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

特許第4195732号
(P4195732)

(45)発行日　平成20年12月10日(2008.12.10)　(24)登録日　平成20年10月3日(2008.10.3)

(51)Int.Cl.		F I		
C30B 29/34	(2006.01)	C30B	29/34	Z
C30B 15/00	(2006.01)	C30B	15/00	Z
G01T 1/202	(2006.01)	G01T	1/202	

請求項の数 6　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平8-230223
(22)出願日　平成8年8月30日(1996.8.30)
(65)公開番号　特開平9-142993
(43)公開日　平成9年6月3日(1997.6.3)
審査請求日　平成14年5月20日(2002.5.20)
審判番号　不服2005-11175(P2005-11175/J1)
審判請求日　平成17年6月15日(2005.6.15)
(31)優先権主張番号　特願平7-223442
(32)優先日　平成7年8月31日(1995.8.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号
(74)代理人　100059959
弁理士　中村　稔
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100065189
弁理士　宍戸　嘉一
(74)代理人　100074228
弁理士　今城　俊夫
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】希土類珪酸塩単結晶の育成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

希土類酸化物、珪素酸化物を含む原料の融液から希土類珪酸塩単結晶を育成する方法において、４Ｎ以上の純度を有し、かつＦｅの不純物濃度が０．１ｐｐｍ以下の原料を用いることを特徴とするシンチレータ用希土類珪酸塩単結晶の育成方法。

【請求項２】

Ｆｅの不純物濃度が０．１ｐｐｍ以下の希土類酸化物を使用する請求項１記載のシンチレータ用希土類珪酸塩単結晶の育成方法。

【請求項３】

希土類酸化物が酸化ガドリニウムである請求項１記載のシンチレータ用希土類珪酸塩単結晶の育成方法。

【請求項４】

請求項１～３のいずれか１項記載の方法により製造されたシンチレータ用希土類珪酸塩単結晶。

【請求項５】

Ｆｅ不純物濃度が０．０９３ｐｐｍ未満の原料を用いて得られるエネルギー分解能が８．５％以下のセリウム賦活珪酸ガドリニウム単結晶シンチレータ。

【請求項６】

Ｆｅ不純物濃度が０．０９３ｐｐｍ未満の原料を用いて得られる４３０ｎｍの光透過率が８０％以上のセリウム賦活珪酸ガドリニウム単結晶シンチレータ。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、シンチレータ等に用いられる希土類珪酸塩単結晶の育成方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
珪酸ガドリニウム単結晶等の希土類珪酸塩単結晶は、シンチレータ、蛍光体等として広く用いられている。
この珪酸ガドリニウム単結晶等は、希土類酸化物の酸化ガドリニウムと珪素酸化物の２酸化珪素を原料として、チョクラルスキー法等の原料融液から単結晶を育成する方法によって育成される。
一般に、蛍光出力等のシンチレータ特性には、構成元素以外の希土類元素及び遷移金属等の不純物が悪影響を与えると考えられ、それらの不純物元素を低減した４Ｎ以上（９９．９９重量％以上）の高純度原料（Gd_2O_3、SiO_2等）を 使用して結晶育成が行われている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、従来の原料を使用した場合、結晶が黄色に着色したりすることによって、安定して良好なシンチレータ特性が得られないという問題があった。
本発明は、希土類珪酸塩単結晶を育成する場合に、結晶の着色の無い良好なシンチレータ性能を有する希土類珪酸塩単結晶が安定して得られる希土類珪酸塩単結晶の育成方法を提供するものである。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、希土類珪酸塩単結晶を育成する場合に、特定の不純物元素を低減した希土類酸化物等の原料を使用するものであり、希土類酸化物、珪素酸化物を含む原料の融液から希土類珪酸塩単結晶を育成する方法において、Ｆｅの不純物濃度が０．１ｐｐｍ以下の原料を用いることを特徴とする希土類珪酸塩単結晶の育成方法である。
【０００５】
【発明の実施の形態】
本発明者らは、希土類珪酸塩単結晶の着色及びシンチレータ特性と、その原料である希土類酸化物等中の不純物濃度係について検討した。その結果、特定の不純物元素の含有量の差が、育成した単結晶の特性に影響することを見いだすことによって、本発明はなされたものである。
珪酸ガドリニウム単結晶を育成する場合において、Ｆｅの不純物濃度が少ない希土類酸化物を原料として使用することによって、結晶の着色が無くなり、シンチレータ特性を向上できることがわかった。すなわち結晶の着色が無くなると、結晶にγ線等の放射線を照射することにより結晶中で生じた蛍光が結晶の一面に接して設けられている光電子増倍管に効率良く到達するため、蛍光出力、エネルギー分解能が向上し、結果としてシンチレータ特性が向上する。
Ｆｅの不純物濃度が０．１ｐｐｍ以下の原料を用いる場合、Ｆｅの不純物濃度が０．１ｐｐｍ以下の希土類酸化物を使用することが好ましい。
【０００６】
珪酸ガドリニウム単結晶以外の、一般式
R_2SiO_5
但しＲ＝Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ
で示される希土類珪酸塩単結晶についても、原料中の不純物の影響は同様であり、同様の結果となる。
更に、一般には希土類珪酸塩単結晶に蛍光中心としてＣｅ等の添加物をドープするが、そ

