムである。

【0020】

或る実施態様では、共ドーパント M^4 には、 Tl^+ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 In^+ 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{6+} 、 Sr^{2+} 、 B^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、又はこれらの組合せが含まれる。

【0021】

式(1)の組成物を用いてこの方法により成長させられた多結晶又は単結晶の例は、GAGG：ガドリニウム－アルミニウム－ガリウム ガーネット、GGAG：ガドリニウム－ガリウム－アルミニウム ガーネット、GYGAG：ガドリニウム－イットリウム－ガリウム－アルミニウム ガーネット、GSGG：ガドリニウム－スカンジウム－ガリウム ガーネット、GYAG：ガドリニウム－イットリウム－アルミニウム ガーネット、GSAG：ガドリニウム－スカンジウム－アルミニウム ガーネット、GGG：ガドリニウム－ガリウム ガーネット、GYSAG：ガドリニウム－イットリウム－スカンジウム－アルミニウム ガーネット又はGLAGG：ガドリニウム－ルテチウム－アルミニウム－ガリウム ガーネットである。上述の式で表わされる多結晶又は単結晶のそれぞれは、所望ならば、セリウム又はプラセオジウムで共ドーピングすることができる。

【0022】

模様付き表面を製造するのに用いることができる他の組成物には、式(2)、(3)又

10

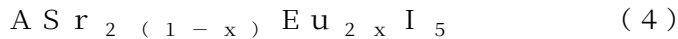
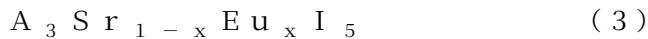
20

30

40

50

は(4)を有するヨウ化物が含まれる。

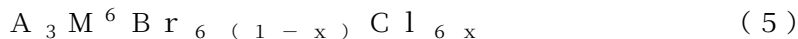


式中、Aは、基本的に、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム又はこれらの組合せ等の任意のアルカリ金属元素からなり、 $0 \leq x \leq 1$ 、好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.995$ 、より好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.9$ である。幾つかの実施態様では、組成物の例として、 $Cs Sr_{1-x} Eu_x I_3$ 、 $Cs_3 Sr_{1-x} Eu_x I_5$ 及び $Cs Sr_{2(1-x)} Eu_{2x} I_5$ が含まれる。例示的組成物には、 $Cs Sr_{0.9 \sim 0.99} Eu_{0.01 \sim 0.10} I_3$ 及び $Cs Eu I_3$ が含まれる。

10

【0023】

他の幾つかの実施態様では、模様付き表面を製造するのに使用できる他の組成物に、下記式(5)又は(6)を有する臭化物又はハロゲン化物が含まれる。

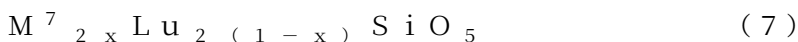


式中、 $0 \leq x \leq 1$ 、好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.995$ 、より好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.9$ である。式中、Aは、Li、Na、K、Rb又はこれらの組合せであり、 M^6 は、セリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ルテチウム、ガドリニウム、プラセオジウム、テルビウム、イッテルビウム、ネオジウム又はこれらの組合せである。

【0024】

20

他の実施態様では、模様付き表面を製造するのに用いられる組成物は、式(7)を有するルテチウム オルトシリケート(LSO)である。



式中、 M^7 は、セリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ルテチウム、ガドリニウム、プラセオジウム、テルビウム、イッテルビウム、ネオジウム又はこれらの組合せ、好適にはセリウムである。xは、 $0.001 \sim 0.1$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.015$ である。LSO組成物の例は、 $Ce : Lu_2 SiO_5$ である。

【0025】

シンチレータ材料を作るのに用いられる粉末は、2ナノメートルから500マイクロメートル、好適には5ナノメートルから50ナノメートルに亘る平均粒径を有する粒子からなる。粒子の回転半径を測定して平均粒径を決定する。粒径の測定に、光散乱又は電子顕微鏡を用いることができる。

30

【0026】

粉末は、更に、ボールミル、ロールミル又は他の微粉碎装置を用いて微粉碎してもよい。特定の粒径の粒子を使用することが望ましいならば、微粉碎した粉末を、次いで、所望により、篩分けプロセスに供してもよい。粉末粒子は、スプレー フレーム パイロリシス法(Spray Flame Pyrolysis(FSP))、フレーム スプレー アシスティッド パイロリシス法(Flame Spray Assisted Pyrolysis(FSAP))又はゾルーゲル合成法を始めとする種々の「湿式」化学合成法を用いて作ることができる。

