(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3777486号

(P3777486)

(45)発行日　平成18年5月24日(2006.5.24)　(24)登録日　平成18年3月10日(2006.3.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C09K 11/84	(2006.01)	C09K	11/84	CPD
A61B 6/03	(2006.01)	A61B	6/03	320S
G01T 1/20	(2006.01)	G01T	1/20	E
G01T 1/202	(2006.01)	G01T	1/202	

請求項の数 6　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平9-182221
(22)出願日　平成9年7月8日(1997.7.8)
(65)公開番号　特開平11-29767
(43)公開日　平成11年2月2日(1999.2.2)
審査請求日　平成16年7月6日(2004.7.6)

(73)特許権者　000153498
株式会社日立メディコ
東京都千代田区内神田１丁目１番１４号
(74)代理人　100099852
弁理士　多田　公子
(74)代理人　100099760
弁理士　宮川　佳三
(72)発明者　山田　敞旭
東京都千代田区内神田１丁目１番１４号
株式会社　日立メディコ内
(72)発明者　三浦　一朗
東京都千代田区内神田１丁目１番１４号
株式会社　日立メディコ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蛍光体及びそれを用いた放射線検出器及びX線CT装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一般式（$L_{1-x-y-z-d}Eu_xM_yCe_zM'_d)_2O_2S$

（但し、ＬはＧｄ、Ｌａ、Ｙからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、ＭはＴｂ、Ｐｒからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、Ｍ’はＣａ、Ｓｒ、Ｚｎからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす。またｘは$0.001 \leqq x \leqq 0.06$、ｙは$0 < y \leqq 12\times10^{-5}$、ｚは$0 < z \leqq 12\times10^{-5}$、ｄは$0 \leqq d \leqq 2.5\times10^{-4}$の範囲の値である。）

で表わされる蛍光体。

【請求項２】

原料粉末に焼結助剤を加え、これを金属製の容器に詰め、真空封止して、熱間静水圧加圧することにより得られ、

一般式（$L_{1-x-y-z-d}Eu_xM_yCe_zM'_d)_2O_2S$

（但し、ＬはＧｄ、Ｌａ、Ｙからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、ＭはＴｂ、Ｐｒからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、Ｍ’はＣａ、Ｓｒ、Ｚｎからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす。またｘは$0.001 \leqq x \leqq 0.06$、ｙは$0 < y \leqq 12\times10^{-5}$、ｚは$0 < z \leqq 12\times10^{-5}$、ｄは$0 \leqq d \leqq 2.5\times10^{-4}$の範囲の値である。）

で表わされる蛍光体。

【請求項３】

前記一般式において、Ｍ’がＣａである請求項１又は２記載の蛍光体。
【請求項４】
セラミックシンチレータと、このシンチレータの発光を検知するための光検出器とを備えた放射線検出器において、前記セラミックシンチレータとして請求項１ないし３いずれか１項記載の蛍光体を用いたことを特徴とする放射線検出器。
【請求項５】
前記光検出器がホトダイオードである請求項４記載の放射線検出器。
【請求項６】
Ｘ線源と、このＸ線源に対向して配置されたＸ線検出器と、これらＸ線源及びＸ線検出器を保持し、被検体の周りを回転駆動される回転円板と、前記Ｘ線検出器で検出されたＸ線の強度に基づき前記被検体の断層像を画像再構成する画像再構成手段とを備えたＸ線ＣＴ装置において、前記Ｘ線検出器として請求項４又は５項記載の放射線検出器を用いたことを特徴とするＸ線ＣＴ装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はＸ線、γ線などを検出する放射線検出器、特にＸ線ＣＴ装置やポジトロンカメラなどの放射線検出器に好適な希土類酸硫化物蛍光体に関する。また本発明は上記蛍光体を用いた放射線検出器及びＸ線ＣＴ装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、Ｘ線ＣＴなどに用いる放射線検出器としては、キセノンのガスチェンバーあるいはＢＧＯ単結晶（ゲルマニウム酸ビスマス）と光電子増倍管を組合せたもの、ＣｓＩ：Ｔｌ単結晶または$CdWO_4$単結晶とホトダイオードを組合せたものが用いられてきたが、近年、シンチレータとして放射線から光への変換効率の高い希土類系蛍光体が開発され、このような蛍光体とホトダイオードを組合せた放射線検出器が実用化されている。
【０００３】
希土類系蛍光体としては、主としてL_2O_3（ＬはＹ，Ｇａなどの元素を表わす）を母体として少量の活性剤を含む希土類酸化物蛍光体（特開昭６４－３８４９１号公報等）と、L_2O_2Sを母材として少量の活性剤を含む希土類酸硫化物（オキシサルファイド）蛍光体とがあり、前者の蛍光体は立方晶系のものを製造することができるため透明性に優れているという利点があるが後者に比べ発光効率が劣るという難点がある。
【０００４】
これに対し希土類酸硫化物蛍光体は、発光効率が高く、例えば特公昭６０－４８５６号にはGd_2O_2S：Ｐｒ，Ｃｅ，Ｆが、特公昭５９－３８２８０号には（Ｙ，Ｇａ，Ｌａ又はＬｕ）$_2O_2S$：Ｔｂ，Ｃｅが開示されている。ここで活性剤（賦活剤ともいう）によって蛍光体の発光ピークが異なり、Ｐｒを活性剤として用いた蛍光体では緑色に発光し、Ｔｂを活性剤として用いた蛍光体では青色から緑色の発光を示す。また、Ｅｕを活性剤とする蛍光体は赤色に発光し、カラーテレビ用蛍光体（特公昭４７－１３２４３号公報）として利用されている。
【０００５】
ところで一般に放射線検出器に用いられるシンチレータ材料に要求される特性としては、短い残光、高い発光効率、大きいＸ線阻止能、化学的安定性などが挙げられ、特にＸ線ＣＴのような用途では、残光が大きいと情報を含んだ信号が時間軸方向に関して不鮮明になるという問題があり、残光はきわめて少ないことが要求される。
【０００６】
一般に蛍光体の残光には一次残光と二次残光（長残光成分）とがある。一次残光は比較的短い減衰時間（約２ミリ秒以下）を有するが、二次残光は、それより長い減衰時間を有し、蛍光体をシンチレータとして利用する場合、特に好ましくない。二次残光が大きいと、情報を含んだ信号が時間軸方向に関して不鮮明になる。二次残光は、蛍光体中の格子欠陥

