

(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2011-153200

(P2011-153200A)

(43) 公開日 平成23年8月11日(2011.8.11)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
C09K	11/80	(2006.01)	C09K 11/80			2G088
C09K	11/00	(2006.01)	C09K 11/00	E		4H001
G01T	1/20	(2006.01)	G01T 1/20		B	
G01T	1/202	(2006.01)	G01T 1/202			

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2010-14898 (P2010-14898)  
 (22) 出願日 平成22年1月27日 (2010.1.27)

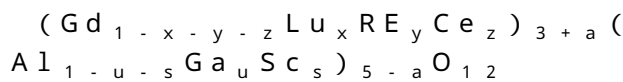
(71) 出願人 000005083  
 日立金属株式会社  
 東京都港区芝浦一丁目2番1号  
 (72) 発明者 中村 良平  
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番地1  
 7号 日立金属株式会社新事業開発センタ  
 ー材料開発室内  
 (72) 発明者 上田 俊介  
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番地1  
 7号 日立金属株式会社新事業開発センタ  
 ー材料開発室内  
 Fターム(参考) 2G088 EE02 GG10 GG16 GG19 JJ37  
 4H001 CA04 CA08 XA13 XA14 XA21  
 XA26 XA31 XA64 XA71 YA58  
 YA59 YA63 YA66

(54) 【発明の名称】 蛍光材料およびそれを用いたシンチレータ並びに放射線検出器

(57) 【要約】

【課題】 放射線検出器用のシンチレータにおいて、発光強度が高く、また、X線照射停止後1~300ms経過後の残光が小さな蛍光材料を提供する。

【解決手段】 Ceを発光元素とし、少なくともGd、Al、Ga、O、Fe、Si及びREを含み、REがPr、Dy及びErのうち少なくとも1種類であり、MがMg、Ti、Niのうち少なくとも1種類であり、下記一般式で表されることを特徴とする蛍光材料。

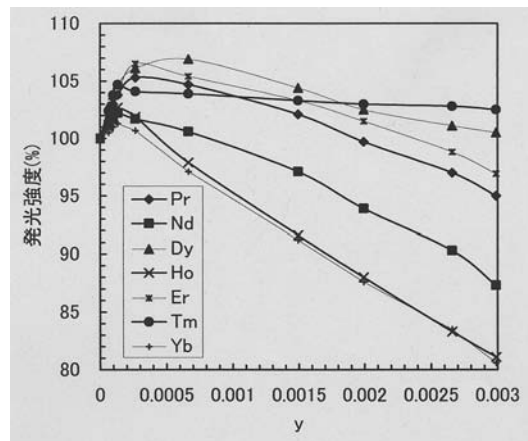


ここで、

- 0 ≤ a ≤ 0.15、
- 0 ≤ x ≤ 0.5、
- 0 < y ≤ 0.003、
- 0.0003 ≤ z ≤ 0.0167、
- 0.2 ≤ u ≤ 0.6、
- 0 ≤ s ≤ 0.1

であり、単位質量が100mass%であり、

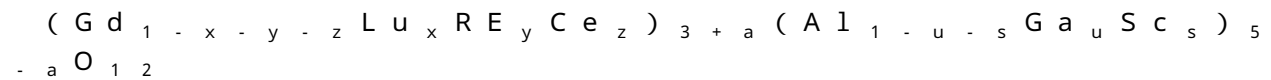
Fe、Si、Mの含有率(mass ppm)は、



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

Ceを発光元素とし、少なくともGd、Al、Ga、O、Fe、Si及びREを含み、REがPr、Dy及びErのうち少なくとも1種類であり、MがMg、Ti、Niのうち少なくとも1種類であり、下記一般式で表されることを特徴とする蛍光材料。



ここで、

$$0 < a < 0.15、$$

$$0 < x < 0.5、$$

$$0 < y < 0.003、$$

$$0.0003 < z < 0.0167、$$

$$0.2 < u < 0.6、$$

$$0 < s < 0.1$$

であり、単位質量が100mass%であり、

Fe、Si、Mの含有率(mass ppm)は、

$$0.05 < Fe \text{ 含有率} < 1、$$

$$0.5 < Si \text{ 含有率} < 10、$$

$$0 < M \text{ 含有率} < 50$$

である。

## 【請求項 2】

前記aが、下記範囲にある請求項1に記載の蛍光材料。

$$0.005 < a < 0.05$$

## 【請求項 3】

前記xが下記範囲にある請求項1又は2に記載の蛍光材料。

$$0.03 < x < 0.2$$

## 【請求項 4】

前記yが下記範囲にある請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載の蛍光材料。

$$0.0001 < y < 0.0015$$

## 【請求項 5】

前記zが下記範囲にある請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載の蛍光材料。

$$0.001 < z < 0.005$$

## 【請求項 6】

前記uが下記範囲にある請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載の蛍光材料。

$$0.35 < u < 0.55$$

## 【請求項 7】

前記sが下記範囲にある請求項1から請求項6までのいずれか1項に記載の蛍光材料。

$$0.01 < s < 0.1$$

## 【請求項 8】

前記Feの含有率(mass ppm)が、 $0.05 < Fe \text{ 含有率} < 0.4$ にある請求項1に記載の蛍光材料。

## 【請求項 9】

前記Siの含有率(mass ppm)が $0.5 < Si \text{ 含有率} < 5$ にある請求項1に記載の蛍光材料。

## 【請求項 10】

前記Mの含有率(mass ppm)が $3 < M \text{ 含有率} < 15$ にある請求項1に記載の蛍光材料。

## 【請求項 11】

Ceを発光元素とし、Gd、Ga、Al、O、Fe、Si及びREを含有するガーネット構造のシンチレータ用の蛍光材料であって、各元素を、

10

20

30

40

50

24.3 Gd含有率(mass%) 57.6、  
 0 Lu含有率(mass%) 31.1、  
 0.02 Ce含有率(mass%) 0.7、  
 0 < RE含有率(mass%) 0.12、  
 4.0 Al含有率(mass%) 12.8、  
 7.5 Ga含有率(mass%) 22.6、  
 0 Sc含有率(mass%) 2.64、  
 19.6 O含有率(mass%) 22.8、  
 0.05 Fe含有率(mass ppm) 1、  
 0.5 Si含有率(mass ppm) 10、  
 0 M含有率(mass ppm) 50

10

で表わされる範囲で含有し、

RE元素はPr、Dy及びErのうち少なくとも1種類であり、M元素はMg、Ti、Niのうち少なくとも1種類の元素であり、各元素の総和を100mass%(100質量%)とすることを特徴とする蛍光材料。

【請求項12】

Ceを発光元素とし、Gd、Ga、Al、O、Fe、Si及びREを含有するガーネット構造のシンチレータ用の蛍光材料であって、各元素を、

45.9 Gd含有率(mass%) 52.8、  
 1.7 Lu含有率(mass%) 12.0、  
 0.06 Ce含有率(mass%) 0.24、  
 0.006 RE含有率(mass%) 0.07、  
 7.0 Al含有率(mass%) 10.0、  
 13.7 Ga含有率(mass%) 20.6、  
 0.05 Sc含有率(mass%) 0.5、  
 20.7 O含有率(mass%) 21.9、  
 0.05 Fe含有率(mass ppm) 0.4、  
 0.5 Si含有率(mass ppm) 5、  
 3 M含有率(mass ppm) 15

20

で表わされる範囲で含有し、

30

RE元素はPr、Dy及びErのうち少なくとも1種類であり、M元素はMg、Ti、Niのうち少なくとも1種類の元素であり、各元素の総和を100mass%(100質量%)とすることを特徴とする蛍光材料。

【請求項13】

多結晶であることを特徴とする請求項1から請求項12までのいずれか1項に記載の蛍光材料。

【請求項14】

請求項1から請求項13までのいずれか1項に記載の蛍光材料からなることを特徴とするシンチレータ。

【請求項15】

40

厚さが0.5mmから5mmの範囲内にあることを特徴とする請求項14に記載のシンチレータ。

【請求項16】

請求項14又は15に記載のシンチレータと、該シンチレータの発光を検出する受光素子とを有することを特徴とする放射線検出器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、X線等の放射線を吸収し発光する蛍光材料、それを用いたシンチレータ並びに放射線検出器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

X線診断装置の一つにX線CT(Computed Tomography)がある。このCTは扇状のファンビームX線を照射するX線管と、多数のX線検出素子を併設したX線検出器とで構成される。該装置は、X線検出器に向けてX線管からファンビームX線を照射し、1回照射を行うごとに断層面に対して例えば角度を1度ずつ変えていくことによってX線吸収データを収集する。その後、このデータをコンピュータで解析することによって断層面個々の位置のX線吸収率を算出し、その吸収率に応じた画像を形成するものである。

10

【0003】

従来からこのX線検出器としてはキセノン(Xe)ガス検出器が用いられてきている。このキセノンガス検出器はガスチャンバにキセノンガスを封入し、多数配列した電極間に電圧を印加すると共にX線を照射すると、X線がキセノンガスを電離し、X線の強度に応じた電流信号を取り出すことができ、それにより画像が構成される。しかし、このキセノンガス検出器では高圧のキセノンガスをガスチャンバに封入するため厚い窓が必要であり、そのためX線の利用効率が悪く感度が低いという問題があった。また、高解像度のCTを得るためには電極板の厚みを極力薄くする必要があり、そのように電極板を薄くすると外部からの振動によって電極板が振動しノイズが発生するという問題があった。

20

【0004】

一方、CdWO<sub>4</sub>単結晶、(Y、Gd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu、Pr組成のセラミックス、及びGd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Pr、Ce、F組成のセラミックス(以下GOS:Prと称する)、或いは酸化ガドリニウム、酸化ガリウム、酸化アルミニウム、酸化セリウムを主成分としたガーネット構造を有する酸化物(以下GGAG:Ceと称する)の多結晶セラミックスなどの蛍光材料を用いたシンチレータと、シリコンフォトダイオードを組み合わせたX線検出器が開発され、既に実用化されている。このX線検出器においては、シンチレータがX線を吸収すると発光し、この光をシリコンフォトダイオードが検出することによってX線を検出する。この際、シンチレータとなる蛍光材料は、母材中に添加された発光元素が作り出すエネルギー準位に応じた波長の光を発光する。この波長が500nm以上の可視光である場合に、シリコンフォトダイオードの検出効率が良いため、特に感度の高いX線検出器となる。なお、蛍光材料の記載方法として、組成式中、:をはさんで左側に母材を、右側に発光イオンを記載した。これらの材料を用いたX線検出器では、X線検出素子を小型化し、チャンネル数を増やすことが容易であることから、キセノンガス検出器よりも解像度の高い画像を得ることが可能となる。こうした蛍光材料に要求される一般的な点としては、材料の均一性が高く、X線特性のばらつきが小さいこと、放射線劣化が小さいこと、温度など環境の変化に対して発光特性の変化が少ないこと、加工性が良く、加工劣化が小さいこと、吸湿性・潮解性がなく、化学的に安定であることなどが挙げられる。