40

【0027】

所望の粉末を型(「ダイ」ともいう。)内に配置し、等圧圧縮(「静水圧加圧」又は「熱間静水圧加圧」ともいう。)又は単軸圧縮に供される。等圧圧縮は、室温(23度)又は昇温状態で実施することができる。等圧圧縮においては、アルゴン等の不活性ガスを使用して型内にある粉末に圧力を印加し、粉末がガスと又はそれ自体で化学的に反応することがないようにすることができる。型は、所望により加熱して型内の圧力を上昇させてもよい。多くの系では、随伴ガスを送り込んで所望の圧力水準を達成する。圧力は、あらゆる方向から(それ故「等圧」の語が用いられる。)印加される。

【0028】

不活性ガスは、7,350psi(1MPa)~45,000psi(500MPa)

50

、好ましくは10,000psi(66MPa)~30,000psi(195MPa)、の圧力で等方圧で(「静水圧で」ともいわれる。)印加される。幾つかの実施態様においては、加圧中の温度は、室温であってもよい。他の実施態様においては、等方圧又は静水圧の印加中、900°F(482℃)~3,992°F(2,200℃)、好ましくは1,472°F(800℃)~3,962°F(2,183℃)、より好ましくは1,650°F(900℃)~1,750°F(954℃)の高温を使用することができる。

【0029】

アニールは、好適には、対流熱伝達又は伝導熱伝達により実施される。1つの実施態様では、対流熱伝達又は伝導熱伝達と同時に、又は対流熱伝達又は伝導熱伝達に引き続いて、輻射加熱(高周波加熱、マイクロ波加熱、赤外線加熱等)を実施することができる。1つの実施態様では、加熱は、試料の圧縮中に又は加圧下に、伝導加熱により又は伝導加熱と対流加熱との組み合わせにより、実施することができる。

10

【0030】

組成物の加熱及び加圧は、同時に実施してもよく、順次実施してもよい。1つの実施態様では、組成物の加熱及び加圧は、同時に実施することができる。熱及び圧力を同時に印加することにより、塑性変形、クリープ、粒界成長及び拡散結合により、内部空洞及び微細孔をなくすることができる。このプロセスにより、部品の耐疲労性を改善し、その使用中の亀裂及びひび割れを減少することができる。

【0031】

単軸圧縮においては、等方圧縮について上記で定義した圧力及び温度を使用することができる。しかしながら、シンチレータ材料の製造には、圧縮圧は、2つの相反する方向にのみ印加することができる。単軸圧縮においては、圧力は、型の壁から僅かな隙間を有する相対するラムを用いて印加される。壁との隙間は、ラムが型で動かなくなるのを防止するのに用いられる。壁との隙間は、粉末の粒径に依存し、また、粒径に応じて変化させることができる。粒径が大きくなるほど、壁との間隙は大きくなる。

20

【0032】

幾つかの実施態様においては、加圧操作中に、粉末に結合剤又は潤滑剤を併用することができる。潤滑剤は、圧縮中、型内でラムを移動しやすくする。結合剤は、粒子を結合して加圧操作中の粒子損失を防止するのに使用することができる。

【0033】

模様付けは、シンチレータ材料の出口表面に種々の異なる幾何学的物体を配置することを含む。模様付けは、外向きの突起及び内向きの突起を含む。外向きの突起には、シンチレータ材料の出口表面に幾何学的物体を配置することを含む。内向きの突起は、シンチレータ材料から、その出口表面において、幾何学的物体を切り取ることを含む。内向きの突起は、従って、シンチレータ材料からの幾何学的物体を収容するための繰り抜きを含む。内向き突起及び外向き突起の組合せを用いてもよい。1つの実施態様では、模様付けは、フォトン結晶である幾何学的物体を含んでいてもよい。フォトン結晶は、イオン格子が固体中の電子の運動に影響するのと同様なやり方でフォトンの運動に影響を与える周期的な光学的ナノ構造である。