がつくるトラップから熱的に解放された電子又は正孔が発光に寄与したものと考えられ、そのような浅いトラップとなる欠陥を少なくするか、あるいは浅いトラップの働きを実質的に少なくさせる別の添加物を加えることにより、減少できる。

【０００７】

例えば特公昭６０－４８５６号に記載されたＰｒを発光成分とする希土類酸硫化物蛍光体では、Ｃｅを添加することにより、Ｘ線ＣＴのシンチレータとして実用可能な蛍光体を得ている。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、医学診断用途においては十分な検出器効率、高いＳＮ比を保ちながら、人体の受ける照射線量をできるだけ少なくするためには、さらに検出器効率の高い検出器が望まれている。また現在Ｘ線ＣＴ等に用いられる放射線検出器の光検出器として利用されているＰＩＮホトダイオードのピーク応答波長は赤色領域にあるが、ＰｒやＴｂを活性剤とする蛍光体は青或いは緑に発光するため、ＰＩＮホトダイオードの波長マッチングがよくなく、発光効率が高く残光が少なくても放射線検出器としての総合検出効率が低くなるという問題がある。

【０００９】

そこで本発明の目的は、これら従来技術の問題点を解決し、残光がきわめて少なく発光効率の高い蛍光体、特にＸ線ＣＴ等のシンチレータとして有用な蛍光体を提供することを目的とする。また本発明は、蛍光体と光検出器の波長マッチングに優れて、検出器効率（光出力）の高い放射線検出器を提供することを目的とする。更に本発明は、放射線検出器として残光がきわめて少なく、検出器効率の高い放射線検出器を備え、高解像度、高品質の断層像を得ることができるＸ線ＣＴ装置を提供することを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明者らは、Ｅｕを発光成分とする希土類酸硫化物蛍光体について鋭意研究した結果、所定の成分を加えることにより発光効率が高く、二次残光が大幅に低減された蛍光体が得られることを見出し、本発明に至ったものである。

【００１１】

即ち、本発明の蛍光体は、

一般式（$L_{1-x-y-z-d}Eu_xM_yCe_zM'_d)_2O_2S$

（但し、ＬはＧｄ、Ｌａ、Ｙからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、ＭはＴｂ、Ｐｒからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、Ｍ’はＣａ、Ｓｒ、Ｚｎからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす。またｘは$0.001 \leqq x \leqq 0.06$、ｙは$0 < y \leqq 12\times10^{-5}$、ｚは$0 < z \leqq 12\times10^{-5}$、ｄは$0 \leqq d \leqq 2.5\times10^{-4}$の範囲の値である。）

で表わされる蛍光体である。

【００１２】

この蛍光体は、L_2O_2Sを母体として活性成分Ｅｕを含む希土類酸硫化物蛍光体で、Ｘ線、ガンマ線、核放射線等の放射線を吸収して、６００ｎｍ前後にピークを有するＥｕの発光を示し、かつ４５０～７００ｎｍの範囲に数多くのライン発光を示す。このような蛍光体は、放射線検出器のシンチレータとして用いた場合、ホトダイオードとのマッチングが非常に良く、現在Ｘ線ＣＴ用シンチレータとして多用されている$CdWO_4$の２倍以上の光出力を得ることができる。

【００１３】

元素Ｌとしては、Ｇｄ、Ｌａ、Ｙのいずれでもよいが、Ｌの位置を全部Ｇｄで置換した場合に、Ｘ線阻止能を最も高くすることができる。但し、Ｇｄの一部をＬａやＹで置換しても、発光特性はほぼ同じである。

