(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-229018
(P2010-229018A)
(43)公開日　平成22年10月14日(2010.10.14)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C04B 35/00	(2006.01)	C04B	35/00	J	4G030
C04B 35/50	(2006.01)	C04B	35/50		4G031
C04B 35/46	(2006.01)	C04B	35/46	Z	
C04B 35/48	(2006.01)	C04B	35/48	Z	
C04B 35/49	(2006.01)	C04B	35/49	Z	

審査請求 有　請求項の数 28　ＯＬ　外国語出願　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2010-21382(P2010-21382)
(22)出願日　平成22年2月2日(2010.2.2)
(31)優先権主張番号　10 2009 000 552.8
(32)優先日　平成21年2月2日(2009.2.2)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(71)出願人　505458670
ショット・アーゲー
ドイツ連邦共和国、５５１２２　マインツ、ハッテンベルクシュトラーセ　１０
(74)代理人　100108855
弁理士　蔵田　昌俊
(74)代理人　100091351
弁理士　河野　哲
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠
(74)代理人　100109830
弁理士　福原　淑弘
(74)代理人　100075672
弁理士　峰　隆司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】立方晶系結晶構造を持つ活性光学セラミックス、それらの製造および使用

(57)【要約】　（修正有）
【課題】活性化元素でドープされ、かつ高透過性、高密度および高有効原子数を有する光学セラミックスを得る。
【解決手段】少なくとも１つの光学的に活性体中心を持つ、対称、立方体構造の単一粒子を有する透明、多結晶光学セラミックスを得るため、前記光学セラミックを、次の式：$A_{2+x}B_yD_zE_7$、（ただし、$-1.15 \leqq x \leqq 0$および$0 \leqq y \leqq 3$並びに$0 \leqq z \leqq 1.6$、その上$3x+4y+5z=8$で、ここでＡは希土類イオンの群からの少なくとも１つの３価カチオンであり、Ｂは少なくとも１つの４価カチオンであり、Ｄは少なくとも１つの５価カチオンであり、かつＥは少なくとも１つの２価アニオンである）、となるような構成とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１つの光学的に活性体中心を持つ、対称、立方体構造の単一粒子を有する透明、多結晶光学セラミックであって、次の式：

$$A_{2+x}B_yD_zE_7$$

ただし、-1.15 ≦ x ≦ 0および0 ≦ y ≦ 3並びに0 ≦ z ≦ 1.6、その上3x + 4y + 5z = 8で、ここでＡは希土類イオンの群からの少なくとも１つの３価カチオンであり、Ｂは少なくとも１つの４価カチオンであり、Ｄは少なくとも１つの５価カチオンであり、かつＥは少なくとも１つの２価アニオンである、
に従って記述することができる光学セラミック。
【請求項２】
前記光学セラミックの前記単一粒子は黄緑石もしくは蛍石の構造と同一型、または結晶構造の点からそれらから明白に誘導可能である立方体構造を有する請求項１記載の光学セラミック。
【請求項３】
前記光学的に活性体中心は希土類イオン、遷移金属イオンおよびチタンイオンからなる群から選ばれる請求項１または２記載の光学セラミック。
【請求項４】
ＡはY，Gd，Yb，Lu，Sc，La およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項５】
ＡはY，Gd，Yb，Lu，Sc およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項６】
ＡはGd，Lu およびそれらの成分の混合物からなる群から選択される前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項７】
ＢはZr，Ti，Hf，Sn，Ge およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項８】
ＢはZr，Ti，Hf およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項９】
ＢはZr，Hf およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１０】
ＢはTi，Hf およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１１】
Tiは重量単位あたり100 ppmを超え、30,000 ppmまでの間の量で存在する前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１２】
Laは酸化物として10モル％までの量で存在する前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１３】
DはNb および／またはTaを含む前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１４】
それは$A_2B_2E_7$の化学量論を有する前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。