30

【0005】

こうしたX線検出器においては、X線の吸収に応じてシンチレータが発する光の強度(発光強度)が高いほど高感度となる。発光強度を大きくするためにはX線を十分に吸収する必要がある。また、この吸収が小さいと、シンチレータを透過するX線量が増加し、シリコンフォトダイオードのノイズ源となり、感度の低下の一因となる。シンチレータを透過するX線量を減らすためにはシンチレータを厚くする必要があるが、そうすると、X線検出素子の小型化ができず、コストが増加する。従って、薄い蛍光材料で十分なX線吸収をするためには、X線吸収係数が大きいことが必要である。また、蛍光材料中におけるこの光の透過率が低いと、発生した光のうちシリコンフォトダイオードまで届かなくなるものが増えるため、実質的に発光強度は低下する。従って、発光強度を高くするためには、シンチレータとして用いる蛍光材料には、(1)X線の吸収係数が大きいこと、(2)発光する光の透過率が高いことが要求される。

40

50

## 【0006】

また、X線CTには、解像度の向上、すなわちX線検出素子の小型化と、体動の影響を少なくするため走査時間の短縮が必要とされている。この場合、一つのX線検出素子における積分時間は短くなり、積分時間中に吸収するX線総量は低下することになるため、発光効率が高い（発光強度が大きい）ことが必要である。さらに、X線検出素子の時間分解能を上げるためには、X線照射停止後の発光（残光）が瞬時に小さくなることが必要となる。このためには、発光の減衰時定数及び残光が小さいことが必要である。ここで、発光の減衰時定数とは、X線照射を停止し、発光強度がX線照射中の発光強度の $1/e$ になるまでの時間であり、残光とは、X線照射を停止し一定時間経過後の発光強度の、X線照射中の発光強度に対する比率を表す。減衰が完全に指数関数的であれば、減衰時定数が小さければ必然的に残光も低くなるが、実際には残光の減衰は指数関数的ではない。そのため、残光を小さくして高性能のX線CTを得るためには、減衰時定数および残光が共に小さい蛍光材料を用いることが必要となる。従来使用されている各種蛍光材料における、発光強度と減衰時定数及び30ms後の残光について表1に示す。

10

## 【0007】

## 【表1】

組成	材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	発光 強度	減衰時 定数 ( $\mu$ s)	30ms後 の残光 (%)
CdWO <sub>4</sub>	単結晶	7.99	56	5.0	0.002
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Pr,Ce,F	多結晶	7.28	100	3.0	0.01
(Y,Gd) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu,Pr	多結晶	5.92	100	1000	0.01
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Cr,Ce	多結晶	7.09	72	140	0.01
Gd <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>12</sub> :Ce	多結晶	6.46	95	~0.1	0.01

20

\* 発光強度、減衰時定数、残光はシリコンフォトダイオード（浜松ホトニクス製S2281）を用いて測定された。

30

\* 発光強度は、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Pr、Ce、Fの発光強度を基準とした場合の相対値である。

## 【0008】

上記の材料のうち、Gd<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>12</sub>:Ce (GGAG:Ce)は、発光元素のCeが、Ce<sup>3+</sup>の5d準位から4f準位の許容遷移により発光する。これにより、例えば、特許文献1~7などにおいて、蛍光材料として、GGAG:Ceの多結晶材料が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

40

【特許文献1】特開2001-4753号公報

【特許文献2】特開2003-119070号公報

【特許文献3】特許第3938470号公報

【特許文献4】特開2002-189080号公報

【特許文献5】特開2001-303048号公報

【特許文献6】特開2001-294853号公報

【特許文献7】特開2001-183463号公報

【特許文献8】特開2007-246653号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0010】

近年の高性能X線CTにおいては、より解像度の高い断層面の画像を得るため、検出器を構成する各検出素子（ピクセル）の小型化が図られてきている。検出素子が小さくなると、入射するX線量は低下してしまうため、X線検出素子のシンチレータにはより高い発光強度が求められる。また、人体の被曝線量を極力小さくするために、走査時間はさらに短くなる傾向にあり、X線照射を停止してから1～300ms経過後のシンチレータの残光に対して厳しい要求が出され始めている。上記GGAG：Ce多結晶材料は、Ce<sup>3+</sup>の発光を用いているため、発光の減衰時定数は～100nsときわめて小さい。しかしながら、この材料は、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S：Pr、Ce、Fや(Y，Gd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：Eu，Pr等の既存のシンチレータよりも発光強度が低く、残光が比較的大きいという問題があった。本発明はこの問題に鑑みてなされたものである。

10

## 【0011】

本発明は、上記問題点を解決する発明を提供することを目的とする。

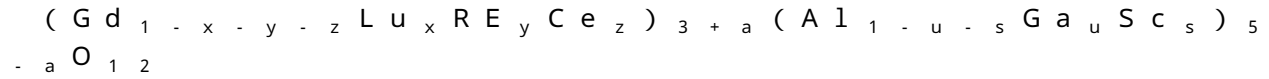
## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明は、上記課題を解決すべく、以下に掲げる構成とした。

本発明の蛍光材料は、Ceを発光元素とし、少なくともGd、Al、Ga、O、Fe、Si及びREを含み、REがPr、Dy及びErのうち少なくとも1種類であり、MがMg、Ti、Niのうち少なくとも1種類であり、下記一般式で表されることを特徴とする蛍光材料である。

20



ここで、

$$0 < a < 0.15、$$

$$0 < x < 0.5、$$

$$0 < y < 0.003、$$

$$0.0003 < z < 0.0167、$$

$$0.2 < u < 0.6$$

$$0 < s < 0.1$$

であり、単位質量が100mass%であり、

30

Fe、Si、Mの含有率(mass ppm)は、

$$0.05 < Fe \text{ 含有率} < 1、$$

$$0.5 < Si \text{ 含有率} < 10、$$

$$0 < M \text{ 含有率} < 50$$

である。

本発明の蛍光材料において、前記aのより好ましい範囲として0.005 < a < 0.05である。

本発明の蛍光材料において、前記xのより好ましい範囲として0.03 < x < 0.2である。

本発明の蛍光材料において、前記yのより好ましい範囲として0.0001 < y < 0.0015である。

40

本発明の蛍光材料において、前記zのより好ましい範囲として0.001 < z < 0.005である。

本発明の蛍光材料において、前記uのより好ましい範囲として0.35 < u < 0.55である。

本発明の蛍光材料において、前記sのより好ましい範囲として0.01 < s < 0.1である。

本発明の蛍光材料において、前記Feのより好ましい含有率(mass ppm)が0.05 < Fe 含有率 < 0.4の範囲にあることを特徴とする。

本発明の蛍光材料において、前記Siのより好ましい含有率(mass ppm)が0.

50

5 Si含有率 5の範囲にあることを特徴とする。

本発明の蛍光材料において、前記Mのより好ましい含有率(mass ppm)が3 M含有率 15の範囲にあることを特徴とする。

本発明の蛍光材料は、Ceを発光元素とし、Gd、Ga、Al、O、Fe、Si及びREがPr、Dy及びErのうち少なくとも1種類以上を含有するガーネット構造のシンチレータ用の蛍光材料であって、各元素を以下の範囲で含有し、各元素の総和を100mass%とすることを特徴とする。ここで、MはMg、Ti、Niのうちの少なくとも1種類以上の元素である。

24.3 Gd含有率(mass%) 57.6、

0 Lu含有率(mass%) 31.1、

0.02 Ce含有率(mass%) 0.7、

0 < RE含有率(mass%) 0.12、

4.0 Al含有率(mass%) 12.8、

7.5 Ga含有率(mass%) 22.6、

0 Sc含有率(mass%) 2.64、

19.6 O含有率(mass%) 22.8、

0.05 Fe含有率(mass ppm) 1、

0.5 Si含有率(mass ppm) 10、

0 M含有率(mass ppm) 50である。

本発明の蛍光材料において、より好ましい組成範囲は、

45.9 Gd含有率(mass%) 52.8、

1.7 Lu含有率(mass%) 12.0、

0.06 Ce含有率(mass%) 0.24、

0.006 RE含有率(mass%) 0.07、

7.0 Al含有率(mass%) 10.0、

13.7 Ga含有率(mass%) 20.6、

0.05 Sc含有率(mass%) 0.5、

20.7 O含有率(mass%) 21.9、

0.05 Fe含有率(mass ppm) 0.4、

0.5 Si含有率(mass ppm) 5、

3 M含有率(mass ppm) 15である。

前記蛍光材料は、多結晶であることを特徴とする。

本発明のシンチレータは、前記蛍光材料からなることを特徴とする。

本発明のシンチレータにおいて、厚さが0.5mmから5mmの範囲内にあることを特徴とする。

本発明の放射線検出器は、前記シンチレータと、前記シンチレータの発光を検出する受光素子とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の蛍光材料によれば、従来のGGAG:Ce系の蛍光材料と比較し、発光強度が大きく、1~300ms経過後の残光が小さなシンチレータを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、yと相対発光強度との関係を示す図である。

【図2】本発明の蛍光材料の発光スペクトルを示す図である。

【図3】本発明の蛍光材料の残光スペクトルを示す図である。

【図4】Fe添加量の異なる蛍光材料の残光スペクトルを示す図である。

【図5】Fe含有率の異なる蛍光材料の波長800nmにおける残光プロファイルを示す図である。

10

20

30

40

50

【図6】Si含有率の異なる蛍光材料の残光スペクトルを示す図である。

【図7】Si含有率の異なる蛍光材料の波長550nmにおける残光プロファイルを示す図である。

【図8】本発明の範囲を含む蛍光材料のFe含有率と3ms残光との関係を示す図である。

【図9】本発明の範囲を含む蛍光材料のSi含有率と3ms残光との関係を示す図である。

【図10】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉の真空熱処理温度とSi含有率及びBET値との関係を示す図である。

【図11】1400で真空熱処理したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉の粉碎時間とSi含有率及びBET値との関係を示す図である。

【図12】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、aと相対発光強度および300ms残光との関係を示す図である。

【図13】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、xと相対発光強度との関係を示す図である。

【図14】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、zと相対発光強度および3ms残光との関係を示す図である。

【図15】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、uと相対発光強度および3ms残光との関係を示す図である。

【図16】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、sと相対発光強度および300ms残光との関係を示す図である。

【図17】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、Mg含有率と相対発光強度および300ms残光との関係を示す図である。

【図18】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、Ti含有率と相対発光強度および300ms残光との関係を示す図である。

【図19】本発明の実施の形態の範囲を含む蛍光材料における、Ni含有率と相対発光強度および300ms残光との関係を示す図である。

【図20】本発明の第2の実施の形態となる放射線検出器の構造の一例を示す図である。

【図21】図20におけるA-A断面の断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明者は、上記した問題の原因について詳細に検討した。その結果、発光強度向上に関しては、GGAG:Ce系の蛍光材料に用いられているCe<sup>3+</sup>発光イオン(activator)にさらにPr<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>及びEr<sup>3+</sup>の発光イオン(co-activator)のうち少なくとも1種類を含有させることで、発光強度が向上することを見出した。また、Siは450~650nmの波長成分の残光と相関があること、Feが700~850nmの波長成分の残光と相関があることを見出し本発明を完成させた。

【0016】

図1には各種希土類イオンのco-activator原子比yと相対発光強度との関係を示す。この図より、発光強度向上に効果のあるco-activatorイオンはPr<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>及びTm<sup>3+</sup>であることがわかる。ただし、Pr<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>及びEr<sup>3+</sup>は残光に影響しないが、Tm<sup>3+</sup>は残光を大きく増加させてしまうため、特性上最も好ましいco-activatorイオンはPr<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>及びEr<sup>3+</sup>であることがわかった。これらのco-activatorイオンにより発光強度は3~7%向上するが、これによりX線CTの解像度も向上することが確認された。