【００１４】

Ｅｕは、本発明の蛍光体の活性剤（発光成分）となる元素で、Ｅｕ発光を生じさせるため

にその含有量（ｘ：元素Ｌｉモルを置換するモル数）は0.001以上とすることが好ましい。またＥｕの含有量ｘが0.06を超えると$CdWO_4$の２倍の光出力を得ることができないので、高い光出力が必要とされる用途では、Ｅｕの含有量ｘは0.06以下とする。より好ましくはＥｕの含有量ｘは0.002～0.03とする。

【００１５】

元素M及びＣｅは、本発明の蛍光体の残光を低減させる。既に述べたように蛍光体中の格子欠陥に作られた浅いトラップが二次残光に寄与し、別の添加物を加えることにより、この浅いようなトラップの働きを実質的に少なくさせることができると考えられている。本発明者らの研究の結果、元素M及びＣｅが、Ｅｕを活性剤とする希土類酸硫化物において、効果的に二次残光を低減できる添加物であることが見出された。

【００１６】

元素MとしてはＴｂ、Ｐｒのいずれでもよいが、元素M或いはＣｅの一方のみでは残光の低減効果を得ることができず、元素Mの少なくとも一方とＣｅとを含有せしめる。

【００１７】

元素M及びＣｅは、両者をきわめて微量含有せしめても残光低減効果が得られる。Mの含有量ｙ、Ｃｅの含有量ｚが多いほど残光は少なくなるが、同時にシンチレータの光出力が低下する傾向にあるので、高い光出力が必要とされる用途では12×10^{-5}を超えないことが好ましい。このような範囲でこれら元素を含有せしめることにより、$CdWO_4$の２倍以上の光出力が得られ、しかも残光をＥｕのみを含有する場合或いはＥｕとＣｅのみ若しくはＥｕとMのみを含む場合に比べ、数分の１程度に減少させることができる。

【００１８】

M’は本発明の蛍光体において必須の元素ではないが、元素M’を添加することにより、Ｅｕの発光を増大させることができる。Ｅｕの発光を増大させる元素M’としては、Ｃａ、Ｓｒ、Ｚｎが用いられるが、Ｃａは最大でＥｕの発光を７％向上させる働きがあり特に好適である。このような元素M’は、2.5×10^{-4}以内の範囲で含有せしめることにより、上記効果が得られる。

【００１９】

本発明の蛍光体は、結晶形態は特に限定されない。本発明の蛍光体を単結晶とする方法は、J.Appl.Phys.,42巻,3049頁（1971）に記載されている他の蛍光体の単結晶化の方法を適用することができる。

【００２０】

また本発明の蛍光体は、希土類酸硫化物であるので、製造方法としては製造中に硫黄の拡散を防止する方法を採用する必要があり、熱間静水圧加圧法（以下、ＨＩＰ法と称する）が好適である。ＨＩＰ法は、原料粉末に焼結助剤を加え、これを純鉄製の容器に詰め、真空封止して、熱間静水圧加圧する。焼結助剤としては、Li_2GeF_6等を用いることができる。熱間静水圧加圧の条件は、温度９００～１９００℃、好適には１１００～１４００℃、圧力９００～１８００気圧程度とし、約３０分～数時間行う。これにより緻密で透光性の高い焼結体としての蛍光体が得られる。

【００２１】

ＨＩＰ処理前の蛍光体は次のようにして作製することができる。例えばGd_2O_3、Eu_2O_3、Na_2CO_3、Ｓを所定の組成になるように配合し、微量の添加元素（Ｔｂ（Ｐｒ）、Ｃｅ、Ｃａ等）は硝酸塩等の塩として添加し、さらに適当なフラックス成分、例えば$K_3PO_4\cdot3H_2O$、$Li_2B_4O_7$などを加えたのちアルミナルツボに詰め、ルツボのふたをして、約１３５０℃で数時間（３～１０時間程度）焼成する。このように焼成されたシンチレータ粉末を上述のＨＩＰ処理する。

【００２２】

またＨＩＰ後の蛍光体には、酸素あるいは硫黄の欠陥ができているので、所望の形状に切り出した後、微量の酸素を含むArガス中で約１０００℃～１３００℃で約１５分～１２０分間アニールすることが望ましい。

【００２３】

このように製造された蛍光体は、緻密で透光性が高く、光の散乱によるロスが少ないので、光出力の大きな放射線検出器を得ることができる。

【００２４】

本発明の蛍光体は、増感紙、蛍光板、シンチレータ等の一般的な蛍光体の用途に用いることができるが、特に高い発光出力で残光が少ないことが要求されるＸ線ＣＴの検出器として好適である。

【００２５】

本発明の放射線検出器は、セラミックシンチレータと、このシンチレータの発光を検知するための光検出器とを備え、セラミックシンチレータとして上述した蛍光体を用いたものである。好適には光検出器としてＰＩＮホトダイオード、アバランシェホトダイオード等のホトダイオードを用いる。これらホトダイオードは、感度が高く、応答時間が短く、且つ波長感度が可視光から近赤外領域にあるので、上述した本発明の蛍光体との波長マッチングがよく好適である。