【請求項１５】
それは50を超える有効原子数を有する前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１６】
Ｅは黄緑石または黄緑石の混合物から選択される前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１７】
Ｅは酸素によって占められる前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１８】
Ｅは硫黄および酸素の混合物によって占められ、かつこの混合物中の硫黄含有量は36原子パーセントまでである前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項１９】
希土類イオン含有量は100 ppmを超える前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項２０】
次の元素：Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er およびTmの１つまたはそれ以上は前記活性体中心として含まれる前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項２１】
次の元素：Ce，Pr，Nd およびEuの１つまたはそれ以上は前記活性体中心として含まれる前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項２２】
それは5 g/cm^{3}を超える密度を有する前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミック。
【請求項２３】
前述の請求項の１つまたはそれ以上記載の光学セラミックの製造方法であって、次の工程：
ａ．出発物質の粉末混合物から成形体を調製すること、
ｂ．前記成形体を500と1200℃の間の温度で予備焼結すること、
ｃ．予備焼結成形体を1400と1900℃の間の温度で1バール（すなわち僅かな減圧）絶対を下回ると10^{-7}ｍバール絶対の間の圧力範囲内で真空にて焼結すること、
ｄ．焼結成形体を1400と2000℃の間で、10と300 MPaの間の圧力にて圧縮すること
を持つ方法。
【請求項２４】
シンチレータ媒体としての請求項１から２２の１つまたはそれ以上記載の光学セラミックの使用。
【請求項２５】
医用描写法のシンチレータ媒体としての請求項１から２２の１つまたはそれ以上記載の光学セラミックの使用。
【請求項２６】
安全分野のシンチレータ媒体としての請求項１から２２の１つまたはそれ以上記載の光学セラミックの使用。
【請求項２７】
Ｘ線スキャナのシンチレータ媒体としての請求項１から２２の１つまたはそれ以上記載の光学セラミックの使用。
【請求項２８】
資源調査分野のシンチレータ媒体としての請求項１から２２の１つまたはそれ以上記載の光学セラミックの使用。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
序説
本発明は、活性化元素でドープされ、かつ高透過性、高密度および高有効原子数を有する光学セラミックスに属する。活性化元素は、好ましくは希土類イオン、チタンイオンの群から選択され、また遷移金属イオンもまた可能である。物質は、高エネルギー放射線（好ましくは粒子放射線ばかりでなくＸ線およびγ放射線も）を吸収するために適し、かつそれを可視光の光子に変換する。
【０００２】
これらの物質は、それゆえ、例えば医用描写法（ＣＴ，ＰＥＴ，ＳＰＥＣＴまたは組合せＰＥＴ／ＣＴシステム）、安全（Ｘ線検出器）または追跡もしくは調査（資源に対する探求、探索）の目的で役立つことができる例えばシンチレータ媒体として適する。結晶粒子、本発明の物質を形成する、は立方晶構造（原子層ばかりでなく点および空間群は黄緑石または蛍石鉱物のそれらと同一構造型である）を有するか、または結晶構造の点で両方の前記鉱物から明白に誘導可能である。
【０００３】
本発明において、用語“光学セラミック”は本質的に単一相、酸化物もしくはカルコゲニドに基づく立方体対称および高透明の多結晶物質を指す。したがって、光学セラミックスはセラミックスの特有な下位群である。この文脈において、“単一相”は物質の少なくとも95％超え、好ましくは少なくとも97％、より好ましくは99％、最も好ましくは物質の99.5から99.9％が目標構造の結晶形態で存在することを意味する。単結晶は、密に充填され、かつ理論密度に関して少なくとも95％、好ましくは少なくとも98％、より好ましくは少なくとも99％の密度に達成される。したがって、光学セラミックスは殆ど気孔なしである。
【背景技術】
【０００４】
光学セラミックスは一般的なガラスセラミックスと異なり、後者はアモルファス相の高比率、次に結晶相を含む。また、一般的なセラミックスは光学セラミックスのような高密度を有さない。ガラスセラミックスのみならずセラミックスは比屈折指数、アッベ数、相対部分分散値および上の全てによって表わされるような有益な特性、可視および／または赤外線波長域で光に対して有益な高透明性を示す。
【０００５】
シンチレータ物質は高エネルギー放射線を直接もしくは多数の中間工程を経由して吸収する活性物質であり、ここで電子－正孔対が発生される。これらの再結合は隣接活性体中心の励起を導く。後者は、それによって準安定励起状態に上昇される。近ＵＶから近ＩＲ、すなわち200 nmから1500 nm，好ましくは300 nmから1100 nm（二次放射線）のエネルギー範囲で電磁放射線の放出を導く緩和は、活性化体およびホスト物質の選択に依存される。放射線は、適切な光電子工学変換器（光電子増倍管またはフォトダイオード）によって電子信号に変換される。適用の範囲は、医療分野（画像および診断学）、工業検査、線量測定、核医学、安全のみならず高エネルギー物理、追跡および探索目的である。
【０００６】
検出および可視光に対する高エネルギー放射線（Ｘ線およびγ線）の変換のための検出器材料に対する要求は：
高光産出および高エネルギー分解能、
二次放射線（引き起こされた可視光に離れて結合するため）に対する高透過、
高Ｘ線またはγ放射線吸収効率、
放射線の低破壊または消滅、
高化学作用および屈折光学均質性、
良好な加工性およびシンチレータ物質の高い精密後処理性を形成するための真実、
検出器の感度に連動される放出波長、