図2にPr<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>及びEr<sup>3+</sup>のco-activatorイオンを用いたGGAG:Ce多結晶材の発光スペクトルを示す。いずれのイオンにおいても、Ce<sup>3+</sup>の4f-5d遷移に起因する540nmをピーク波長とする発光の強度が増加しており、Pr<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>及びEr<sup>3+</sup>からCe<sup>3+</sup>にエネルギー移動を起こすことで発光強度が増加しているものと考えられる。

10

20

30

40

50



co-activatorを含まない場合の発光強度を100%としたとき、発光強度が103%以上となるco-activator原子比 $y$ は、図1の多結晶材の組成( $Gd_{0.964}Lu_{0.033}RE_yCe_{0.003}$ ) $_3$ . $0_3$ ( $Al_{0.565}Ga_{0.423}Sc_{0.012}$ ) $_4$ . $9_7O_{12}$ )において、0.0001から0.0015となる。図2において、co-activatorを含まず且つCeを含有する試料は“free”のカーブに対応する。Pr及びCeを含有する試料は“Pr”のカーブに対応する。Dy及びCeを含有する試料は“Dy”のカーブに対応する。Er及びCeを含有する試料は、“Er”のカーブに対応する。

#### 【0017】

図3に、GGAG:Ce多結晶試料の3ms経過後の残光スペクトルを示す。残光は、780nmをピーク波長とし700~850nmの波長域の発光成分と、550nmをピーク波長とし450nmから650nmの波長域の発光成分との2種類あることがわかる。本発明者らはこの波長域の発光原因について検討した。その結果、700~850nmの発光成分は結晶中に取り込まれた微量のFeに起因する発光であり、450~650nmの発光成分はSiに起因する発光成分であることがわかった。

#### 【0018】

図4に、材料合成時に意識的に硝酸第二鉄を添加して作製した試料の残光スペクトルを示す。Fe添加率の増加とともに700~850nmの発光強度が増加することが確認された。

#### 【0019】

図5には、Fe含有率1.3massppmの試料と0.7massppmの試料について波長800nmの残光プロファイルを測定した結果である。Feの発光成分は20msでほぼ消失するが、3ms後における残光に対しては、非常に大きな影響を及ぼすことがわかる。

#### 【0020】

図6に、Siをアルコキシドの形で意識的にGGAG:Ce原料に加えた試料の残光スペクトルを示す。ここで、図中のSi含有率は、添加率ではなく、GDMS法(グロー放電質量分析法、VGELEMENTAL社製:VG9000)で分析した分析値である。550nmの残光強度はSi含有率の増加とともに増加していることが確認された。

#### 【0021】

図7には、Si含有率10massppmの試料と3massppmの試料について波長550nmの残光プロファイルを測定した結果である。Si起因の発光成分は非常に寿命の長い発光を起し、1000ms経過後でもその発光は消失しないことがわかる。ところで、Siイオンそれ自体が発光イオンとして働くという報告例はない。Ceを発光元素とし、Gd、Ga、Al、O及びSiを含有するガーネット構造の一般化学式は、( $Gd$ 、 $Ce$ ) $_3$ ( $Al$ 、 $Ga$ ) $_5O_{12}$ と表される。ガーネット結晶構造では、Cサイト(8配位サイト)、Aサイト(6配位サイト)及びDサイト(4配位サイト)の3つのサイトが存在し、希土類イオンのほとんどはCサイトへ、一部がAサイトに存在する。一方、AlとGaはAサイトとDサイトに分配されて存在しているが、Cサイトにはほとんど存在しない。Si $^{4+}$ イオンはそのイオン半径(0.26)からDサイトのAl $^{3+}$ イオン(0.39)を置換して存在していると考えられる。その場合、電荷を中性に保つため、価数変化を起しやすいDサイトのGa $^{3+}$ はGa $^{+}$ に変化すると考えられる。Ga $^{+}$ は4p-4s遷移により発光することが知られており、このGa $^{+}$ が残光の本質的原因と考えられる。

#### 【0022】

以上の結果から、上記GGAG:Ce系の蛍光材料において、特に残光を抑制可能とする以下の本発明を完成した。

#### 【0023】

(第1の実施の形態)

本発明の第1の実施の形態となる蛍光材料は、Ceを発光元素とし、少なくともGd、

10

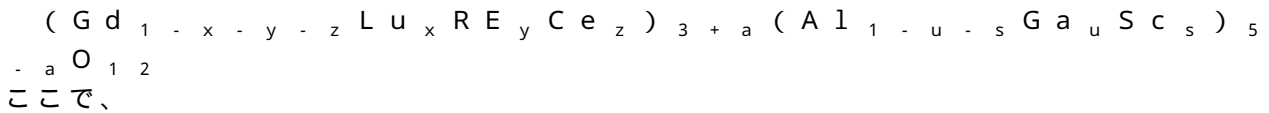
20

30

40

50

Al、Ga、O、Fe、Si及びREを含み、REがPr、Dy及びErのうち少なくとも1種類であり、MがMg、Ti、Niのうち少なくとも1種類であり、下記一般式で表されることを特徴とする蛍光材料である。



$$\begin{aligned} 0 &< a < 0.15、 \\ 0 &< x < 0.5、 \\ 0 &< y < 0.003、 \\ 0.0003 &< z < 0.0167、 \\ 0.2 &< u < 0.6 \\ 0 &< s < 0.1 \end{aligned}$$

であり、単位質量が100mass%であり、

$$\begin{aligned} Fe、Si、Mの含有率(massppm)は \\ 0.05 & Fe含有率 < 1、 \\ 0.5 & Si含有率 < 10、 \\ 0 & M含有率 < 50 \end{aligned}$$

である。

より好ましくはM含有率上限を15massppm以下とする。高発光強度+とするには、M含有率の下限を3massppmとすることが好ましい。

たとえば、Gd、Lu、RE、Ce、Al、Ga、Sc、O、Fe、Si、Mの各元素の総和が100mass%である構成を得る。或いは、Gd、Lu、RE、Ce、Al、Ga、O、Fe、Si、Mの各元素の総和が100mass%である構成を得る。或いは、Gd、Lu、RE、Ce、Al、Ga、Sc、O、Fe、Siの各元素の総和が100mass%である構成を得る。

#### 【0024】

本発明では、必ずFeとSiを含有し、そのFeの含有率は0.05から1massppmであり(より好ましくは上限を0.4massppmとする)、Siの含有率は0.5から10massppmである(より好ましくは上限を5massppmとする)。図8の結果より、Fe含有率が1massppmを超えると3ms残光は800ppmを越え、許容レベルよりも大きくなるため、Fe含有率の上限は1massppmとなる(好ましくは上限0.4massppm)。ただし、蛍光材料の合成に用いる素原料には既に数massppm~数10massppmのFeが含まれている。そのため、これらの素原料を用いて合成した蛍光材料中にはFeが数massppm~数10massppm含まれてしまう。素原料中のFe含有率を低減するためには、たとえば素原料を真空中で熱処理することにより除去することができる。しかし、素原料のFe含有率を0.05massppm未満まで低減しようとする、高温の真空熱処理が必要となり、その結果、素原料が固く凝集を起こしてしまう。そこで、粉碎が必要となってくるが、粉碎処理によりFeの混入が避けられず、0.05massppmが下限値となる。

#### 【0025】

図9の結果より、Si含有率が10massppmを超えると3ms残光は800ppmを越え、許容レベルよりも大きくなるため、Si含有率の上限は10massppmとなる(好ましくは上限5massppm)。ただし、蛍光材料の合成に用いる素原料、特にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉には既に10massppm以上のSiが含まれている。そのため、これらの素原料を用いて合成した蛍光材料中にはSiが含まれてしまう。また、素原料の混合や素原料を仮焼した仮焼粉を粉碎する場合、ボールミル用ボールとして、GGAGの主成分と同じAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製ボールが使用される。しかし、高純度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ボールであっても、そのボールの中には~10ppmのSiが含まれており、このボールからSiが混入する。素原料中のSi含有率を低減するためには、たとえば素原料を真空中で熱処理することにより除去することができる。しかし、素原料のSi含有率を0.5massppm

10

20

30

40

50

未満まで低減しようとする、高温の真空熱処理が必要となり、その結果、素原料が粒成長を起こすとともに、固く凝集を起こしてしまう。図10に、 $Al_2O_3$ 粉を真空熱処理した場合の、真空熱処理温度とSi含有率及びBET値との関係を示す。真空熱処理温度の増加とともにSi含有率は低下しているが、BET値も低下し、粒成長を起こしていることがわかる。そのため、均一な焼結体を作製するためには、真空熱処理工程後の素原料の粉碎処理が必要となってくる。しかし、粉碎処理を行うとまたSiが混入しその含有率は増加する。図11には、Si含有率を最も低くできる1400 真空熱処理後の $Al_2O_3$ 粉をボールミル用ボールとして $Al_2O_3$ ボールを用い粉碎処理した場合の粉碎時間と $Al_2O_3$ 粉のSi含有率及びBET値との関係を示す。粉碎時間の増加とともにBET値は増加するが、Si含有率も増加してしまっている。

10

## 【0026】

ここで、異常粒成長を起こさない均一な焼結体を得るためには素原料粉のBET値を $2 m^2 / g$ 以上にする必要がある。以上の検討の結果より、実用上の観点からSiの下限値は $0.5 \text{ mass ppm}$ であることがわかった。なお、BET値を $2 m^2 / g$ 以上とし、Si含有率の上限を $10 \text{ mass ppm}$ とするため、真空熱処理温度の範囲は $1300 \sim 1400$  の範囲、粉碎時間は $3 \sim 30 \text{ h}$ の範囲が好ましい。

## 【0027】

残光の原因としては、 $Ce^{3+}$ が形成する本来の発光をもたらす準位以外にも電子遷移が可能な準位が禁制帯中に形成され、この準位を介した電子遷移が生ずるということがある。Cサイト(8配位)に空孔が生じると、こうした準位が形成されるが、 $0 < a$ とすることにより、これを抑制している。従って、これにより高い発光強度を得ながら、残光を低くすることができる。一方、 $a$ が大きくなると、この蛍光材料中に、ガーネット構造とは異なるペロブスカイト相(異相)の $GdAlO_3$ 等が形成されやすくなる。この異相は母材であるガーネット相と屈折率が異なるためペロブスカイト相で光散乱が生じ、発光波長の光に対する透過率が低くなるため、この蛍光材料の発光強度を小さくする原因となる。