【００２６】

また本発明のＸ線ＣＴ装置は、Ｘ線源と、このＸ線源に対向して配置されたＸ線検出器と、これらＸ線源及びＸ線検出器を保持し、被検体の周りで回転駆動される回転体と、Ｘ線検出器で検出されたＸ線の強度に基づき被検体の断層像を画像再構成する画像再構成手段とを備えたＸ線ＣＴ装置において、Ｘ線検出器として上述した蛍光体とホトダイオードを組合せた放射線検出器を用いる。

【００２７】

このＸ線検出器を用いることにより、高い検出効率でＸ線を検出することができるので、従来のシンチレータ（例えば、$CdWO_4$）を用いたＸ線ＣＴ装置に比べ感度を２倍程度に向上することができ、また残光がきわめて少ないため、高画質、高分解能の画像を得ることができる。また素子を小さくすることができるので高空間分解能の画像を得ることができる。さらに従来のＸ線ＣＴ装置に比べ被検体のＸ線被曝量を低減することも可能である。

【００２８】

【発明の実施の態様】

以下、本発明の放射線検出器を備えたＸ線ＣＴ装置を実施例により説明する。

【００２９】

図１は、本発明のＸ線ＣＴ装置の概略を示す図で、この装置はスキャナガントリ部１０と画像再構成部２０とを備え、スキャナガントリ部１０には、被検体が搬入される開口部１４を備えた回転円板１１と、この回転円板１１に搭載されたＸ線管１２と、Ｘ線管１２に取り付けられ、Ｘ線束の放射方向を制御するコリメータ１３と、Ｘ線管１２と対向して回転円板１１に搭載されたＸ線検出器１５と、Ｘ線検出器１５で検出されたＸ線を所定の信号に変換する検出器回路１６と、回転円板１１の回転及びＸ線束の幅を制御するスキャン制御回路１７とが備えられている。

【００３０】

画像再構成部２０は、被検者氏名、検査日時、検査条件などを入力する入力装置２１、検出器回路１６から送出される計測データＳ1を演算処理してＣＴ画像再構成を行う画像演算回路２２、画像演算回路２２で作成されたＣＴ画像に、入力装置２１から入力された被検者氏名、検査日時、検査条件などの情報を付加する画像情報付加部２３と、画像情報を付加されたＣＴ画像信号Ｓ2の表示ゲインを調整してディスプレイモニター３０へ出力するディスプレイ回路２４とを備えている。

【００３１】

このＸ線ＣＴ装置では、スキャンガントリ部１０の開口部１４に、設置された寝台（図示せず）に被検者を寝かせた状態で、Ｘ線管１２からＸ線が照射される。このＸ線はコリメータ１３により指向性を得、Ｘ線検出器１５により検出されるが、この際、回転円板１１を被検者の周りに回転させることにより、Ｘ線を照射する方向を変えながら、Ｘ線を検出する。フルスキャンの場合には、回転円板の１回転（３６０度）を１スキャンとする、１

スキャン分の測定データから１断面の画像を再構成する。画像再構成部２０で作成された断層像はディスプレイモニター３０に表示される。

【００３２】

ここでＸ線検出器１５は、シンチレータとホトダイオードとを組合せたシンチレータ素子を多数（例えば９６０個）円弧状に配列したもので、個々のシンチレータ素子は図２に示すようにシンチレータ151とPINホトダイオード152とを組合せた構造を有し、ホトダイオード152のｐ層側は検出回路１６に接続されている。また素子はホトダイオード152のｐ層を除く全体が、シンチレータ151の発光を外部に逃さないために遮蔽153で覆われている。遮蔽153はＸ線を透過し、光を反射する材料、例えばアルミニウムからなる。

【００３３】

シンチレータ151は、Ｘ線管１２から照射され被検体を透過したＸ線を吸収し発光する蛍光体で、上述した本発明の蛍光体、即ちＥｕを活性剤とする希土類酸硫化物であって残光低減元素としてＴｂ（及び／又はＰｒ）とＣｅとを含む蛍光体から成る。特にＨＩＰ法によって製造された蛍光体を用いる。このシンチレータ151は、従来の$CdWO_4$等のシンチレータの２倍以上の発光出力を有し、しかもその発光は600nm前後に強い発光ピークを有するので、PINホトダイオード152が高い光感度を有する波長領域と重なり、高い効率でPINホトダイオード152により光電変換される。

【００３４】

このような構成において、断層像の撮影の際には、Ｘ線管１２からはファンビーム状のＸ線が連続して照射され、Ｘ線管は約１秒～４秒間に１回転する。この間に被検体を透過してきたＸ線を検出器回路１６側で数百回のオン－オフを行い、Ｘ線を検出している。そのため検出器１５としては高出力で残光が短いものが要求される。本発明のＸ線ＣＴ装置では高出力かつ残光が少ないものを用いているので高画質のＣＴ画像を得ることができる。また高い光出力であるので画質が同じであれば、Ｘ線量を少なくすることができ、被検体へのＸ線被曝量を低減することも可能である。