放射線のドーズをできる限り忍耐強く低く維持するために速い走査速度にするのみならず飛行時間実験で分解能を改善するために短い崩壊時間、および
励起放射線の終息後での低い残光、
他方面に亘る。
【０００７】
特に、高Ｘ線およびγ放射線吸収断面のみならず高透過のアスペクトも驚くほどに大切である。次に、物質は経済的に得ることができなければならない。
【０００８】
技術の様子
幾つかのＣＴシンチレータは例えば$(Y,Gd)_2O_3$:Eu（略して書いて“YGO”）およびGd_2O_2S:Pr,Ce,F（略して書いて“GOS”）のように従来知られている。両方は、セラミックスの形態で用いられる。大きな個々の結晶の単結晶成長は非常に高い溶融および増殖温度（2000℃を上回る）のためにできないか、もしくは高価である。適切な粉末を焼結することによって、これらの構成物は2000℃より十分に低い低温にて比較的に原価効率で製造できる。
【０００９】
ＧＯＳ物質についての問題は、結晶相（クリスタライトの六方形配置）のその低対称である。密な焼結構造で各結晶粒子の複屈折特性の理由で、幾つかの光学光子は望まない散乱に委ねられる。
【００１０】
例えば組成Eu:$Y_{1.34}Gd_{0.66}O_3$を持つEu:YGOは、密度がGOS（約5.92 g/cm^3）より相当に不利益に関連する限りである。それは、したがって入射放射線の吸収に関連してGOSより粗悪である。さらに、GOSは約1 ms（ミリ秒）の長い崩壊時間を不利益に有する。
【００１１】
γ線画像用焼結半透明セラミックはUS6967330に述べられ、それは化学量論のCe:Lu_2SiO_5を有するが、結晶構造は立方体ではなく、かつ高透明性を持つ焼結セラミックスは非常に小さい結晶粒子（GOSの線に沿う）でさえ持つことができない。
【００１２】
組成Ce:$Gd_2Si_2O_7$ (GPS)の層状セラミックはKamawura ら (IEEE コンファレンス 2008 ドレスデン19.-25.10.2008, 会報 p.67)によって述べられている。それは、ニュートロンの検出に特別に適している。物質は、単結晶として製造され、それから粉末を得るために乳棒でこねられた。粒子寸法は、50から100μｍである。物質は立方体ではなく、かつしたがって透明セラミックスに焼結できない。
【００１３】
単結晶溶解$CdWO_4$は、既に用いられている。しかしながら、この物質は高劈開特性を厳密に有し、かつしたがって困難および信頼できない、を得られるのみである。さらに、毒性のカドミウムは製造の間に用いられる。
【００１４】
第４回レーザセラミックスシンポジュウム(Nov. 10-14, 2008, Shanghai, China) J. Rabeau (Stanford University)間の彼の講義(TCCA-33)において、ホットプレスによるシンチレータ適用のための透明Ce:$La_2Hf_2O_7$ (LHO)セラミックスの製造を述べている。ホットプレスによる良好な透明性は達成できず、さらに透明セラミックは高ランタン量のために適さず、かつ空気中の水と反応するので、ある時間の後に分解する。
【００１５】
Ce:$Lu_2Si_2O_7$ (LPS)の単結晶は、Pidol ら “Ce:$Lu_2Si_2O_7$のシンチレイション特性,速く十分なシンチレータ結晶”, J. Cond. Mat. 15 (2003), 2091-2102に述べられている。これらの結晶は単斜対称を有し、高透明セラミックを得ることができない。前記物質は短い崩壊時間（38 ns）および低い残光を示す。しかしながら、光収量およびエネルギーはやわらぐのみである。
【００１６】

シンチレータホストのX線吸収能力に対する測定は、有効原子数Z_{eff}である。有効原子数は異なる物質の混合物の平均原子数を言う。それは、例えば次の方程式に従って計算することができる。

【数１】

$$Z_{eff} = \sqrt[2,94]{f_1 \times (Z_1)^{2,94} + f_2 \times (Z_2)^{2,94} + f_3 \times (Z_3)^{2,94} + \ldots}$$

【００１７】

ここで、

f_nはそれぞれの元素に関連する電子の総数の比率、および

Z_nはそれぞれの元素の原子数である。

【００１８】

さらに密度の乗積および有効原子数Z_{eff}の４乗の指数として導入される。この指数は阻止能への比率である。阻止能は、入射粒子の単位、波長に対するエネルギーロス、例えばMeVで測定される、を意味する。

【表１】

従来知られている選択されるシンチレータホストは次の値を有する：

	種類	密度 g/cm³	Z_{eff}	密度×Z_{eff}^4 (×10^6)
$Y_{1.34}Gd_{0.66}O_3$	セラミック	5.92	48	33
Gd_2O_2S	セラミック	7.34	59	91
$CdWO_4$	単結晶	7.99	61	111
$Gd_3Ga_5O_{12}$	単結晶	7.09	50	43
$Lu_2Si_2O_7$	単結晶	6.23	61	84

【００１９】

Malkin, Klimin ら (Phys. Rev. B 70,075112 (2004)) およびKlimin (Phys. Sol. State, 47(8), 1376-1380, 2005)は、Ａ位置に希土類イオンを含むチタン含有単結晶黄緑石相を報告している。Yb^{3+}:$Y_2Ti_2O_7$の変形は黄緑石試料として製造される。研究は単結晶に集中し、セラミックスもまた述べられている。しかしながら、これらはあまりにも低温で製造され、それゆえそれらは透明にできない。構成物は、Yb^{3+} イオンの放出波長が1000 nmと1100 nmの間であるとの理由で、シンチレータシステムに不向きである。医用描画システムでの一般的な光電子工学変換器はそのような波長に設計されない。

【００２０】

透明多結晶黄緑石相は、WO 2007/060816で知られている。これらの適用は、受動光学の分野である。

【００２１】

同様な検討はSchott出願DE 10 2007 022 048に適用され、しかし範囲＜100 ppmでPr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, ErおよびTmのような希土類イオンの非常に少ない量のみでそれぞれの適用のためになされる。

【００２２】

Ji らの“ナノ寸法粉末からの透明HfO_2 (40%)-Gd_2O_3:Eu セラミックスの製造” (Electrochemical and Solid State Letters 8(7), H58-60, 2005)において、HfO_2によって安定化される、Eu活性多結晶Gd_2O_3 が述べられている。このセラミックスの組成は、$Gd_{1.5}Hf_{0.5}O_{3.25}$ = $3Gd_2O_3$*$2HfO_2$に従い、組成はモル比率で変換されて約60モル%Gd_2O_3 および40