20

## 【0028】

図12は、 $x = 0.1$ 、 $z = 0.0026$ 、 $u = 0.41$ について、発光強度と $300 \text{ ms}$ 残光の $a$ に対する依存性を調べた結果である。ここで、相対発光強度は、最大値(この場合は $a = 0$ の場合の発光強度)を $100\%$ としたときの発光強度である。" $w$ " $\text{ms}$ 残光は、X線照射停止から $w$ ミリ秒経過した後の発光強度を表わす(この $w$ は、例えば、 $3$ 、 $10$ 、 $30$ 又は $300$ である。)。" $w$ " $\text{ms}$ 残光の残光強度は、X線照射中の発光強度に対するX線照射停止から" $w$ " $\text{ms}$ 経過した後の発光強度の比を表わし、単位は $\text{ppm}$ (百万分率)である。 $a = 0$ の場合、発光強度は高いが、残光も高い。 $a > 0$ となると、上記の理由により、急激に残光が低くなる。一方、 $a$ の増加に伴って発光強度は徐々に低下し、 $a = 0.15$ の場合に相対発光強度は $a = 0$ の場合の $80\%$ となる。また、 $a$ が $0.15$ よりも大きくなるとペロブスカイト相が生成されるため、相対発光強度がさらに低下する。従って、相対発光強度の下限を $80\%$ とすると、残光が低く、かつ発光強度が高い蛍光材料をもたらす $a$ の上限は $0.15$ となり、 $a$ がこれよりも大きくなると残光は低いものの、相対発光強度が $80\%$ よりも小さくなる。特に高い発光強度を得ると共に低残光とするには、図12の結果から、 $a$ を $0.005 \sim 0.05$ の範囲内にすることがより好ましい。

30

40

## 【0029】

Cサイト(8配位)にLuを含む場合、Cサイト(8配位)の平均イオン半径を小さくすることができ、結果として格子定数を小さくすることができる。その結果、イオン半径の小さいAlがAサイト(6配位)で安定に存在できるようになるため、異相の析出を抑制することができる。また、Luはその原子量が大きいため、この蛍光材料の密度を高くし、X線の吸収係数を大きくすることもできる。図13は、 $a = 0.10$ 、 $z = 0.0026$ 、 $u = 0.41$ としたときの、相対発光強度の $x$ 依存性である。ここで、相対発光強度は、最大値(この場合は $x = 0.10$ の場合の発光強度)を $100\%$ としたときの発光

50

強度である。図13に示すように、 $x$ を大きくしていくと( $Gd$ を $Lu$ で置換していくと)発光強度は低下していく。 $Gd$ を $Lu$ で置換していくと、格子定数が小さくなり、禁制帯の幅が増加するため、発光波長が短波長側へシフトしていく。X線CTの光検出器には一般的にシリコンフォトダイオードが用いられるが、シリコンフォトダイオードは800~900nmまでは、長波長側で分光感度が大きい。そのため、 $Lu$ 置換量が多くなるとシリコンフォトダイオードが感度の高い波長領域での発光強度が低下していく。従って、相対発光強度の下限を80%とすると、 $x = 0.5$ としている。一方、 $x$ が0.03未満の場合(図13中のハッチング領域)では、異相となる $GdAlO_3$ の発生が認められた。従って、特に高い発光強度を得ると共に異相発生を避けるには、図13の結果から、 $x$ を0.03~0.2の範囲内にすることがより好ましい。

10

## 【0030】

$z$ は発光元素である $Ce$ の組成を決定し、図14に示すように、0.0003~0.0167の範囲で特に発光強度が大きくなる。ここで、相対発光強度は、最大値(この場合は $z = 0.003$ の場合の発光強度)を100%としたときの発光強度である。 $z$ が0.003未満の場合には、発光元素である $Ce$ 原子の数が少なすぎるために、吸収したX線のエネルギーを効率よく光エネルギーに変換することができない。0.0167よりも大きな場合は、 $Ce$ 原子間の距離が小さくなりすぎるために、エネルギーの回遊が起こり(いわゆる消光)発光強度が低下する。特に高い発光強度を得るには、図14の結果から、 $z$ を0.001~0.005の範囲内にすることがより好ましい。

20

## 【0031】

$u$ は $Al$ と $Ga$ の組成比を決定し、図15に示すように0.2~0.6の範囲で発光強度が大きくなる。ここで、相対発光強度は、最大値(この場合は $u = 0.5$ の場合の発光強度)を100%としたときの発光強度である。特に $u$ が0.4のときに発光強度が最大となる。 $u$ が0.2未満の場合には上記のペロブスカイト相が出て、発光強度が低くなる。 $u$ が0.6よりも大きな場合は発光強度が低下し、残光が大幅に増加する。特に高い相対発光強度比(95%以上)を得るには、図15の結果から、 $u$ を0.35~0.55の範囲内にすることがより好ましい。

30

## 【0032】

$Sc$ はAサイト(6配位)を占有し、発光強度を向上させ残光を低減させる添加元素である。 $Ga$ は+3価イオンである。しかし、+1価に価数変動しやすい性質を持つ。ガーネット構造中で $Ga$ が+1価になると(イオン半径は $Ga^{3+}$ よりも $Ga^{1+}$ の方が大きい)、この $Ga$ イオンは-2価にチャージしてしまい、発光強度を低下させ残光を増加させる。 $Sc^{3+}$ のイオン半径は、 $Al^{3+}$ 及び $Ga^{3+}$ のイオン半径よりも大きく、Aサイトを占有することで、 $Ga^{3+}$ の価数変化を抑制するものと考えられる。

40

## 【0033】

図16は、 $a = 0.12$ 、 $x = 0.096$ 、 $z = 0.0026$ 、 $u = 0.41$ としたときの相対発光強度および300ms残光の $s$ ( $Sc$ 組成)依存性である。ここで、相対発光強度は、 $s = 0$ を100%としたときの発光強度である。残光は $Sc$ の微量添加で大きく減少し、 $s$ が0.03以上では変化がない。一方、発光強度は $s$ が0.05のときにピークをとり、 $s$ が大きくなるに従って減少する。これより、 $s = 0.7$ としている。高い発光強度を得るとともに低残光とするには、図16のプロットとカーブから、 $s$ を0.01から0.1の範囲内にすることがより好ましい。

40

## 【0034】

残光低減元素Mとして、2価の元素である $Mg$ と $Ni$ 、4価の元素である $Ti$ が有効であり、最適な含有率は0~50mass ppmである。しかし、含有率の増加とともに発光強度も減少していくため、Mの含有率は3~15mass ppmの範囲にあることがより好ましい。

## 【0035】

図17~19は、 $M = Mg$ 、 $M = Ti$ 、および $M = Ni$ の各々について、 $a = 0.03$ 、 $x = 0.1$ 、 $z = 0.0026$ 、 $u = 0.41$ 、 $s = 0.01$ としたときの相対発光強

50

度および300ms残光のM含有率依存性である。ここで、相対発光強度は、M=0を100%としたときの発光強度である。残光はMの微量添加で減少する。一方、相対発光強度はMが大きくなるに従って急激に減少する。図17~19の結果のとおり、高い発光強度を得るには、Mは50massppm以下とし、より好ましくは15massppm以下とする。低残光とするには、Mの下限を3massppmとする。

#### 【0036】

なお、上記のガーネット構造の蛍光材料の各構成元素の組成範囲を、組成式ではなく、各元素の含有量(mass%)で表すと、好ましい範囲は、

24.3 Gd含有率(mass%) 57.6、  
 0 Lu含有率(mass%) 31.1、  
 0<RE含有率(mass%) 0.12、  
 0.02 Ce含有率(mass%) 0.7、  
 4.0 Al含有率(mass%) 12.8、  
 7.5 Ga含有率(mass%) 22.6、  
 0 Sc含有率(mass%) 2.64、  
 19.6 O含有率(mass%) 22.8、  
 0.05 Fe含有率(massppm) 1、  
 0.5 Si含有率(massppm) 10、  
 0 M含有率(massppm) 50

である。REはPr、Dy及びErのうち少なくとも1種類であり、M元素はMg、Ti、Niのうち少なくとも1種類の元素であり、各元素の総和を100mass%(100質量%)とする。

#### 【0037】

また、上記の組成において、更に好ましい範囲は、

45.9 Gd含有率(mass%) 52.8、  
 1.7 Lu含有率(mass%) 12.0、  
 0.006 RE含有率(mass%) 0.07、  
 0.06 Ce含有率(mass%) 0.24、  
 7.0 Al含有率(mass%) 10.0、  
 13.7 Ga含有率(mass%) 20.6、  
 0.05 Sc含有率(mass%) 0.5、  
 20.7 O含有率(mass%) 21.9、  
 0.05 Fe含有率(massppm) 0.4、  
 0.5 Si含有率(massppm) 5、  
 3 M含有率(massppm) 15

である。

#### 【0038】

上記の蛍光材料は、多結晶材料とすることができる。多結晶は、素原料混合粉または素原料混合粉を仮焼し粉碎した粉末を材料の融点よりも低い温度で焼結した材料である。多結晶である場合には、同じ組成の単結晶と比べると、光透過率は劣るため性能(特に発光強度)では単結晶に比べて劣るが、単結晶のように結晶の育成に長い時間を要さないので製造効率が高く、低コストで蛍光材料を得ることができるので、この蛍光材料をシンチレータとして用いた場合、工業的量产性に優れた安価な放射線検出器を得ることができる。

#### 【0039】

(第2の実施の形態)

第2の実施の形態は、上記の蛍光材料をシンチレータとして用い、このシンチレータと、このシンチレータの発光を検出する受光素子とを有する放射線検出器である。この放射線検出器は、X線CT、PET(Positron Emission Tomography)、又はPET/CTなどの医療用の観察装置又は検査装置に搭載することが好適である。

10

20

30

40

50

## 【0040】

すなわち、上記蛍光材料をシンチレータとして用いた場合、X線感度の低下や、X線漏れといった問題を解決することができ、高性能の放射線検出器を得ることができる。

## 【0041】

この放射線検出器は、図20、21に示すように、シンチレータとこの蛍光材料の発光を検知するための光検出器とを備えた構成とすることができる。図20は放射線検出器の概略構成を示す斜視図、図21は図20におけるA-A断面図である。作製した放射線検出器は、1.2mmピッチで24個配列した上記スライスしたシンチレータ2と、配列したシンチレータ2の上面と側面にチタニアとエポキシ樹脂の混合材を塗布し硬化させてなる光反射膜3と、シンチレータ2の配列に対応し大きさが1mm×30mmでピッチが1.2mmで配列されるとともにシンチレータ2と受光面が正確に一致するよう位置決めした受光部を有しシンチレータ2とエポキシ樹脂で固定した24チャンネルシリコンフォトダイオード5と、24チャンネルシリコンフォトダイオード5が電氣的に接続される配線基板4と、で構成される。

10

## 【0042】

光検出器となるシリコンフォトダイオードとしては、高感度・高速応答で、かつ波長感度域が可視光から近赤外領域にあって本発明の蛍光材料とのマッチングが良いことから、PIN型シリコンフォトダイオードを用いるのが望ましい。また、この放射線検出器に使用するシンチレータ(蛍光材料)の厚さは、0.5~10mmであることが望ましい。0.5mmよりも薄くなると発光出力の低下・漏洩X線の増加を招く一方、5mmよりも厚くなると光透過率が低下し、発光強度が低下してしまうため好ましくない。漏洩X線が少なく、また高い発光出力が得られる高感度の放射線検出器を構成する観点からはシンチレータの厚さは、1.5~3mmとすることが好ましい。