30

【0034】

幾何学的形状は、好ましくは、シンチレータ材料の出口表面に接触するように配置された幾何学的物体の底面を有する3次元形状である。幾何学的物体の選定される形状は、フォトンが、臨界角より小さい角度で、幾何学的物体の出口表面に接触するようなものであるのが好ましい。幾何学的形状には、角錐、円錐、半球、楕円体、角錐台、バッキーボール(フラーレン)、円錐台、切頭半球、切頭楕円体、切頭球、切頭フラーレン等、又はこれらの組合せが含まれる。角錐台に載せられたフラーレン、円錐部分に載せられた球、等々の形状の組合せを用いることができる。階層的構造も、また、用いることができる。例えば、半球の上に配置された半球も、また、模様付けに用いることができる。代表的態様において、シンチレータ材料の出口表面に配置された幾何学的形状は、角錐である。

40

【0035】

50

図 3 (A) は、シンチレータ材料の出口表面上に配置された複数の角錐 104 を示す。図 3 (B) は、シンチレータ材料の出口表面上に配置された複数の楕円体 105 を示す。図 3 (C) は、シンチレータ材料の出口表面上に配置された複数の半球 107 を示す。図 3 (D) は、シンチレータ材料の出口表面上に配置された複数の角錐台 109 を示す。図 3 (D) は、角錐台の切頭面がシンチレータ材料の出口表面に平行であることを示しているが、所望ならば、平行でなくてもよい。

【0036】

幾何学的物体の側面と出口表面との接触角により光子抽出の効率が決まる。図 4 (A) は、幾何学的物体が、例えば角錐 104 のような外向き突起である場合の角度の測り方を示す。図 4 (A) において、角錐台 104 とシンチレータ材料 102 との間の角度 α は、抽出効率の物差しとして用いられる。このアプローチは、角錐台、円錐、円錐断面等の、他の幾何学的物体についても使用することができる。

10

【0037】

図 4 (B) においては、2つの幾何学的物体—外向きに突起した幾何学的物体（楕円体 105）及び内向きに突起した幾何学的物体（楔形 111）が存在する。外向きに突起した幾何学的物体は、楕円体 105 である。楕円体の端部の接触点における楕円体の表面への接線とシンチレータ材料の出口表面との角度 α が抽出効率の物差しとして用いられる。このアプローチは、半球、フラーレン、切頭フラーレン等の他の幾何学的物体についても、用いることができる。

20

【0038】

図 4 (B) における内向きの突起について、楔 111 の端部の接触点における楔 111 の表面への接線とシンチレータ材料の出口表面との角度 α が抽出効率の物差しとして用いられる。

【0039】

角度 α は、好適には、シンチレータ材料の臨界角よりも小さい。1つの実施態様において、外向き突起について、角度 α は、25度から60度、好ましくは30度から55度、より好ましくは35度から45度の間で、変化する。留意すべきは、内向き突起について、 α は、90度より大きくてもよく、25度から135度、好ましくは65度から130度の間、より好ましくは95度から125度の間で変化し得ることである。下表1は、光子の抽出効率が、模様付きの表面を有するシンチレータにおける角度 α によって如何に変化するかを示す。表1に示された値は、シミュレーション研究の結果である。

30

【0040】

【表1】

Table 1

角度 (α)	抽出効率
0 [平坦面]	48%
30	65%
40	65%
45	65%
50	64%
60	60%

40

【0041】

シミュレーションにより、界面に接近する光子のうち、かなり大きな量が、多重内面反射を受けることなく成功裡に抽出され得ることが示された。LSOを用いた計算の結果、40度の α について、 α が0度である表面に比べて、約17%の光収量の増加が示さ

50

れた。上記データから、シンチレータ材料の出口表面に幾何学的物体を配置することによりフォトンの抽出効率が5%超、好ましくは5~25%、より好ましくは8~22%、特に好ましくは10~20%増加することが示された。

【0042】

1つの実施態様において、シンチレータ材料の出口表面に配置された各幾何学的物体は、光の波長の次元の寸法を有する（即ち、マイクロメートル及びナノメートルの範囲内にある）。1つの実施態様において、幾何学的物体の（角錐の幅及び高さ又は球の半径又は楕円体の短径及び長径等の）寸法は、50~700ナノメートル、好ましくは10~600ナノメートル、更に好ましくは300~500ナノメートルである。幾何学的物体の周期は、50ナノメートル~1,000マイクロメートル、好適には400ナノメートル~500マイクロメートルである。