モル%HfO_2である。しかしながら、その構造は室温で黄緑石に対する同一型についても安定立方体でもない（蛍石構造から誘導される欠陥構造）。潜在的な適用は、医療診断（ＣＴ検出器)の分野である。

【００２３】

組成$La_2Hf_2O_7$ (LHO)のそのように呼ばれる”透明”セラミックスはJiら“燃焼合成粉末からの透明$La_2Hf_2O_7$セラミックの製造”, Mat. Res. Bull. 40(3) 553-559 (2005)として知られている。その点で、燃焼反応で合成された目標組成の粉末が用いられる。それによって得られるセラミックスは、せいぜい半透明でかつ希土類イオンなしである。

【００２４】

一般的に述べられる物質は高対称、立方晶構造（それゆえ高透明性に焼結できない）をしばしば有さないか、および／または単結晶もしくは層の形態であることを最先端から明らかである。これは、望ましくない。対称構造である限り、もし適用可能な多結晶が提示されるならば、それらはしばしば活性物質の要求を果たさない。黄緑石または蛍石構造が全て提示される限り、それらは一般的な要求を応じない。知られている変形は不透明、または半透明のみ、および／または密度、有効原子数があまりにも低かいずれかであり、または製造が困難である。La含有型の場合において、それぞれの粉末はさらに非常に吸湿性であり、かつ透明セラミックスに非常に困難に改造できるのみである。黄緑石構造を有しかつ高量にTiを含むセラミックスは還元製造過程で創られるTi^{3+}によって色が除去するために熱後処理に委ねられる。

【発明の概要】

【００２５】

目的

本発明の目的は、好ましくはシンチレータ物質として、粉末ルートを経由して製造できる、高透明性、従って原価効率および二次放射線の放出の点で高品質を有する多結晶光学セラミックを提供する。

【００２６】

物質は、理想的に＞5.0 g/cm^3、好ましくは＞6.0 g/cm^3、特に好ましくは＞7.0 g/cm^3、非常に好ましくは＞7.5 g/cm^3、と可能な限り高い密度を有する、および／または高有効原子数または高乗積の密度および有効原子数の４乗を有するべきである。さらに、物質はシンチレータ装置での適用のために全ての要求を果たすべきである。

【００２７】

解決

本発明の目的は請求の範囲の主題によって解決される。目的は希土類イオン、遷移金属イオンおよびチタンイオンからなる群から好ましく選択される少なくとも１つの活性体中心を持つ、対称、立方体構造の単一粒子を有する光学的透明、多結晶光学セラミックスによって特に解決され、ここで光学セラミックスは次の一般式：

$$A_{2+x}B_yD_zE_7$$

ただし、$-1.15 \leqq x \leqq 0$および$0 \leqq y \leqq 3$並びに$0 \leqq z \leqq 1.6$、その上$3x + 4y + 5z = 8$で、ここでＡは希土類イオンの群からの少なくとも１つの３価カチオンであり、Ｂは少なくとも１つの４価カチオンであり、Ｄは少なくとも１つの５価カチオンであり、かつＥは少なくとも１つの２価アニオンである、

によって記述することができる。

【００２８】

それは、$-1.0 \leqq x \leqq 0$、さらに好ましくは$-0.55 \leqq x \leqq 0$、より好ましくは$-0.4 \leqq x \leqq 0$、さらにより好ましくは$-0.25 \leqq x \leqq 0$、さらに好ましくは$-0.1 \leqq x \leqq 0$、さらに好ましくは$-0.05 \leqq x \leqq 0$、かつ最も好ましくは$-0.02 \leqq x \leqq 0$ことが特に好ましい。さらに$x < 0$であることが好ましい。$x < -0.01$であることが特に好ましい。

【００２９】

そのような光学セラミックスのみが本発明に一致している。すなわち、本発明に係る単一粒子は対称、立方体構造を有する。そのような立方体構造は鉱物黄緑石または蛍石のそ

れらと類似である、すなわち結晶構造の点でそれらから明白に誘導可能であることを意味する。

【００３０】

前述の要求を観察することによって、本発明の特別に有益な光学セラミックスが得ることができる。特に、本光学セラミックスの著しく好都合な透過特性は、前述の化学量論で達成可能である。

【００３１】

黄緑石は立方体対称の結晶相であり、かつ複数の手法にてそれらの結晶化学で変更することができる。黄緑石構造を持つ物質は、式$A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$または$A_3^{3+}B^{5+}O_7$を有する。黄緑石族は非常に大である。結晶構造は、立方体であり、かつ複数のアイソタイプおよびＢ位置のみならずＡ位置も混合原子価置換を受容する。イオン半径に依存して化学量論$A_2B_2E_7$またはA_3DE_7 の構造は斜方ウェーバーライト型、単斜晶ペロブスカイト型、または立方体黄緑石型である。２つの最後に述べられたシンチレータ物質のみが本発明に従って適切である。

【００３２】

本発明に従って、有効原子数Z_{eff}≧50、好ましくは≧52、特に好ましくは≧57、非常に好ましくは≧60を有するそのような光学セラミックスが好ましい。これは、ＡおよびＢ位置の元素の適切な組合せで達成される。