【００３５】

尚、図ではＸ線管を用いたＸ線ＣＴ装置について説明したが、Ｘ線源としてはＸ線管のみならずＸ線をビーム走査するビーム方式のＸ線装置であってもよい。

【００３６】

【実施例】

実施例１

原料としてGd_2O_3、Eu_2O_3、$Tb(NO_3)_3$、$Ce(NO_3)_3$、Na_2CO_3及びＳを用い、更にフラックス成分として$K_3PO_4 \cdot 3H_2O$、$Li_2B_4O_7$を加え、これらの混合物をアルミナルツボに詰め、ルツボのふたをした後、1350℃で５時間焼成した。焼成物からフラックス成分を除くために水洗し、さらに0.15規定の塩酸で処理した後水洗し、シンチレータ粉末を得た。

【００３７】

このようにして得たシンチレータ粉末に、焼結助剤としてLi_2GeF_6を0.1%加えた後、純鉄製の容器に詰め、真空封止してから、1300℃、1000気圧の条件で熱間静水圧加圧を行った。得られたセラミックシンチレータを厚さ1.15mmに切り出した後、酸素を10ppm含むArガス中で1100℃で30分間アニールした。

【００３８】

このような方法でＥｕ濃度（ｘ）の異なる$Gd_{2(1-x-y-z)}O_2S:Eu_x, Tby, Ce_z$（但し、ｙ＝ｚ＝４×１０$^{-5}$）セラミックシンチレータを作製した。これとホトダイオードを組合せた検出器を作り、Ｘ線源（120KV,0.5mA）から20cm離れたところに検出器を置き、その光出力を測定した。

【００３９】

図３に結果を示す。光出力は$CdWO_4$検出器の光出力を１として相対的に示した（以下、同様とする）。図から明らかなようにＥｕ濃度ｘが0.001～0.055の範囲で$CdWO_4$検出器の光出力の２倍以上、ｘが0.002～0.03の範囲では２．５倍以上の光出力を示した。

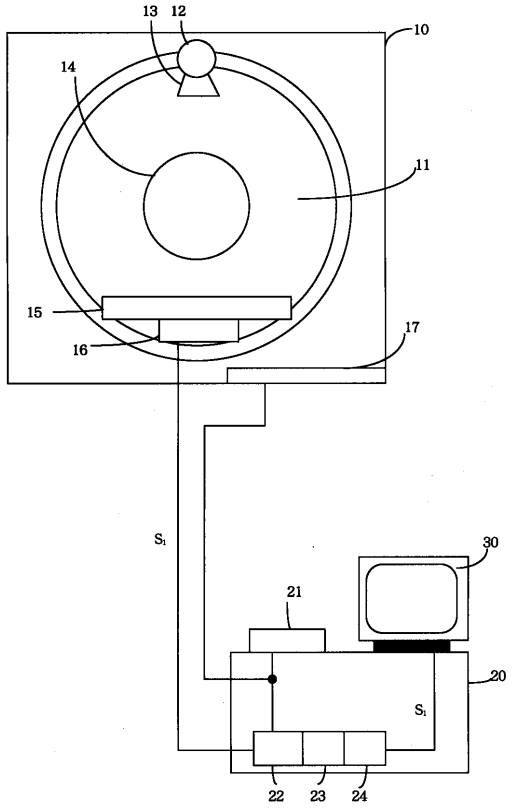
【００４０】
実施例２
実施例１と同様の原料を用い、実施例１と同様の方法で、但しＴｂ（NO_3）$_3$、Ｃｅ（NO_3）$_3$の添加量を変えて、Ｔｂ及びＣｅ濃度の異なる$Gd_{2(1-x-y-z)}O2S:Eu_x,Tb_y,Ce_z$（但し、ｘ＝０．００５）セラミックシンチレータを作製した。これとホトダイオードを組合せて検出器を作り、Ｘ線励起を断ってから30ミリ秒後の二次残光の強度を測定した。その結果を図４に示す。図４において横軸はＴｂとＣｅ濃度（ｙ＝ｚ）を示し、縦軸は30ミリ秒後の二次残光を示している。二次残光の強度は励起中の強度を１として相対的に示した（以下、同様とする）。
【００４１】
図４からもわかるようにＴｂとＣｅを加えることにより、二次残光をかなり低減することができた。尚、Ｔｂ濃度（ｙ）とＣｅ濃度（ｚ）が増加するにつれ、光出力は低下する傾向が見られ、Ｔｂ濃度（ｙ）とＣｅ濃度（ｚ）はそれぞれ12×10^{-5}以下とすることにより、光出力を$CdWO_4$検出器の光出力の２倍以上とすることができた。
【００４２】
実施例３
Ｅｕ濃度（ｘ）を０．０３とし、その他は実施例２と全く同様にしてＴｂとＣｅ濃度（ｙ＝ｚ）を変化させた場合のセラミックシンチレータの二次残光（30ミリ秒後）の強度を測定した。結果を図５に示す。
【００４３】
図５に示したように、Ｅｕ濃度（ｘ）が高い（ｘ＝０．０３）場合でもＴｂとＣｅを加えることにより二次残光の強度を小さくすることができた。また実施例２の結果と比べて明らかなように、Ｅｕ濃度が高い場合には、ＴｂとＣｅの添加量が少なくても、二次残光の低減効果が大きいことがわかる。
【００４４】
比較例１、２
実施例２と同様にしてＴｂ或いはＣｅの一方のみを含有し、Ｔｂ濃度或いはＣｅ濃度の異なるセラミックシンチレータを作製した。これとホトダイオードを組合せて検出器を作り、Ｘ線励起を断ってから30ミリ秒の二次残光の強度を測定した。結果を図６に示す。図中、実線はＴｂのみ（比較例１）、点線はＣｅのみ（比較例２）を表わす。
【００４５】
図６からも分るように、Ｔｂ或いはＣｅの一方のみの添加では、セラミックシンチレータの残光を低減する効果は全く見られず、Ｔｂのみを添加した場合には、Ｔｂ濃度が増加するにつれむしろ残光が増加する傾向が見られた。
【００４６】
実施例４
原料としてGd_2O_3、Eu_2O_3、Ｐｒ（NO_3）$_3$、Ｃｅ（NO_3）$_3$、Na_2CO_3及びＳを用い、更にフラックス成分として$K_3PO_4\cdot3H_2O$及びLi_2B_4O7を加え、実施例１と同様に処理してシンチレータ粉末を作成した。この粉末に焼結助剤としてLi_2GeF_6を0.1%加えた後、実施例１と同様にＨＩＰ処理及びＨＩＰ後アニール処理を行い、$Gd_{2(1-x-y-z)}O_2S:Eu_x,Pr_y,Ce_z$（但し、ｘ＝０．００５、ｙ＝ｚ＝$4\times10^{-5}$）セラミックシンチレータを作製した。さらに実施例１と同様に検出器を作ってその特性を調べた。検出器の光出力は、$CdWO_4$検出器に対し2.85倍で、30ミリ秒後の二次残光は0.0017であった。
【００４７】
比較例３
実施例４と同様にしてＣｅを含有せずＰｒのみを含有する$Gd_{2(1-x-y-z)}O_2S:Eu_x,Pr_y$（但し、ｘ＝０．００５、ｙ＝０．$5\times10^{-5}$～$3\times10^{-5}$）セラミックシンチレータを作製した。これとホトダイオードを組合せて検出器を作り、Ｘ線励起を断ってから30ミリ秒の二次残光の強度を測定した。結果を図６に示す（一点鎖線）。