10

【0043】

1つの実施態様において、模様付けは、コンピュータ制御下にシンチレータの表面に幾何学的物体を付け加える付加製造法（3D印刷法）を用いて追加される。3D製造法において、材料の連続層がコンピュータ制御下に形成され、所望の幾何学的形状を有する物体が形成される。特に、付加製造法は、シンチレータ材料の連続層を追加して幾何学的物体を形成することを含む。物体全体（追加された幾何学的物体を有するシンチレータ材料）は、所望ならば、適切な温度で任意のアニーリングを行なって、結晶成長を促進することができる。

【0044】

20

本明細書に開示したシンチレータ材料の製造方法は、多くの利点を有する。模様付けをシンチレータ材料上に配置して、亀裂やひび割れを引き起こすことなく、フォトン抽出効率を改善することができる。本発明方法は、塑性変形、クリープ及び粒界成長により、内部空洞や微細孔を減少し又は皆無にすることができる。本プロセスは、部品の耐疲労性を改善する。ここで製造されたシンチレータ材料は、例えば、陽電子放出断層撮影装置、コンピュータ断層撮影装置又は単一光子放出コンピュータ断層撮影装置等の撮像物品又は装置において用いることができる。

【0045】

ここに開示したシンチレータ材料及び方法を、下記の非限定的な実施例により例示する。

30

【0046】

（実施例）

この実施例は、結晶の出口表面上に配置された複数の幾何学的物体における寸法の最適化により、如何に抽出効率が向上するかを示すものである。図5は、模様付けがシンチレータ材料の出口表面上に複数の角錐を配置することからなる実施態様を示す。角錐の底面の幅は、100~500マイクロメートルであった。角錐間のピッチ（周期）は、500マイクロメートルに選定した。図6は、幅を100マイクロメートルから500マイクロメートルに変化させたときに、27%まで光収量利得が増加したことを示す図である。

【0047】

図7は、表面模様が角錐台である表面を示す。図8は、図7の表面模様からの光収量を示すグラフである。図8から、角錐の幅を600マイクロメートルから1,400マイクロメートルにしたときに、光収量利得が20%まで増加することが分かる。

40

【0048】

本明細書に列挙した全ての範囲は、終点を含む。異なる範囲からの数値は、組み合わせることができる。

【0049】

遷移用語「~を含む（comprising）」は、「~からなる（consisting of）」及び「本質的に~からなる（consisting essentially of）」を包含する。

【0050】

50

用語「及び／又は」は、「及び」と「又は」の両方を含む。例えば、「A 及び／又は B」は、A、B 又は A 及び B であると解すべきである。

【0051】

冠詞「a」、「an」及び「the」は、量の限定を意味せず、明細書中にそれに反する指示がされているか又は文脈に明確に矛盾しない限り、単数及び複数の両方を含むと解されるべきである。

【0052】

全明細書を通じて、「幾つかの実施態様」、「1つの実施態様」等々は、その実施態様に関して述べられている特定の要素が、本明細書中で述べられている少なくとも1つの実施態様に含まれており、他の実施態様中に存在してもしなくてもよいことを意味する。これに加えて、記述された要素は、種々の実施態様において、任意の適切なやり方で結合されてもよいと、理解されるべきである。

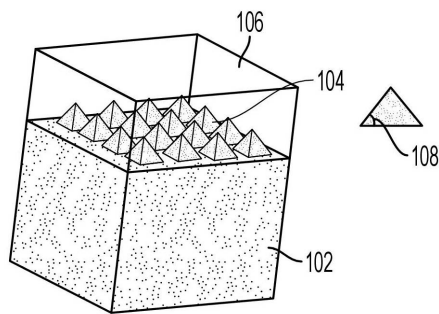
【0053】

本発明を、これまで、幾つかの実施態様を参照して記述してきたが、当業者には、本発明の範囲から離れることなく、種々の変形がなされ得ること及び等価物でその要素を置換し得ることが理解されるであろう。更に、特定の状況又は材料に適合させるために、本発明の基本的な範囲から離れることなく、本発明の教示に多くの修飾がなされ得る。従って、本発明は、この発明を実施するために想定されるベストモードで開示された特別な実施態様に限定されるものではなく、本発明は付属する特許請求の範囲の範囲内に入る全ての実施態様を包含することを意図している。