【００３３】

ＡはY，Gd，Yb，Lu，Sc，La およびこれらの成分の混合物からなる群から好ましく選択される。さらに好ましいＡは、Y，Gd，Yb，Lu，Scおよびこれらの成分の混合物から選択される。最も好ましいＡは、Gd，Lu，Ybおよびこれらの成分の混合物から選択され、非常に好ましいＡは Gd，Lu およびこれら２つの成分の混合物からなる群から選択される。

【００３４】

本発明に従って、ＢはZr，Ti，Hf，Sn，Geおよびこれら成分の混合物からなる群から好ましくは選択される。ＢはZr，Ti，Hf およびこれらの成分の混合物から選択されることが好ましい。特別な態様において、ＢはZr，Hfおよびこれら２つの成分の混合物から選択される。別の好ましい態様において、ＢはTi，Hfおよびこれら２つの成分の混合物から選択される。

【００３５】

それ以上の態様において、Tiは50,000 ppmまでの量で好ましくは存在し、かつ30,000 ppm（質量比率）までの量であることがさらに好ましい。そのような量において、Tiはホスト物質としてより焼結目的として機能する。もし、Tiがドーパントとして適当すべきであれば、5原子パーセントまで、好ましくは出発物質の粉末混合物に関連して3原子パーセントまでの範囲が好ましい。

【００３６】

特別な態様において、本発明に係る光学セラミックは主要Ａ成分に次ぐそれぞれの酸化物または硫化物の10モルパーセントまでの量で、Ａ位置の二次成分としてLaを含む。

【００３７】

本発明に係る光学セラミックの成分ＤはNbおよびTaから好ましくは選択される。

【００３８】

本発明に係る光学セラミックは化学両論$A_2B_2E_7$に一致することが特に好ましい。過剰のＢ成分であることがさらに好ましい。

【００３９】

本発明に係る光学セラミックのＥ位置は、カルコゲンまたは幾つかのカルコゲンの混合物によって好ましくは占有される。好ましい態様において、Ｅは酸素である。択一的な態様において、Ｅは硫黄および酸素の混合物である。本発明によれば、この混合物中の硫黄の含有量は好ましくは構造が立方体を残す限り36原子パーセントまでである。

【００４０】

本発明に係る光学セラミックは好ましくは100 ppm（質量比率）を超える希土類イオン

の含有量を有する。

【００４１】

Ａ位置上のLaもまた透明セラミックに変換可能であるべきＢ位置上の適切な連れと共に立方体黄緑石相を形成する。しかしながら、Laはあまりにも軽重量で、さらにLa含有セラミックスはプロセスのみならず物質（粉末の吸湿性、ナノ寸法粒子の迅速な凝集作用）の化学作用抵抗に関して不安定である。しかしながら、例えば混合結晶相に対するLaの部分置換は許される。その点で、Laは酸化物または硫化物に関して好ましくは10モルパーセントまでの量で適用される。

【００４２】

好ましくは、本発明に係る光学セラミックはシンチレータ媒体である。

【００４３】

したがって、黄緑石構造および少なくとも１つの光学的活性体中心を有する光学的に透明、多結晶光学セラミックスは本発明に一致しており、それらは次の一般式：

$$A_{2+x}B_yD_zE_7$$

ただし、-1.15 ≦x≦ 0および0 ≦y≦ 3並びに0 ≦z≦ 1.6、その上3x + 4y + 5z = 8で、ここでＡは希土類イオンの群からの少なくとも１つの３価カチオンであり、Ｂは少なくとも１つの４価カチオンであり、Ｄは少なくとも１つの５価カチオンであり、かつＥは少なくとも１つの２価アニオンである、
によって記述することができる。

【００４４】

それは-1.0 ≦x≦ 0、さらに好ましくは-0.55 ≦x≦ 0、より好ましくは-0.4 ≦x≦ 0、より好ましくは-0.25 ≦ x ≦ 0、さらに好ましくは-0.1 ≦x≦ 0、さらに好ましくは-0.05 ≦x≦ 0、かつ最も好ましくは-0.02 ≦ x ≦ 0ことが特に好ましい。さらにそれはx ＜0であることが好ましい。それはx ＜ -0.01であることが特に好ましい。

【００４５】

純粋化合物の相を含む光学セラミックスに接して、混合結晶相もまた本発明に従って見込みがある。その点で、第１Ａカチオンは任意量で第２Ａカチオンによって取り替えることができる。第１カチオンの50モル％まで、さらに好ましくは40モル％までが第２カチオンで取り替えられることが好ましい。第１Ａカチオンの25％まで第２カチオンＡによって取り替えられることが特に好ましい。ＢおよびＤ位置も同様に適用する。

【００４６】

光学的活性体中心は、好ましくは希土類イオン、遷移金属イオンおよびチタンイオンからなる群から選ばれる。好ましくは、活性体中心は希土類イオンおよびチタンイオンからなる群から選ばれる。光学的活性体中心が希土類イオンであることが最も好ましい。

【００４７】

Ybの適用は、それが格子の規則正しいＡ位置に占めるそのような量で好ましくはなされる。その点で、酸化物Yb_2O_3の比率、モル％で表わされる、は33モル％±20モル％である。＜5モル％の少ない量の活性体中心としてのYbは適用の依存において好ましくない。