【００４８】
図６からも分るように、Ｔｂ或いはＣｅの一方のみを添加した場合（比較例１、２）と同様に、Ｐｒのみを添加した場合にはセラミックシンチレータの残光を低減する効果は全く見られなかった。
【００４９】
実施例５
原料としてGd_2O_3、La_2O_3、Eu_2O_3、Ｔｂ（NO_3）$_3$、Ｃｅ（NO_3）$_3$、Na_2CO_3及びＳを用い、更にフラックス成分としてK_3PO_4・$3H_2O$及び$Li_2B_4O_7$を加え、実施例１と同様に処理してシンチレータ粉末を作成した。この粉末に焼結助剤としてLi_2GeF_6を0.1%加えた後、実施例１と同様にＨＩＰ処理及びＨＩＰ後アニール処理を行い、$Gd_{2(0.90-x-y-z)}La_{0.2}O_2S:Eu_x, Tb_y, Ce_z$（但し、ｘ＝０．００５、ｙ＝ｚ＝４×１０$^{-5}$）セラミックシンチレータを作製した。さらに実施例１と同様に検出器を作ってその特性を調べた。検出器の光出力は、$CdWO_4$検出器に対し2.8倍で、30ミリ秒後の二次残光は0.0016であった。
【００５０】
実施例６
原料としてGd_2O_3、Y_2O_3、Eu_2O_3、Ｔｂ（NO_3）$_3$、Ｃｅ（NO_3）$_3$、Na_2CO_3及びＳを用い、更にフラックス成分としてK_3PO_4・$3H_2O$及び$Li_2B_4O_7$を加え、実施例１と同様に処理してシンチレータ粉末を作成した。この粉末に焼結助剤としてLi_2GeF_6を0.1%加えた後、実施例１と同様にＨＩＰ処理及びＨＩＰ後アニール処理を行い、$Gd_{2(0.90-x-y-z)}Y_{0.2}O_2S:Eu_x, Tb_y, Ce_z$（但し、ｘ＝０．００５、ｙ＝ｚ＝４×１０$^{-5}$）セラミックシンチレータを作製した。さらに実施例１と同様に検出器を作ってその特性を調べた。検出器の光出力は、$CdWO_4$検出器に対し2.83で、30ミリ秒後の二次残光は0.0017であった。
【００５１】
実施例７
原料としてGd_2O_3、Eu_2O_3、Ｔｂ（NO_3）$_3$、Ｃｅ（NO_3）$_3$、Ｓ及びＣａ（NO_3）$_2$を用い、実施例１と同様に処理してＣａ濃度（ｄ）の異なる$Gd_{2(1-x-y-z-d)}O_2S:Eu_x, Tb_y, Ce_z, Ca_d$（但し、ｘ＝０．００５、ｙ＝ｚ＝４×１０$^{-5}$）セラミックシンチレータを作製した。これとホトダイオードを組合せて検出器を作り、その光出力を測定した。その結果を図７に示す。
【００５２】
光出力は$CdWO_4$検出器の光出力を１として相対的に示した。Ｅｕ濃度ｘが０．００５の場合、Ｃａ濃度ｄが、9×10^{-5}付近で光出力が最大になり、2.5×10^{-4}を越えると無添加のものより低くなることがわかる。
【００５３】
実施例１及び実施例４～７の結果を表１にまとめた。
【００５４】
【表１】