20

## 【実施例】

## 【0043】

以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明する。なお、本発明の蛍光材料および放射線検出器は下記の実施例に限定されるものではない。なお、主成分の組成分析はICP A E S (高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法、パーキンエルマー製OPTIMA-A-3300XL)により、FeとSiの分析はGDMS法(グロー放電質量分析法、V G E l e m e n t a l社製:VG9000)により行った。表2又は表3には第1の実施の形態の例である実施例1~15と、参考例1~5及び比較例1~8に示される多結晶の蛍光体材料の分析値を、表4又は表5にはこの分析値から求めた化学式を示す。なお、Mが数mass ppmよりも微量の場合、GDMS法で分析した。

30

## 【0044】

## (参考例1)

容量1リットルの樹脂製ポットに200gの素原料と直径5mmの高純度アルミナボール1300g及びエタノール200ccをいっしょに入れ、12h混合したときのアルミナボールの質量変化は0.06gであった。そこで、ボールからのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混入も考慮して、表2の参考例1の組成になるように、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.4mass ppm、Si:3mass ppm)を126.91g、CeO<sub>2</sub>を0.363g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.2mass ppm、Si:10mass ppm)を40.62g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.2mass ppm、Si:10.0mass ppm)を32.05g秤量した。Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は平均粒径2μmの素原料粉を用いた(ここで記載の平均粒径はメディアン径である)。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、それぞれ0.6μm、3μmの素原料粉を用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉については、あらかじめ真空中(~10Pa)で1400×1hの熱処理を行った後、12hボールミル粉碎を行ったものを用いた。これらの素原料を前記条件で湿式ボールミル混合を行い、その後乾燥した。この粉末に、純水を1mass%添加し、500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で一軸プレス成形し、その後、加圧力3ton/cm<sup>2</sup>で冷間静水圧プレスを行い、理論密度に対し54%の成形体を得られた。この成形体をアルミナこう鉢に入れ、フタをして、真空中1675、3hの一次焼結を行い、理論

40

50

密度に対し、99%の焼結体を得られた。この焼結体を、Ar雰囲気、1500、3h、1000atm(1.01×10<sup>5</sup>Pa)の条件で熱間静水圧プレス焼結を行った。得られた焼結体は、理論密度に対し99.9%の密度を有していた。得られた試料は、内周スライサーを用いて幅1mm、長さ30mm、厚さ2.5mmの板に機械加工後、100vol%の酸素雰囲気中で1500×2hの熱処理を行った。熱処理後、表面に光学研磨を施し、多結晶の蛍光材料のシンチレータとして作製した。このシンチレータ中のSiをGDMS法で分析した結果、4.9massppmであった。この合成されたシンチレータ中のSi含有率の分析値は、素原料粉のSi含有率と配合比率から計算で求めたSi含有率より0.5ppm程大きい。これは素原料のボールミル混合時にアルミナボールからSiが混入したためである。表2及び3において、(%)はmass%であり、(ppm)はmassppmであり、試料の単位質量が100mass%である。表4及び5において、(ppm)はmassppmであり、試料の単位質量が100mass%である。

10

20

30

40

50

#### 【0045】

上記にて得られた蛍光材料をシンチレータとして用い、図20、21に示した放射線検出器を作製した。かかる放射線検出器によれば、X線源1からのX線照射によりシンチレータ2が励起され発光し、その光は光反射膜3によって反射されてシリコンフォトダイオード側に向かい、24チャンネルのシリコンフォトダイオード5で検出することにより、蛍光材料の特性を確認することができた。なお、シリコンフォトダイオードの電流出力を電圧に変換し、前記電圧を増幅するための電気信号増幅器を配線基板4に接続することにより、発光・可視光変換・信号増幅器を構成することができた。かかる蛍光材料をシンチレータとして用いる本発明の放射線検出器は、走査時間の短縮を通じて解像度の向上に寄与するほか、安定した検出性能も発揮しうる。

#### 【0046】

(参考例2)

表2の参考例2の組成になるように、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.1massppm、Si:1massppm)を122.19g、CeO<sub>2</sub>を0.105g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.1massppm、Si:10massppm)を30.97g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.2massppm、Si:5massppm)を46.68g秤量した。Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は平均粒径2μmの素原料粉を用いた。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、それぞれ0.6μm、3μmの素原料粉を用いた。FeとSi含有率を低減するため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉については、あらかじめ真空中(~10Pa)、1375×1hの熱処理を行った後、3hボールミル粉碎を行ったものを用いた。それ以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

#### 【0047】

(参考例3)

表2の参考例3の組成になるように、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.4massppm、Si:5massppm)を115.96g、CeO<sub>2</sub>を1.337g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:4massppm、Si:8massppm)を21.95g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.2massppm、Si:10massppm)を60.69g秤量した。それ以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

#### 【0048】

(実施例1)

表2の実施例1の組成になるように、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.4massppm、Si:1massppm)を119.23g、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.4massppm、Si:2massppm)を6.91g、CeO<sub>2</sub>を0.359g、Pr<sub>6</sub>O<sub>12</sub>を0.020g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:0.2massppm、Si:10massppm)を41.04g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe:1massppm、Si:10massppm)を32.38g秤量した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉とGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉をあらかじめ真空中(~10Pa)、1375×1hの熱処理を行った後、3hボールミル粉碎を行ったものを用いた。それ以外

は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

【0049】

(実施例 2)

表 2 の実施例 2 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 3 mass ppm) を 83.88 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を 39.81 g、 $CeO_2$  を 0.689 g、 $Dy_2O_3$  を 0.020 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 30.13 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 45.41 g 秤量した。 $Al_2O_3$  粉をあらかじめ真空中 (~10 Pa)、1400 × 1 h の熱処理を行った後、12 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

10

【0050】

(実施例 3)

表 2 の実施例 3 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を 60.06 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を 66.34 g、 $CeO_2$  を 0.344 g、 $Er_2O_3$  を 0.020 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 29.19 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 43.99 g 秤量した。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

20

【0051】

(実施例 4)

表 2 の実施例 4 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.3 mass ppm) を 113.82 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.5 mass ppm) を 6.64 g、 $CeO_2$  を 1.034 g、 $Pr_6O_{11}$  を 0.056 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 4 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 26.18 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 46.18 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を 6.04 g 秤量した。 $Al_2O_3$  粉と  $Ga_2O_3$  粉をあらかじめ真空中 (~10 Pa)、1375 × 1 h の熱処理を行った後、3 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

30

【0052】

(実施例 5)

表 2 の実施例 5 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を 114.43 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を 6.66 g、 $CeO_2$  を 0.691 g、 $Dy_2O_3$  を 0.143 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 27.92 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 46.30 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を 3.79 g 秤量した。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

40

【0053】

(実施例 6)

表 2 の実施例 6 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 5 mass ppm) を 115.29 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を 6.68 g、 $CeO_2$  を 0.347 g、 $Er_2O_3$  を 0.062 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 8 mass ppm) を 30.17 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 46.48 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を 0.91 g 秤量した。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として

50



作製した。

【0054】

(実施例7)

表2の実施例7の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 3 mass ppm) を115.10 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を6.68 g、 $CeO_2$  を0.347 g、 $Pr_6O_{12}$  を0.281 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を30.16 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を46.46 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を0.91 g、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を0.003 g 秤量した。 $Al_2O_3$  粉は、あらかじめ真空中 (~10 Pa)、1400 x 1 h の熱処理を行った後、12 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

10

【0055】

(実施例8)

表2の実施例8の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 5 mass ppm) を115.08 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を6.68 g、 $CeO_2$  を0.347 g、 $Dy_2O_3$  を0.308 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 8 mass ppm) を30.15 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を46.46 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を0.91 g、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を0.027 g 秤量した。それ以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

20

【0056】

(実施例9)

表2の実施例9の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 3 mass ppm) を115.08 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を6.68 g、 $CeO_2$  を0.347 g、 $Er_2O_3$  を0.312 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を30.15 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を46.46 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を0.91 g、 $(C_4H_9O)_4Ti$  を0.003 g 秤量した。 $Al_2O_3$  粉は、あらかじめ真空中 (~10 Pa)、1400 x 1 h の熱処理を行った後、12 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

30

【0057】

(実施例10)

表2の実施例10の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 3 mass ppm) を114.86 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を6.68 g、 $CeO_2$  を0.347 g、 $Pr_6O_{12}$  を0.562 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を30.14 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を46.44 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を0.91 g、 $(C_4H_9O)_4Ti$  を0.036 g 秤量した。 $Al_2O_3$  粉は、あらかじめ真空中 (~10 Pa)、1400 x 1 h の熱処理を行った後、12 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

40

【0058】

(実施例11)

表2の実施例11の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、S

50

i : 7 m a s s p p m ) を 1 1 4 . 8 3 g、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 2 m a s s p p m ) を 6 . 6 8 g、CeO<sub>2</sub> を 0 . 3 4 7 g、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0 . 6 1 6 g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 1 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 3 0 . 1 3 g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 2 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 4 6 . 4 3 g、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 0 . 4 m a s s p p m ) を 0 . 9 1 g、Ni ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O を 0 . 0 0 3 g 秤量した。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

## 【 0 0 5 9 】

## ( 実施例 1 2 )

表 3 の実施例 1 2 の組成になるように、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 1 m a s s p p m、Si : 7 m a s s p p m ) を 1 1 4 . 8 3 g、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 2 m a s s p p m ) を 6 . 6 8 g、CeO<sub>2</sub> を 0 . 3 4 7 g、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0 . 6 2 4 g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 1 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 3 0 . 1 3 g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 2 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 4 6 . 4 3 g、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 0 . 4 m a s s p p m ) を 0 . 9 1 g、Ni ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O を 0 . 0 2 9 g 秤量した。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

10

## 【 0 0 6 0 】

## ( 実施例 1 3 )

表 3 の実施例 1 3 の組成になるように、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 1 m a s s p p m、Si : 3 m a s s p p m ) を 1 1 6 . 6 1 g、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 2 m a s s p p m ) を 4 . 3 8 g、CeO<sub>2</sub> を 0 . 3 1 0 g、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を 0 . 0 5 7 g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 1 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 2 6 . 5 6 g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 2 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 4 4 . 3 8 g、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 0 . 4 m a s s p p m ) を 7 . 6 3 g 秤量した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉とGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉をあらかじめ真空中 ( ~ 1 0 P a )、1 4 0 0 x 1 h の熱処理を行った後、1 2 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

20

## 【 0 0 6 1 】

## ( 実施例 1 4 )

表 3 の実施例 1 4 の組成になるように、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 1 m a s s p p m、Si : 3 m a s s p p m ) を 1 2 1 . 0 5 g、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 2 m a s s p p m ) を 4 . 4 1 g、CeO<sub>2</sub> を 0 . 3 2 2 g、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0 . 1 3 9 g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 1 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 3 0 . 3 7 g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 2 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 4 2 . 7 6 g、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 0 . 4 m a s s p p m ) を 0 . 8 8 g 秤量した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉とGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉をあらかじめ真空中 ( ~ 1 0 P a )、1 4 0 0 x 1 h の熱処理を行った後、1 2 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

30

## 【 0 0 6 2 】

## ( 実施例 1 5 )

表 3 の実施例 1 5 の組成になるように、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 1 m a s s p p m、Si : 3 m a s s p p m ) を 1 1 7 . 9 2 g、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 2 m a s s p p m ) を 4 . 4 2 g、CeO<sub>2</sub> を 0 . 0 3 5 g、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0 . 0 6 3 g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 1 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 3 1 . 8 0 g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 2 m a s s p p m、Si : 1 0 m a s s p p m ) を 4 4 . 7 7 g、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( Fe : 0 . 4 m a s s p p m、Si : 0 . 4 m a s s p p m ) を 0 . 9 2 g 秤量した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉とGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉をあらかじめ真空中 ( ~ 1 0 P a )、1 4 0 0 x 1 h の熱処理を行った後、1 2 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