【００４８】

可視での透明性は、内部透過率（すなわち光透過マイナス反射ロス）を意味し、内部透過率は２ mmの試料厚さで、好ましくは3 mmの試料厚さで、特に好ましくは5 mmの試料厚さで、25％を超え、好ましくは60％を超え、好ましくは70％を超え、特に好ましくは80％を超え、さらに好ましくは90％を超え、および特に好ましくは95％を超える範囲、活性体の吸収帯を含まず、少なくとも50 nmの幅、例えば380 nmから800 nmの波長を持つ可視光内で700から750ｎｍの範囲、を有する、内である。これらの要求を果たすセラミックスのみが本発明に係る光学セラミックスとしてみなす。

【００４９】

本発明の好ましい態様において、光学セラミックはLaなしである。本発明に一致している成分との対比において、Laはそれが非常に吸湿性であるとの理由で、悪い焼結特性を有する。さらに、Laはその低重量のために阻止能に消極的な衝撃を有する。それにも拘わら

ず、Laは本発明に係る光学セラミックに共ドーパントとして用いることができる。しかしながら、この場合含有量は黄緑石のＡ位置のLaの使用に対比して低い。黄緑石のＡ位置において、La_2O_3は少なくとも約33モル％のモル量で用いなければならなかった。しかしながら、La_2O_3は本発明に従う組成で20モル％未満のみ、好ましくは10モル％未満、および最も好ましくは5モル％未満存在することが本発明によれば好ましい。これらの規則の観測によって、シンチレータ物質として良好な焼結性および適用性は維持される。共ドーパントとしてのLaの適用は放出光の特性に影響するために必要になることができる。

【００５０】

Ａ位置での成分は、化学量論A_2O_3を持つ化合物の形態で好ましく用いられ、同時にＢ位置での成分は化学量論BO_2を持つ化合物の形態で好ましく用いられる。モル物質量は理想的に33.3モル％A_2O_3および66.6モル％BO_2である。しかしながら、要求される立方体構造をそれでも維持する他の混合関係もまた本発明に一致している。その点で、A_2O_3の物質量は13モル％と33.3モル％の間、好ましくは23モル％と33モル％の間にでき、同時にBO_2の物質量は66.6モル％と87モル％の間、好ましくは67モル％と77モル％の間である。過剰のBO_2である範囲が特に好ましい。

【００５１】

Ｄ位置の成分は、式D_2O_5の化合物として好ましく用いられる。したがって、本発明に係る光学セラミックの理想的なモル物質量は25モル％である。さらに、D_2O_5が光学セラミックの15から35モル％のモル物質量で存在する混合比もまた本発明と一致している。

【００５２】

本発明のそれ以上の態様によれば、本発明に係る光学セラミックはHf もしくは Zrまたは Tiを含む。

【００５３】

本発明の特に好ましい態様によれば、本発明に係る光学セラミックはそれぞれジルコネートまたはチタネートだけでなく、例えば$(Gd, Lu)_2Hf_2O_7$のような混合Ａ置換を持つそれぞれの混合結晶も含む$Gd_2Hf_2O_7$, $Yb_2Hf_2O_7$, $Lu_2Hf_2O_7$から選択される組成を有する。

【００５４】

さらに好ましい態様は、それぞれのLuおよびYb化合物だけでなく、$Gd_2(Hf, Zr)_2O_7$さらに例えば$Gd_{1.6}Hf_{2.3}O_7$または$Lu_{1.95}Hf_{2.04}O_7$のような非化学量論置換から選択される。さらに、$(Lu, Gd)_{1.98}(Zr, Hf)_{2.01}O_7$のような組み合わされた混合結晶相が特に好ましい。

【００５５】

幾つかのカルコゲンアニオンによる幾つかの酸素の置換は、7分の4の酸素（Ｓ含有量；4/11＝36原子パーセント）を超えない。原子パーセント x_sでのＳ含有量は、従って$0 < x_s < 36$原子パーセントの範囲である。好ましい態様によれば、Ｅ位置はＳによって完全に占められる。全ての組合せに対する要求は、しかしながら立方体対称の維持である。

【００５６】

本発明の好ましい態様は、少なくとも100 ppmの含有量で希土類イオンを含む光学セラミックに属する。本発明によって好ましい光学セラミックは、活性体中心としてCe, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, ErおよびTmからなる群から選ばれる１つまたはそれ以上の元素を含む。Eu, Ce, Pr, Nd, TbおよびSmは特に好ましい。本発明のさらに特別に好ましい態様において、本発明に係る光学セラミックはEu^{3+} or Eu^{2+} 形態のEuまたはそれらの混合物である。

【００５７】

好ましくは、本発明に係る光学セラミックの密度は5.0 g/cm^3を超え、さらに好ましくは6.0 g/cm^3を超え、さらに好ましくは7.0 g/cm^3を超えおよび最も好ましくは7.5 g/cm^3を超える。本発明に係る光学セラミックの有孔原子数Z_{eff}は、50を超え、さらに好ましくは52を超えるか等しく、より好ましくは57を超え、最も好ましくは60を超える。