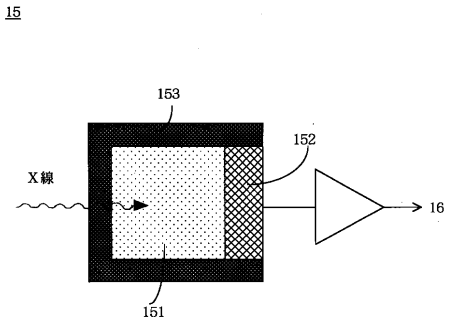
	$(LEu_xM_yCe_zM'_d)_2O_2S$: Eu=0.005 Ce=4×10^{-5}			発光出力 (対$CdWO_4$)	残光 (30ms)
	L (1-x-y-z-d)	M (4×10^{-5})	M' (9×10^{-5})		
実施例１	Gd	Tb	－	2.90	0,0015
実施例４	Gd	Pr	－	2.85	0.0017
実施例５	Gd・La(0.1)	Tb	－	2.8	0.0016
実施例６	Gd・ Y(0.1)	Tb	－	2.83	0.0017
実施例７	Gd	Tb	Ca	3.10	0.0018

【００５５】
【発明の効果】
本発明によれば、（$L_{1-x-y-z-d}Eu_xM_yCe_zM'_d)_2O_2S$の組成を有する発光効率が高く残光が低減された蛍光体が提供される。また本発明によれば上記組成の透光性の高い焼結体を得ることができ、これとシリコンホトダイオードとを組合せた放射線検出器とすることにより光出力が従来のものと比べ大幅に増加する効果があり、かつ二次残光を低減する効果も大である。
【００５６】
更にＸ線ＣＴ装置のＸ線検出器としてこのようなシンチレータを利用した検出器を使用することにより、高解像度、高品質のＣＴ画像を得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　本発明のＸ線ＣＴ装置の一実施例の構成を示す図。
【図２】　本発明の放射線検出器（Ｘ線検出器）の一実施例の構成を示す図。
【図３】　本発明の蛍光体（$Gd_{0.9992-x}Eu_xTb_yCe_z)_2O_2S$（$y=z=4\times10^{-5}$）における、Ｅｕ濃度（x）と検出器の光出力の関係を示す図。
【図４】　本発明の蛍光体（$Gd_{0.995-y-z}Eu_{0.005}Tb_yCe_z)_2O_2S$における、Ｔｂ濃度（y）およびＣｅ濃度（z）と検出器の二次残光の強度の関係を示す図。
【図５】　本発明の蛍光体（$Gd_{0.97-y-z}Eu_{0.03}Tb_yCe_z)_2O_2S$における、Ｔｂ濃度（y）およびＣｅ濃度（z）と検出器の二次残光の強度の関係を示す図。
【図６】　比較例の蛍光体における、Ｔｂ濃度（y）、Ｐｒ濃度（y）或いはＣｅ濃度（z）と検出器の二次残光の強度の関係を示す図。
【図７】　本発明の蛍光体（$Gd_{0.995-y-z-d}Eu_{0.005}Tb_yCe_zCa_d)_2O_2S$（$y=z=4\times10^{-5}$）においてＣａ濃度（ｄ）と検出器の光出力の関係を示す図。
【符号の説明】
１１・・・・・・回転円板
１２・・・・・・Ｘ線源
１５・・・・・・Ｘ線検出器
２０・・・・・・画像再構成部
３０・・・・・・ディスプレイ