40

50

## 【0063】

(参考例4)

表3の参考例4の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 3 mass ppm) を116.03 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を4.42 g、 $CeO_2$  を1.936 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を31.82 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を44.80 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を0.92 g 秤量した。 $Al_2O_3$  粉と $Ga_2O_3$  粉をあらかじめ真空中 (~10 Pa)、1400 x 1 hの熱処理を行った後、12 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

10

## 【0064】

(参考例5)

表3の参考例5の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 3 mass ppm) を124.46 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を4.68 g、 $CeO_2$  を0.331 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を47.37 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を22.13 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を0.98 g 秤量した。 $Al_2O_3$  粉と $Ga_2O_3$  粉をあらかじめ真空中 (~10 Pa)、1400 x 1 hの熱処理を行った後、12 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

20

## 【0065】

(比較例1)

表3の比較例1の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を118.61 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を6.88 g、 $CeO_2$  を0.357 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 4 mass ppm、Si: 21 mass ppm) を28.82 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 2 mass ppm、Si: 18 mass ppm) を44.41 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を0.87 g とした以外は参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料のシンチレータとして作製した。

30

## 【0066】

(比較例2)

表3の比較例2の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を113.33 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を6.69 g、 $CeO_2$  を2.314 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 10 mass ppm、Si: 21 mass ppm) を30.19 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 2 mass ppm、Si: 18 mass ppm) を46.51 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を0.913 g 秤量した。これらの素原料を直径5 mmの高純度アルミナボールを用いた湿式ボールミル混合後乾燥した。次に、この混合粉をB5サイズのアルミナルツボに入れ、1400 で2 h 焼成し、冷却後、原料を十分にほぐした。次に、得られた仮焼粉を前記条件で10 h 湿式ボールミル粉砕を行ない乾燥した。こうして、平均粒径約1.5  $\mu m$ の蛍光体粉末を得た。それ以降、参考例1と同様の方法で、多結晶の蛍光材料のシンチレータとして作製した。

40

## 【0067】

(比較例3)

表3の比較例3の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を108.18 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を6.30 g、 $CeO_2$  を0.327 g、 $Pr_6O_{11}$  を0.885 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 8 mass ppm、Si: 21 mass ppm) を15.2

50

0 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 2 mass ppm、Si: 18 mass ppm) を 68.18 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を 0.86 g 秤量した。それ以降、比較例 2 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料を試料として作製した。

【0068】

(比較例 4)

表 3 の比較例 4 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を 113.17 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 5 mass ppm) を 6.59 g、 $CeO_2$  を 0.342 g、 $Dy_2O_3$  を 1.014 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 8 mass ppm、Si: 21 mass ppm) を 23.22 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 2 mass ppm、Si: 18 mass ppm) を 45.85 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を 9.75 g とした以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料のシンチレータとして作製した。

10

【0069】

(比較例 5)

表 3 の比較例 5 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を 114.48 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を 6.67 g、 $CeO_2$  を 0.346 g、 $Er_2O_3$  を 1.039 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 4 mass ppm、Si: 21 mass ppm) を 30.11 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 2 mass ppm、Si: 18 mass ppm) を 46.39 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を 0.91 g 秤量した。それ以降、比較例 2 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料のシンチレータとして作製した。

20

【0070】

(比較例 6)

表 3 の比較例 6 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 5 mass ppm) を 115.34 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を 6.69 g、 $CeO_2$  を 0.347 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 8 mass ppm) を 30.17 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 46.49 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を 0.91 g、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  を 0.141 g 秤量した。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料のシンチレータとして作製した。

30

【0071】

(比較例 7)

表 3 の比較例 7 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 3 mass ppm) を 115.34 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を 6.69 g、 $CeO_2$  を 0.347 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 30.17 g、 $Ga_2O_3$  (Fe: 0.2 mass ppm、Si: 10 mass ppm) を 46.49 g、 $Sc_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 0.4 mass ppm) を 0.91 g、 $(C_4H_9O)_4Ti$  を 0.185 g 秤量した。 $Al_2O_3$  粉は、あらかじめ真空中 (~10 Pa)、1400 × 1 h の熱処理を行った後、12 h ボールミル粉砕を行ったものを用いた。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料のシンチレータとして作製した。

40

【0072】

(比較例 8)

表 3 の比較例 8 の組成になるように、 $Gd_2O_3$  (Fe: 0.1 mass ppm、Si: 7 mass ppm) を 115.34 g、 $Lu_2O_3$  (Fe: 0.4 mass ppm、Si: 2 mass ppm) を 6.69 g、 $CeO_2$  を 0.347 g、 $Al_2O_3$  (Fe: 1

50

mass ppm、Si : 10 mass ppm) を 30.17 g、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe : 0.2 mass ppm、Si : 10 mass ppm) を 46.49 g、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe : 0.4 mass ppm、Si : 0.4 mass ppm) を 0.91 g、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O を 0.158 g 秤量した。それ以外は参考例 1 と同様の方法で、多結晶の蛍光材料のシンチレータとして作製した。

【0073】

上記の実施例 1 ~ 15 の試料、参考例 1 ~ 5 の試料、比較例 1 ~ 8 の試料について、X 線照射による発光強度と 3 ms 経過後の残光を測定した。この測定は、各試料について、参考例 1 に示すものと同様の放射線検出器を作製し、X 線源としてタングステンターゲットの X 線管を用い、管電圧 120 kV、管電流 5 mA の条件で X 線を前記放射線検出器のシンチレータに照射して評価した。X 線照射による相対発光強度及び X 線照射停止後 3 ms 経過後の残光を表 6 ~ 7 に示す。相対発光強度は、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Pr、Ce、F シンチレータの発光強度を 100% としたときの発光強度である。表 2 ~ 5 中で、原料に含有させていない為にゼロである元素は、数値の代わりに“-”の記号で表した。

10

【0074】

実施例 1 ~ 12、参考例 1 ~ 3 では、発光強度は 80% 以上、3 ms 経過後の残光は 800 ppm 以下となった。一方、比較例 4 と 5 では、発光強度は 80% 以上となったが、3 ms 経過後の残光は 800 ppm よりもかなり大きくなった。また、比較例 1 ~ 3 と比較例 6 ~ 8 では、発光強度は 80% を大幅に下回った。

【0075】

20

【表 2】

	Gd (%)	Lu (%)	RE 種類	RE (%)	Ce (%)	Al (%)	Ga (%)	Sc (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)	M 種類	M (ppm)
参考例1	55.1	-	-	-	0.148	10.8	11.9	-	0.35	4.9	-	-
参考例2	53.0	-	-	-	0.043	8.21	17.4	-	0.12	2.2	-	-
参考例3	50.3	-	-	-	0.545	5.83	22.6	-	0.96	7.3	-	-
実施例1	51.7	3.04	Pr	0.010	0.146	10.9	12.1	-	0.48	1.2	-	-
実施例2	36.4	17.5	Dy	0.011	0.280	8.00	16.9	-	0.63	4.8	-	-
実施例3	26.1	29.2	Er	0.011	0.140	7.74	16.4	-	0.23	8.8	-	-
実施例4	49.4	2.92	Pr	0.029	0.421	6.94	17.2	1.97	0.95	0.5	-	-
実施例5	49.7	2.93	Dy	0.079	0.281	7.41	17.2	1.23	0.31	9.2	-	-
実施例6	50.0	2.94	Er	0.035	0.141	8.00	17.3	0.297	0.11	7.3	-	-
実施例7	50.0	2.94	Pr	0.148	0.141	8.00	17.3	0.297	0.28	4.5	Mg	1.5
実施例8	50.0	2.94	Dy	0.171	0.141	8.00	17.3	0.297	0.28	7.1	Mg	13
実施例9	50.0	2.94	Er	0.173	0.141	8.00	17.3	0.297	0.28	5.0	Ti	2.3
実施例10	50.0	2.94	Pr	0.296	0.141	8.00	17.3	0.297	0.28	4.3	Ti	25
実施例11	50.0	2.94	Dy	0.341	0.141	8.00	17.3	0.297	0.28	8.1	Ni	2.7

【0076】

10

20

30

【 表 3 】

	Gd (%)	Lu (%)	RE 種類	RE (%)	Ce (%)	Al (%)	Ga (%)	Sc (%)	Fe (ppm)	Si (ppm)	M 種類	M (ppm)
実施例12	50.0	2.94	Er	0.346	0.141	8.00	17.3	0.297	0.28	9.8	Ni	29
実施例13	50.6	1.93	Pr	0.030	0.126	7.05	16.5	2.488	0.28	4.5	—	—
実施例14	52.6	1.94	Dy	0.077	0.131	8.06	15.9	0.288	0.28	4.5	—	—
実施例15	51.2	1.94	Er	0.035	0.014	8.43	16.7	0.301	0.28	4.5	—	—
参考例4	50.4	1.95	—	—	0.789	8.44	16.7	0.301	0.28	4.5	—	—
参考例5	54.0	2.06	—	—	0.135	12.55	8.2	0.318	0.28	4.5	—	—
比較例1	51.5	3.02	—	—	0.145	7.64	16.5	0.284	1.41	12.6	—	—
比較例2	49.2	2.94	—	—	0.943	8.01	17.3	0.298	2.83	16.1	—	—
比較例3	47.3	2.78	Pr	0.458	0.133	4.04	25.4	0.281	2.01	20.5	—	—
比較例4	49.5	2.91	Dy	0.559	0.140	6.17	17.1	3.18	2.22	14.4	—	—
比較例5	50.0	2.94	Er	0.576	0.141	8.00	17.1	0.297	1.54	23.7	—	—
比較例6	50.0	2.94	—	—	0.141	8.00	17.1	0.297	0.28	7.3	Mg	67
比較例7	50.0	2.94	—	—	0.141	8.00	17.1	0.297	0.28	5.8	Ti	130
比較例8	50.0	2.94	—	—	0.141	8.00	17.1	0.297	0.28	9.7	Ni	160

【 0 0 7 7 】

10

20

30

【表 4】

	$(\text{Gd}_{1-x-y-z}\text{Lu}_x\text{RE}_y\text{Ce}_z)_{3+a}(\text{Al}_{1-u-s}\text{Ga}_u\text{Sc}_s)_{5-a}\text{O}_{12}$										
	a	x	RE 種類	y	z	u	s	Fe (ppm)	Si (ppm)	M 種類	M (ppm)
参考例1	0.05	—	—	—	0.003	0.30	—	0.35	4.9	—	—
参考例2	0.03	—	—	—	0.0009	0.45	—	0.12	2.2	—	—
参考例3	0	—	—	—	0.012	0.60	—	0.96	7.3	—	—
実施例1	0.01	0.05	Pr	0.0001	0.003	0.30	—	0.48	1.2	—	—
実施例2	0.06	0.3	Dy	0.0001	0.006	0.45	—	0.63	4.8	—	—
実施例3	0.12	0.5	Er	0.0001	0.003	0.45	—	0.23	8.8	—	—
実施例4	0.03	0.05	Pr	0.0003	0.009	0.45	0.08	0.95	0.5	—	—
実施例5	0.03	0.05	Dy	0.0007	0.006	0.45	0.05	0.31	9.2	—	—
実施例6	0.03	0.05	Er	0.0003	0.003	0.45	0.012	0.11	7.3	—	—
実施例7	0.03	0.05	Pr	0.0015	0.003	0.45	0.012	0.28	4.5	Mg	1.5
実施例8	0.03	0.05	Dy	0.0015	0.003	0.45	0.012	0.28	7.1	Mg	13
実施例9	0.03	0.05	Er	0.0015	0.003	0.45	0.012	0.28	5.0	Ti	2.3
実施例10	0.03	0.05	Pr	0.003	0.003	0.45	0.012	0.28	4.3	Ti	25
実施例11	0.03	0.05	Dy	0.003	0.003	0.45	0.012	0.28	8.1	Ni	2.7