【００５８】

本発明に係る光学セラミックスは好都合に低崩壊時間に特徴付けされる。その中に、好ましくは本発明に一致する手法で光学セラミックスの適用のために供する短い崩壊時間で

ある。本発明に従う適用および使用は測定装置、好ましくはPET，CT および SPECT装置、もしくは多機能装置PET/CT，PET/SPECTでのシンチレータ媒体の適用である。

【００５９】

本発明の目的は、本発明に係る光学セラミックスの製造方法によってさらに解決される。この方法は、好ましくは次の工程：

ａ．出発物質の粉末混合物から成形体を調製すること、

ｂ．前記成形体を500と1200℃の間の温度で予備焼結すること、

ｃ．予備焼結成形体を1400と1900℃の間の温度で1バール（すなわち僅かな減圧）絶対を下回ると10^{-7}ｍバール絶対の間の圧力範囲内で真空にて焼結すること、

ｄ．焼結成形体を1400と2000℃の間で、10と300 MPaの間の圧力にて圧縮すること、

を含む。

【００６０】

本発明の製造方法について、もはや単結晶増殖を消費する時間を行なう必要がない。単結晶増殖はそれが非常に高温の例えば2000 ℃またはより長い期間で生じる欠点を有する。それによって、大量生産に適切でない単結晶を導くエネルギーのための高コストが生じる。本発明に係る方法は、しかしながら、エネルギーコストの劇的な減少および同時に本発明に係る光学セラミックスの大量生産が可能であるような短い生産時間をなす。本発明に係る製造方法は網目形状に非常に近似する成形体を製造するために特に適切である。よって、高価な後処理工程が省略できる。

【００６１】

通常、多結晶体はそれらが粒界を含み、それによって入射光が単結晶での場合に比べてそれらの粒界でより損失を被るので悪い透過特性を有する。その結果、適切な透明、シンチレータ媒体に見合った厳密な要求を果たす多結晶光学セラミックスを供することが非常に困難である。

【００６２】

さて驚くべきことに希土類イオンが本発明に係るセラミックスの焼結を増大することを見出した。したがって、本発明に係る製造方法は焼結剤として希土類酸化物または希土類カルコゲナイドの添加を含む。

【００６３】

焼結剤は、特に良好な透過特性を有する光学セラミックを導く特に高価値光学セラミックの製造のために提供する。これは、成形体の粒界で粉末混合物の他の成分と共晶を形成し、それによって焼結処理が速く、より十分になる焼結剤によって説明できる。

【００６４】

共晶形成を促進するために、本発明に係る焼結剤は光学セラミックの主要成分である成分と同一ではないことが好ましい。したがって、焼結剤は光学セラミックの位置A，B またはDを占めるそれらの成分でないことが好ましい。

【００６５】

前述の製造方法の予備要求を観察することによって、言及される傑出した特性を有する本発明に係る光学セラミックスが得られる。

【００６６】

例

１．単軸圧縮（反応焼結を伴う）による組成$Ce:Gd_2Hf_2O_7$および$Ce:Lu_2Hf_2O_7$の透明セラミックの製造例

CeO_2，Gd_2O_3 またはLu_2O_3 およびHfO_2の＜ １μｍの径を有する一次粒子を持つ粉末を目標組成に従う比に計量した。分散剤および結合剤の添加の後、バッチをボールミルで１２時間の間、エタノールおよびZrO_2ボールを伴って混合した。

【００６７】

粉砕懸濁液をそれからホットプレート上で乾燥した。

【００６８】

粉末を後にディスクに一軸に圧縮した。圧力条件は約20 MPaであり、圧縮時間は数秒で

あった。プリフォーム成形体を冷間静水圧圧縮成形で緻密化し、ここで圧力が約180 MPaであった。圧力輸送媒体は水であった。

【００６９】

その後、バインダを第１熱工程で焼失した。焼き戻し時間は2.5時間であり、かつ温度は700℃であった。焼失グリーン体を後に真空焼結オーブン（低気圧；10^{-5} mバール）で焼結した。殆ど気孔なし体への焼結は5時間の間で1800℃のより高温でなされた。

【００７０】

次の工程の熱間静水圧圧縮成形（HIP）の間に、密閉気孔を取除き、HIP条件を1780℃－2 h－Ar－200 MPaとした。

【００７１】

さらに処理できる光学的に透明および均質体を得た。崩壊時間は光学セラミック0.1 wt% Ce^{3+}:$Gd_2Hf_2O_7$に対して66 ns（336 nmでLEDにて測定）であった。

【００７２】

２．単軸圧縮（反応焼結を伴う）による組成Eu:$Yb_2(Zr,Ti)_2O_7$の透明セラミックの製造例

Eu_2O_3，Yb_2O_3，ZrO_2 およびTiO_2 の＜ １ μｍの径を有する一次粒子を持つ粉末を目標組成に従う比に計量した。粉砕はZrO_2ボールを伴うエタノールで行ない、ここで粉砕懸濁液もまたバインダおよび表面活性剤と混合した。粉砕を一昼夜行なった。

【００７３】

粉砕懸濁液をそれからスプレードライヤで粒状化した。

【００７４】

粒状化物を後にディスクに一軸に圧縮した。圧力条件は約10 MPaであり、圧縮時間は約1分であった。プリフォーム成形体を冷間静水圧圧縮成形で緻密化し、ここで圧力が約225 MPaであった。圧力輸送媒体は油であった。