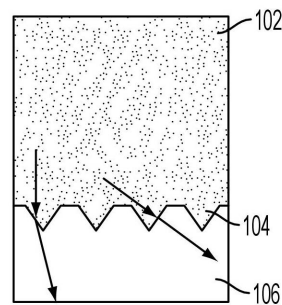
10

20

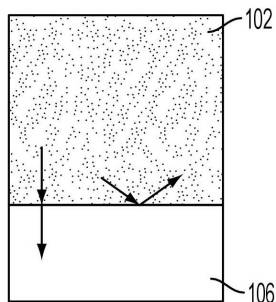
【図1】



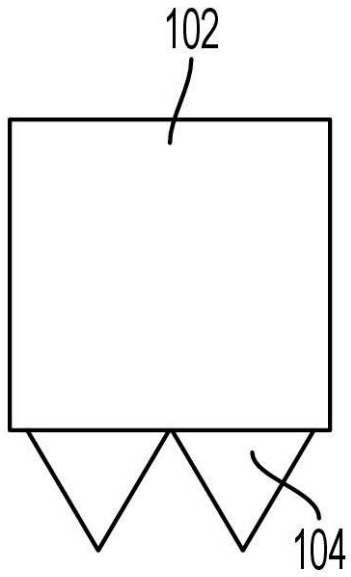
【図2 (B)】



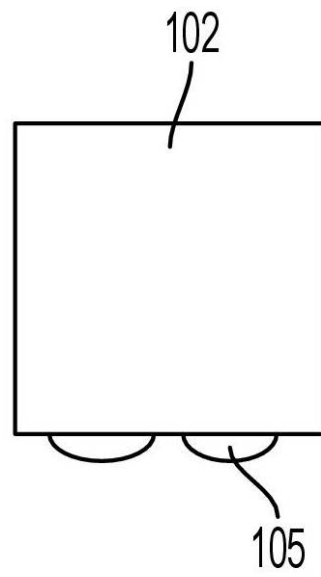
【図2 (A)】



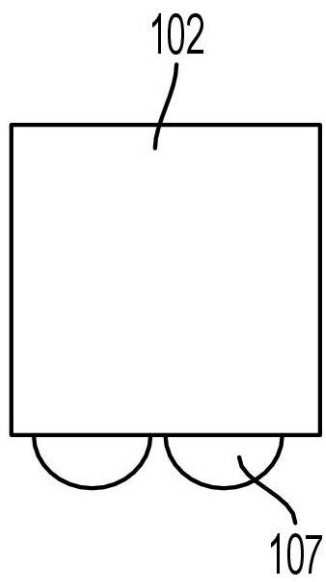
【図 3 (A)】



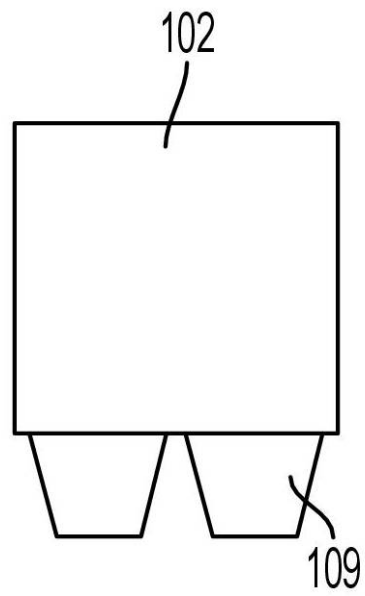
【図 3 (B)】



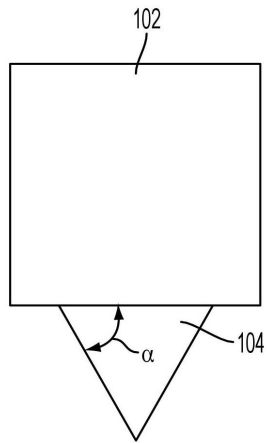
【図 3 (C)】



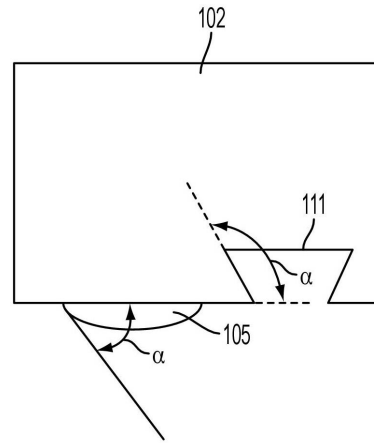
【図 3 (D)】



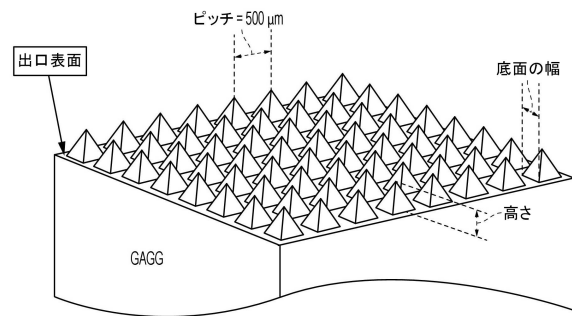
【図 4 (A)】



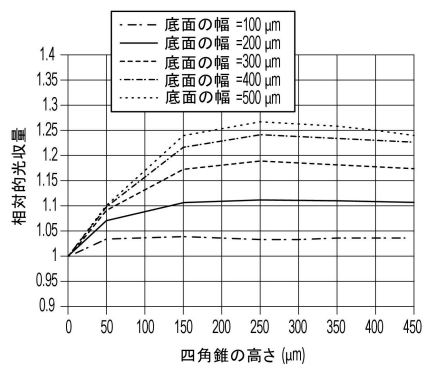
【図 4 (B)】



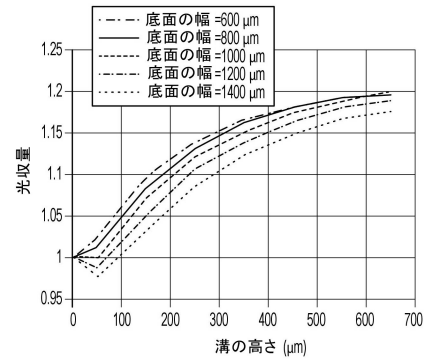
【図 5】



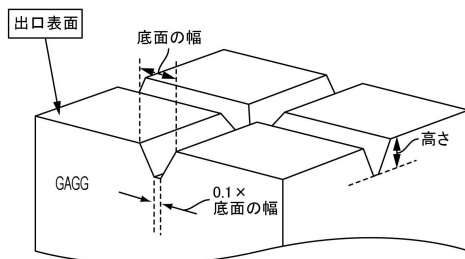
【図 6】



【図 8】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 1 F	17/00	(2006.01)	C 0 9 K	11/80	C P K
C 0 1 B	33/20	(2006.01)	C 0 1 G	15/00	H
C 3 0 B	29/28	(2006.01)	C 0 1 G	15/00	J
C 0 4 B	35/50	(2006.01)	C 0 1 F	17/00	D
			C 0 1 B	33/20	
			C 3 0 B	29/28	