10

20

【 0 0 7 8 】

【表 5】

	$(\text{Gd}_{1-x-y-z}\text{Lu}_x\text{RE}_y\text{Ce}_z)_{3+a}(\text{Al}_{1-u-s}\text{Ga}_u\text{Sc}_s)_{5-a}\text{O}_{12}$										
	a	x	RE 種類	y	z	u	s	Fe (ppm)	Si (ppm)	M 種類	M (ppm)
実施例12	0.03	0.05	Er	0.003	0.003	0.45	0.012	0.28	9.8	Ni	29
実施例13	0.01	0.033	Pr	0.0003	0.0027	0.428	0.1	0.28	4.5	—	—
実施例14	0.15	0.032	Dy	0.0007	0.0027	0.428	0.012	0.28	4.5	—	—
実施例15	0.01	0.033	Er	0.0003	0.0003	0.428	0.012	0.28	4.5	—	—
参考例4	0.01	0.033	—	—	0.0167	0.428	0.012	0.28	4.5	—	—
参考例5	0.01	0.033	—	—	0.0027	0.2	0.012	0.28	4.5	—	—
比較例1	0.17	0.05	—	—	0.003	0.45	0.012	1.41	12.6	—	—
比較例2	0.03	0.05	—	—	0.02	0.45	0.012	2.83	16.1	—	—
比較例3	0.03	0.05	Pr	0.005	0.003	0.7	0.012	2.01	20.5	—	—
比較例4	0.03	0.05	Dy	0.005	0.003	0.45	0.13	2.22	14.4	—	—
比較例5	0.03	0.05	Er	0.005	0.003	0.45	0.012	1.54	23.7	—	—
比較例6	0.03	0.05	—	—	0.003	0.45	0.012	0.28	7.3	Mg	67
比較例7	0.03	0.05	—	—	0.003	0.45	0.012	0.28	5.8	Ti	130
比較例8	0.03	0.05	—	—	0.003	0.45	0.012	0.28	9.7	Ni	160

30

40

【 0 0 7 9 】



【表 6】

	相对発光 強度 (%)	3 m s 後 残光 (ppm)
参考例1	87	455
参考例2	95	788
参考例3	80	634
実施例1	86	143
実施例2	90	632
実施例3	86	739
実施例4	105	62
実施例5	102	743
実施例6	105	630
実施例7	110	485
実施例8	95	601
実施例9	107	501
実施例10	83	419
実施例11	103	749

【 0 0 8 0 】

10

20

30

【表 7】

	相対発光 強度 (%)	3 m s 後 残光 (ppm)
実施例12	84	728
実施例13	93	74
実施例14	85	79
実施例15	85	751
参考例4	82	62
参考例5	80	88
比較例1	75	992
比較例2	79	1229
比較例3	56	2288
比較例4	92	1063
比較例5	97	1519
比較例6	66	822
比較例7	64	676
比較例8	64	1022

10

20

30

40

50

## 【0081】

また、上記の実施例13に関連して、 $Al_2O_3$ 粉に対する熱処理条件とその後のボールミル粉砕条件を実施例13から変えた実施例16~19も作成した。実施例16においては、熱処理温度を実施例13より低い1330、保持時間1h、粉砕時間を実施例13より短い3hとし、実施例17においては、熱処理温度を1400、保持時間1h、粉砕時間を実施例13より短い3hとした。実施例18においては、熱処理温度を実施例13より低い1300、保持時間1h、粉砕時間を実施例13より長い30hとし、実施例19においては、熱処理温度を1400、保持時間1h、粉砕時間を実施例13より長い30hとした。これらにおいて、上記の条件以外は実施例13と同様とした。この結果、実施例16、17においては、実施例13と同等の相対発光強度と3ms後残光が得られた。実施例18、19においては、相対発光強度は実施例13と同等であり、3ms後残光は実施例13、実施例16及び実施例17よりは増加したものの、750ppmに抑えられた。この結果は、素原料となる $Al_2O_3$ 粉のSi含有量を反映している。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0082】