【００７５】

その後、バインダを第１熱工程で焼失した。焼き戻し時間および温度は2時間、900℃であった。焼失グリーン体を後に真空焼結オーブン（低気圧；10^{-6} mバール）で焼結した。殆ど気孔なし体への焼結は5時間の間で1600から1800℃のより高温でなされた。

【００７６】

次の工程の熱間静水圧圧縮成形（HIP）の間に、密閉気孔を取除き、HIP条件を1700℃－10 h－Ar－200 MPaとした。熱間静水圧圧縮成形後に、試料をさらなる熱工程（1000℃，5 hours，O_2 流れ）で再酸化した。

【００７７】

さらに処理できる光学的に透明および均質体を得た。崩壊時間は光学セラミック0.1 wt% Eu^{3+}:$Yb_2(Zr,Ti)_2O_7$に対して1.5 msであった。

【００７８】

３．熱間鋳造（反応焼結を伴う）による組成Pr:$Lu_2Zr_2O_7$の透明セラミックの製造例

Pr_2O_3，Lu_2O_3 およびZrO_2のナノスケール一次粒子（単位で＜ 100 nm)を持つ粉末を目標組成に従う比に計量した。加熱ボールミルにおいて、粉末バッチを80℃で熱可塑性バインダ（75 wt% パラフィンおよび25 wt%ミクロスケールワックスの混合物）および表面活性剤シロキサンポリグリコールエーテル（セラミック粒子表面の単一分子被覆）と混合した。その点で、最終スラリーの粘度は60 vol%の固体粒子含有量で2.5 Pasであった。1 MPaの鋳造圧力を伴って、スラリーをプラスチックモールドに直接鋳造した（熱間鋳造）。バインダの剥離は使用されるワックスの融点を上回る脱型の後になし、ここで寸法安定性を供するためにグリーン体に約3 wt%残した。

【００７９】

グリーン体に残留されるバインダおよび界面活性剤を連続した焼結プロセスで焼失した。真空焼結を1000℃まで300 K/hの加熱速度で、保持時間１時間で行い、さらに1650 ℃の加熱工程が続いた。真空条件は10^{-5} から10^{-6} mバールであった。HIPを200 MPaの圧力にて1600℃まで300 K/hの加熱速度で、保持時間15時間で行なった。

【００８０】
さらに処理できる光学的に透明および均質体が得られた。崩壊時間が光学セラミック0.5 wt% Pr^{3+}:$Lu_2Zr_2O_7$に対して 45 nsであった。
【００８１】
４．単軸圧縮（反応焼結を伴う）による組成Ce:$Gd_{1.6}Hf_{2.3}O_7$またはCe:$Lu_{1.95}Hf_{2.04}O_7$の透明セラミックの製造例
プロセスは本質的に例１で述べたように行なった。
【００８２】
CeO_2, Gd_2O_3 or Lu_2O_3, およびHfO_2の＜ １μｍの径を有する一次粒子を持つ粉末を目標組成（26モル％Gd_2O_3 および74モル％HfO_2または32.3モル％Lu_2O_3 および 67.7モル％HfO_2）に従う比に計量した。
【００８３】
粉砕懸濁液をそれからホットプレート上で乾燥した。
【００８４】
粉末を後にディスクに一軸に圧縮した。圧力条件は約10 MPaであり、圧縮時間は30秒であった。プリフォーム成形体を冷間静水圧圧縮成形で緻密化し、ここで圧力が約200 MPaであった。圧力輸送媒体は水であった。
【００８５】
その後、バインダを第１熱工程で焼失した。焼き戻し時間および温度は3時間で、かつ650℃であった。焼失グリーン体を後に真空焼結オーブン（低気圧；10^{-5} mバール）で焼結した。殆ど気孔なし体への焼結は5時間の間で1750℃のより高温でなされた。
【００８６】
次の工程の熱間静水圧圧縮成形（HIP）の間に、密閉気孔を取除き、HIP条件を1780℃－3 h－Ar－200 MPaとした。
【００８７】
さらに処理できる光学的に透明および均質体を得た。崩壊時間は約70 nsであった。

フロントページの続き

(74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
(74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
(74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
(72)発明者 ウルリヒ・ペウチェルト
ドイツ連邦共和国、５５２９４ ボーデンハイム、エルンストールートビヒーシュトラーセ １６
(72)発明者 イフォンヌ・メンケ
ドイツ連邦共和国、５５１３０ マインツ、メンヒシュトラーセ ３９
(72)発明者 岡野 知水
茨城県つくば市豊里の杜１－３５－８
(72)発明者 アクセル・エンゲル
ドイツ連邦共和国、５５２１８ インゲルハイム、ビルヘルムーフォンーエアレンガーーシュトラーセ ５１

Ｆターム(参考) 4G030 AA11 AA12 AA13 AA15 AA16 AA17 AA18 AA20 AA21 AA26
AA30 AA38 AA39 AA55 AA67 BA14 CA01 GA24 GA28 GA29
GA34
4G031 AA07 AA08 AA09 AA10 AA11 AA12 AA14 AA15 AA20 AA24
AA27 AA31 AA40 CA01 GA08 GA12 GA17

【外国語明細書】
2010229018000001.pdf