			C 0 4 B	35/50	

(72)発明者 マーク エス. アンドレアコ

アメリカ合衆国 3 7 9 3 4 テネシー、ノックスヴィル、クラウン ポイント ドライヴ 1 1
1 3 9

(72)発明者 ピーター カール コーエン

アメリカ合衆国 3 7 9 2 2 テネシー、ノックスヴィル、デイマーク レーン 1 0 3 2 6

(72)発明者 ハリー ヘドラー

ドイツ連邦共和国 8 2 1 1 0 ゲルメリング、ヤーンシュトラッセ 8

(72)発明者 ロバート エイ. ミンツァー

アメリカ合衆国 3 7 9 3 4 テネシー、ノックスヴィル、コンコード ファームズ レーン 8
1 7

(72)発明者 マティーアス ジェイ. シュマンド

アメリカ合衆国 3 7 7 7 2 テネシー、レノア シティ、パリス ドライヴ 2 4 6 5

(72)発明者 クリストフ タールハマー

ドイツ連邦共和国 8 0 3 3 7 ミュンヘン、リンドヴルムシュトラッセ 1 2 9 デー

審査官 藤本 加代子

(56)参考文献 特開平05-203755 (JP, A)

特開平05-209969 (JP, A)

特開平03-158713 (JP, A)

特開平09-325185 (JP, A)

特開2014-074715 (JP, A)

特開昭63-167300 (JP, A)

特開2011-232197 (JP, A)

国際公開第2015/182524 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 1 T 1 / 2 0

G 2 1 K 4 / 0 0

C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9

C 0 1 G 1 5 / 0 0

C 0 1 F 1 7 / 0 0

C 0 1 B 3 3 / 2 0

C 3 0 B 2 9 / 2 8

C 0 4 B 3 5 / 5 0