の場合も効果は同様である。
以上の希土類珪酸塩単結晶は、珪酸ガドリニウム単結晶の結晶構造と同じ結晶構造を持ち、その構造は空間群$P2_1/c$に属する。
【０００７】
【実施例】
比較例
セリウム付活珪酸ガドリニウム単結晶（Ｃｅ：Gd_2SiO_5、Ｃｅ濃度０．５ｍｏｌ％）の場合の例を説明する。原料として酸化ガドリニウム（Gd_2O_3）４Ｎ（Ａ種）、２酸化珪素（SiO_2）４Ｎ及び酸化セリウム（CeO_2）４Ｎを使用して、チョクラルスキー法によって単結晶を育成した。酸化ガドリニウムを２５７３．５ｇ、２酸化珪素を４２６．５ｇ、そして酸化セリウムを５．９ｇを秤量して混合し、１２００℃で焼成した後直径１００ｍｍのＩｒるつぼにチャージし、原料融液１９５０℃、種結晶の回転数３０ｒｐｍ，引き上げ速度２ｍｍ／ｈの条件で、原料の８０重量％が結晶化した段階で引き上げを完了し、直径５０ｍｍの単結晶を育成した。
育成した単結晶は、黄色に着色していた。育成結晶から１０×１０×３０mm^3の試料を採取して、γ線を照射したときのシンチレータ特性について測定した 結果を表１に示すが、良好な結果が得られなかった。酸化ガドリニウム、２酸化珪素、酸化セリウム中のＦｅ不純物測定を行った結果、各々１．３ｐｐｍ、０．０００５ｐｐｍ、３．５ｐｐｍ未満であった。原料のＦｅ不純物は１．１ｐｐｍを越えている。
【０００８】
実施例
比較例と同様に、セリウム付活珪酸ガドリニウム単結晶（Ｃｅ：Gd_2SiO_5、Ｃｅ濃度０．５ｍｏｌ％）の場合の例を説明する。原料として酸化ガドリニウム（Gd_2O_5)４Ｎ（Ｂ種）と、比較例で使用したものと全く同じ（精製ロット番号も同じ）２酸化珪素（SiO_2）４Ｎ及び酸化セリウム（CeO_2）４Ｎを使用して、チョクラルスキー法によって単結晶を育成した。酸化ガドリニウムを２５７３．５ｇ、２酸化珪素を４２６．５ｇ、そして酸化セリウムを５．９ｇを秤量して混合し、１２００℃で焼成した後Ｉｒるつぼにチャージして比較例と同様にして単結晶を育成した。
育成の結果、安定して着色の無い結晶が得られた。育成結晶から１０×１０×３０mm^3の試料を採取して、γ線を照射したときのシンチレータ特性について 測定した結果を同様に表１に示すが、安定して良好なシンチレータ特性を示した。Ｆｅ不純物の低減により、結晶特性の改善が明確に観測された。
酸化ガドリニウム中のＦｅ不純物測定を行った結果、０．１ｐｐｍであり、比較例で使用した酸化ガドリニウム原料に比べ、Ｆｅ不純物量が大幅に少ない結果であった。原料のＦｅ不純物は０．０９３ｐｐｍ未満となる。
【０００９】
【表１】

表１　光透過率及びγ線照射した時の蛍光特性

	比較例	実施例
透過率（％）４３０ｎｍ	６５	８０
蛍光出力（ｃｈ）	２２９	３２２
エネルギー分解能（％）	１０．５	８．５

【００１０】

蛍光出力（ｃｈ）、エネルギー分解能（％）の測定法
試料の１０ｍｍ×１０ｍｍの一面を鏡面にし、前記鏡面にした面以外の部分に反射材を被覆し、試料を前記鏡面を下にして光電子増倍管（浜松フォトニクス工業（株）製、商品名Ｒ８７８）の受光ヘッド上に載せる。光電子増倍管に印加電圧８００Ｖをかけ、試料の上方１００ｍｍの位置のＣｓ－１３７線源からγ線を照射する。光電子増倍管でエネルギースペクトルを測定し、蛍光出力（ｃｈ）、エネルギー分解能（％）を測定する。

【００１１】

【発明の効果】

本発明の希土類珪酸塩単結晶の育成方法により、結晶の着色の無い安定して良好なシンチレータ性能を有する希土類珪酸塩単結晶を育成することができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(72)発明者 倉田 靖
茨城県つくば市和台４８ 日立化成工業株式会社 筑波開発研究所内
(72)発明者 蔵重 和央
茨城県つくば市和台４８ 日立化成工業株式会社 筑波開発研究所内
(72)発明者 石橋 浩之
茨城県つくば市和台４８ 日立化成工業株式会社 筑波開発研究所内

合議体
審判長 板橋 一隆
審判官 木村 孔一
審判官 森 健一

(56)参考文献 特開平６－１１６０８２（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２３６２９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C30B29/34
C30B15/00