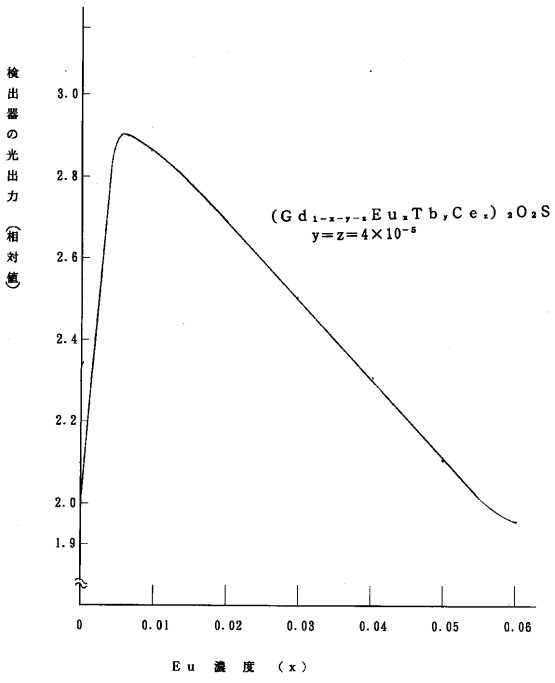
【図１】


13
12
10
14
11
15
16
17
S1
30
21
20
S1
22
23
24

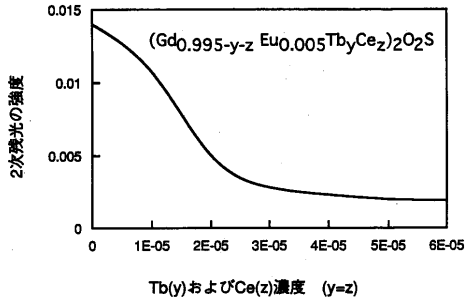
【図２】


15
153
152
X線
16
151

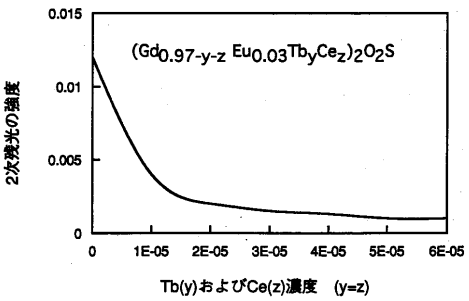
【図３】


検出器の光出力（相対値）
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2
2.0
1.9
(Gd1-x-y-zEuxTby,Cez)2O2S
y=z=4×10-5
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
Eu 濃 度 （x）

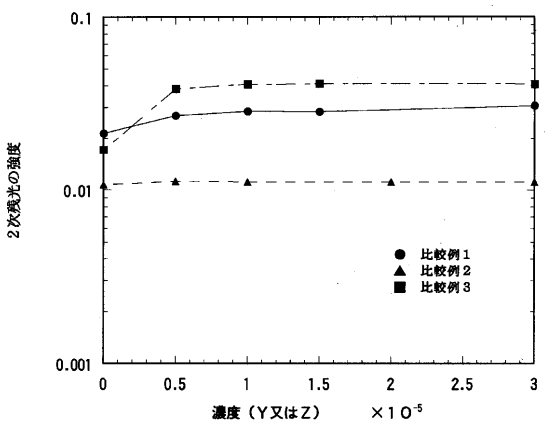
【図４】


0.015
0.01
0.005
0
(Gd0.995-y-z Eu0.005Tby Cez)2O2S
2次残光の強度
0
1E-05
2E-05
3E-05
4E-05
5E-05
6E-05
Tb(y)およびCe(z)濃度 (y=z)

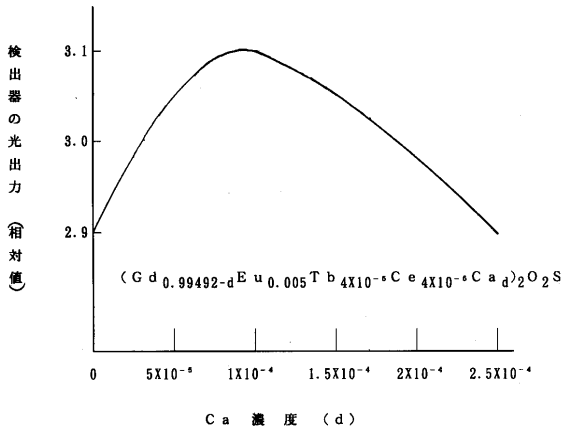
【図５】


0.015
0.01
0.005
0
(Gd0.97-y-z Eu0.03Tby Cez)2O2S
2次残光の強度
0
1E-05
2E-05
3E-05
4E-05
5E-05
6E-05
Tb(y)およびCe(z)濃度 (y=z)

【図６】


0.1
0.01
0.001
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
2次残光の強度
濃度（Y又はZ）　×10-5
比較例1
比較例2
比較例3

【図７】


検出器の光出力（相対値）
3.1
3.0
2.9
(Gd0.99492-dEu0.005Tb4X10-5Ce4X10-5Cad)2O2S
0
5X10-5
1X10-4
1.5X10-4
2X10-4
2.5X10-4
Ca 濃 度 （d）

フロントページの続き

(72)発明者　土肥　元達
東京都千代田区内神田１丁目１番１４号　株式会社　日立メディコ内
(72)発明者　宮崎　靖
東京都千代田区内神田１丁目１番１４号　株式会社　日立メディコ内
(72)発明者　吉田　稔
東京都千代田区内神田１丁目１番１４号　株式会社　日立メディコ内

審査官　井上　千弥子

(56)参考文献　特開昭５９－３８２８０（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２７８５４０（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１３３７９８（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２８８３９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２７５０７２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09K 11/00-11/84、CA(STN)、REGISTRY(STN)