本発明は、X線等の放射線を吸収し発光する蛍光材料、それを用いたシンチレータ並びに放射線検出器に利用することができる。

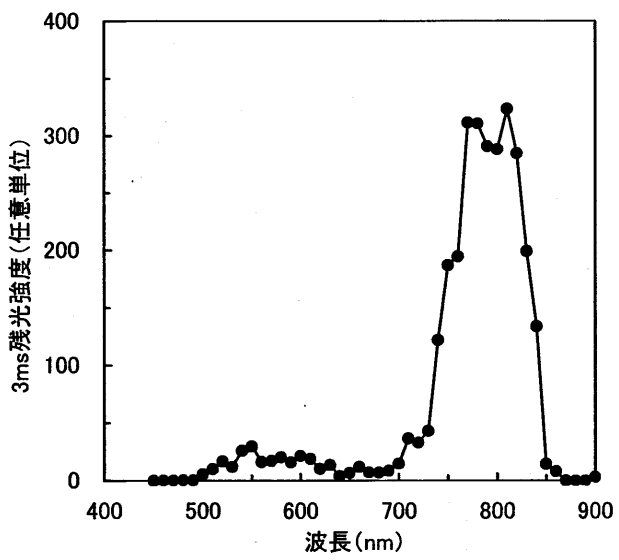
## 【符号の説明】

## 【0083】

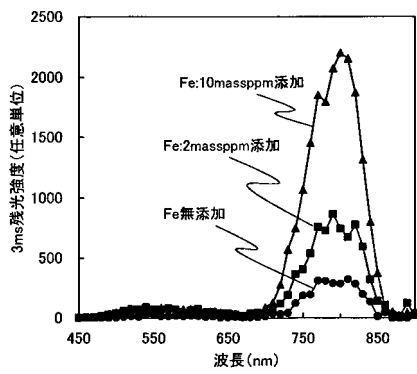
- 1 X線源
- 2 シンチレータ
- 3 光反射膜

- 4 配線基板
- 5 シリコンフォトダイオード

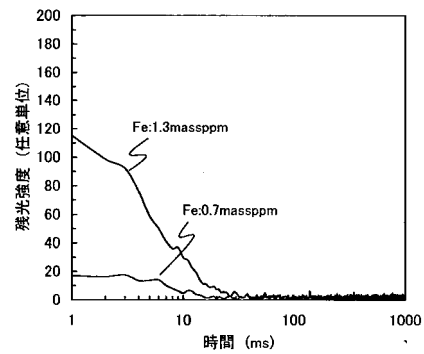
【 図 3 】



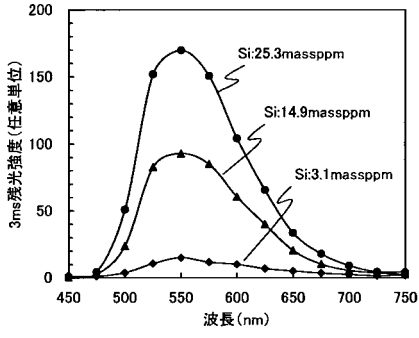
【 図 4 】



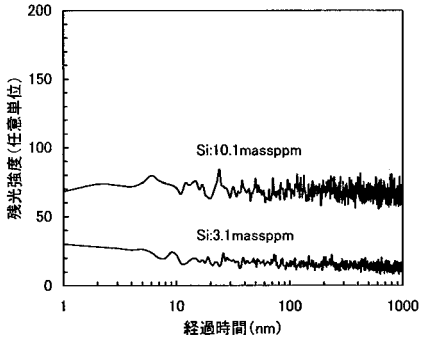
【 図 5 】



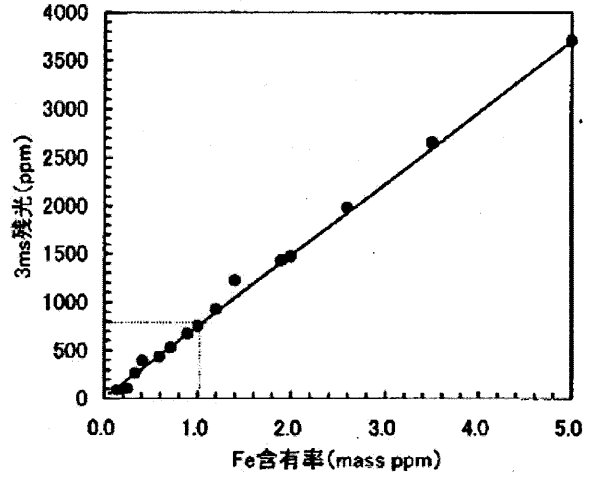
【 図 6 】



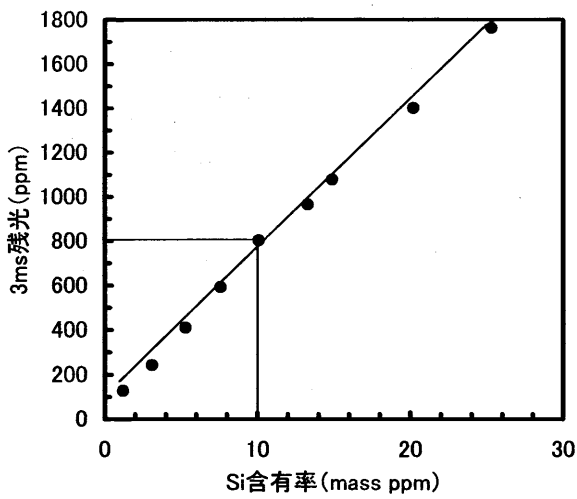
【 図 7 】



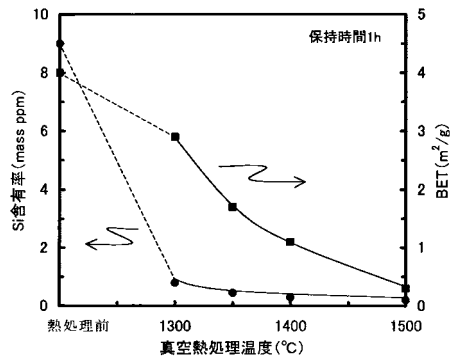
【 図 8 】



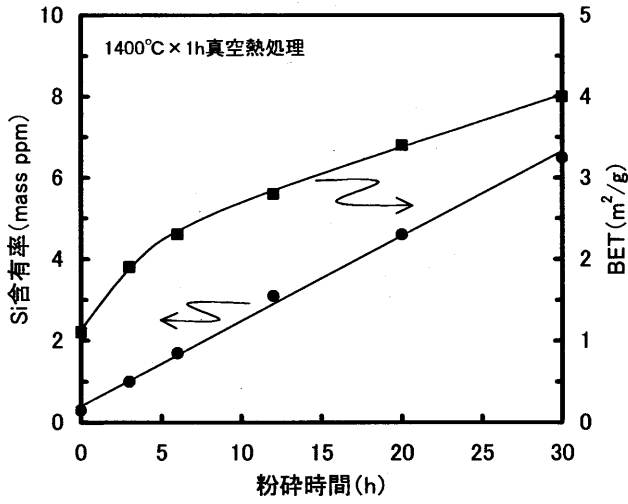
【 図 9 】



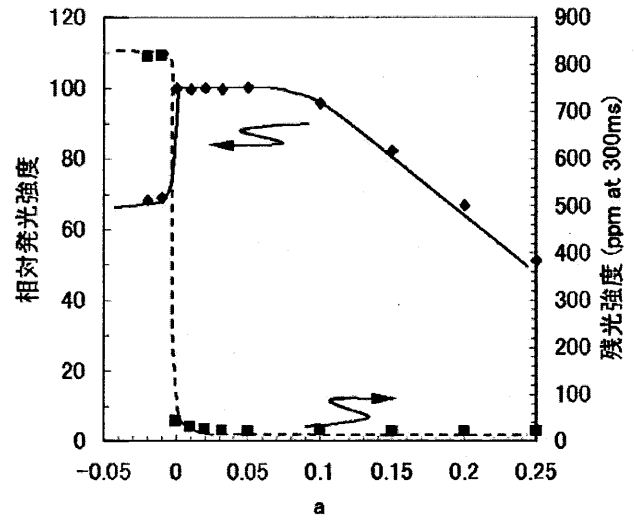
【 図 10 】



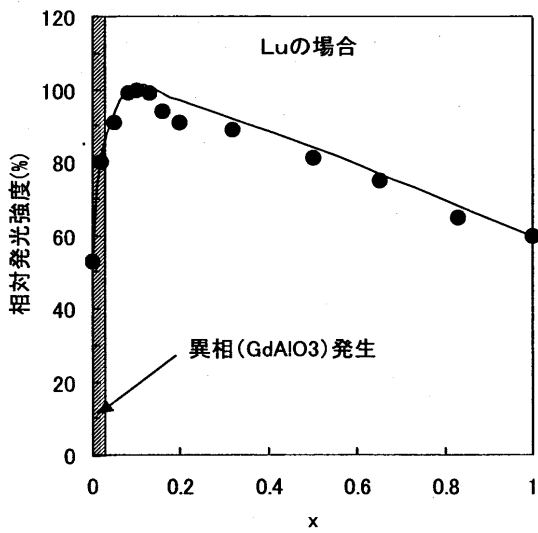
【 図 1 1 】



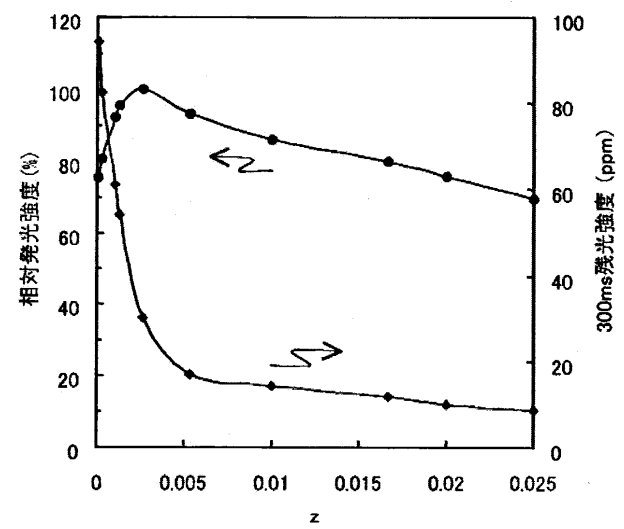
【 図 1 2 】



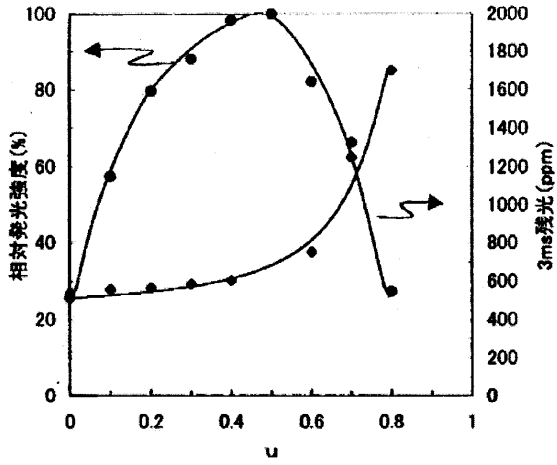
【 図 1 3 】



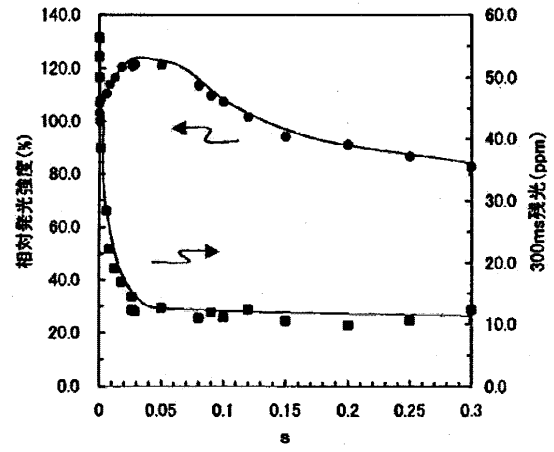
【 図 1 4 】



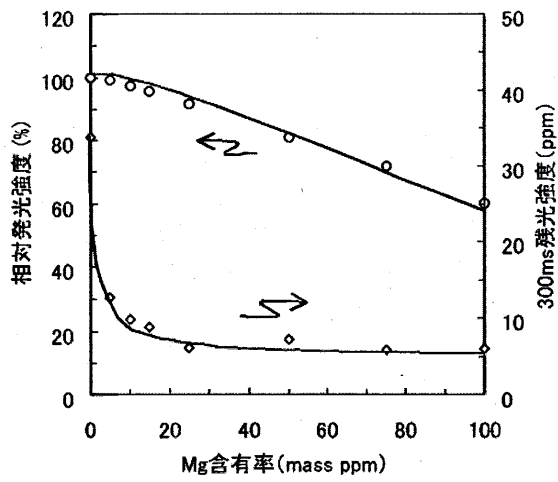
【 図 1 5 】



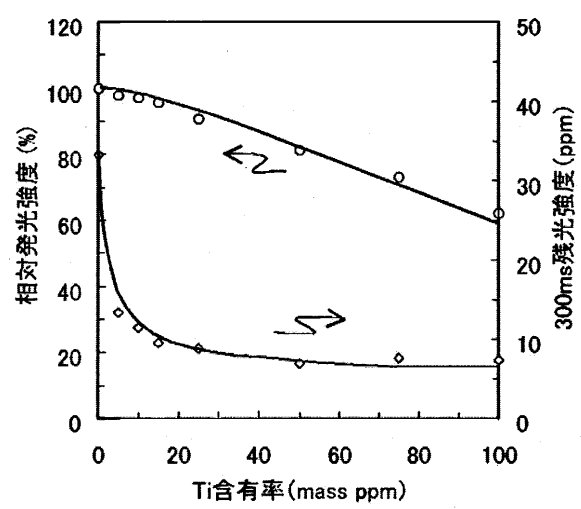
【 図 1 6 】



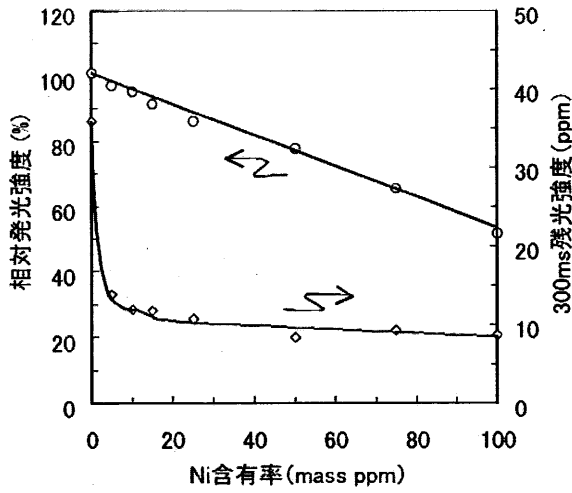
【 図 1 7 】



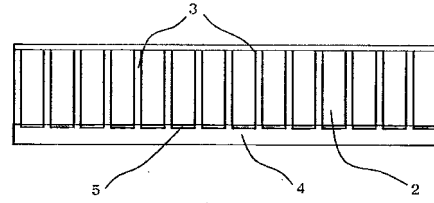
【 図 1 8 】



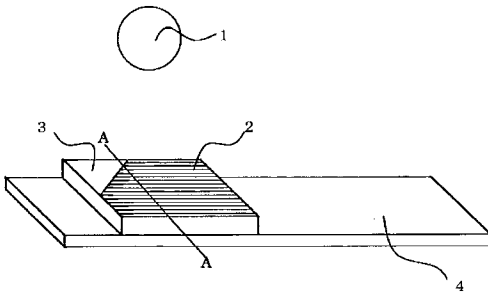
【 図 1 9 】



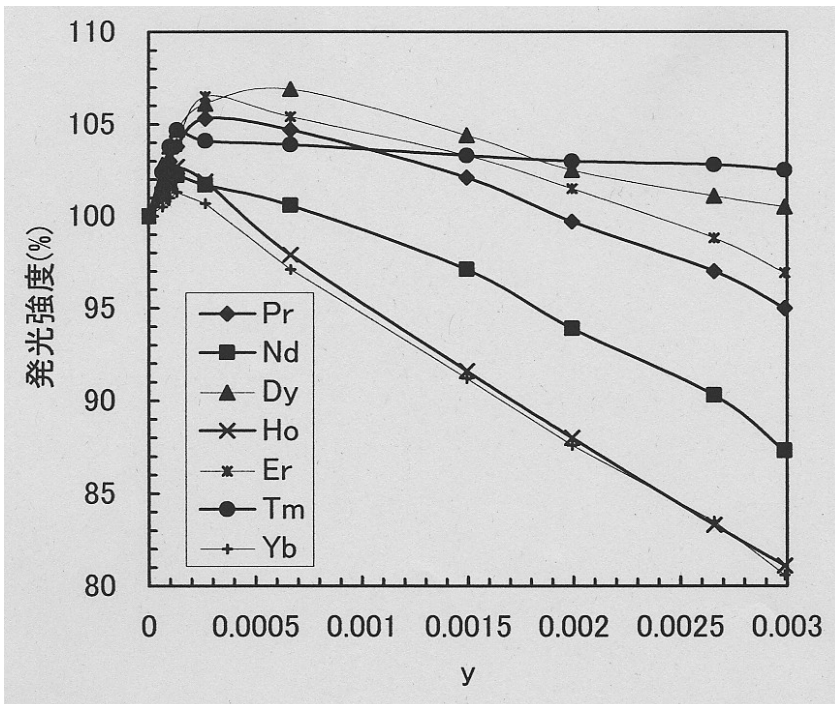
【 図 2 1 】



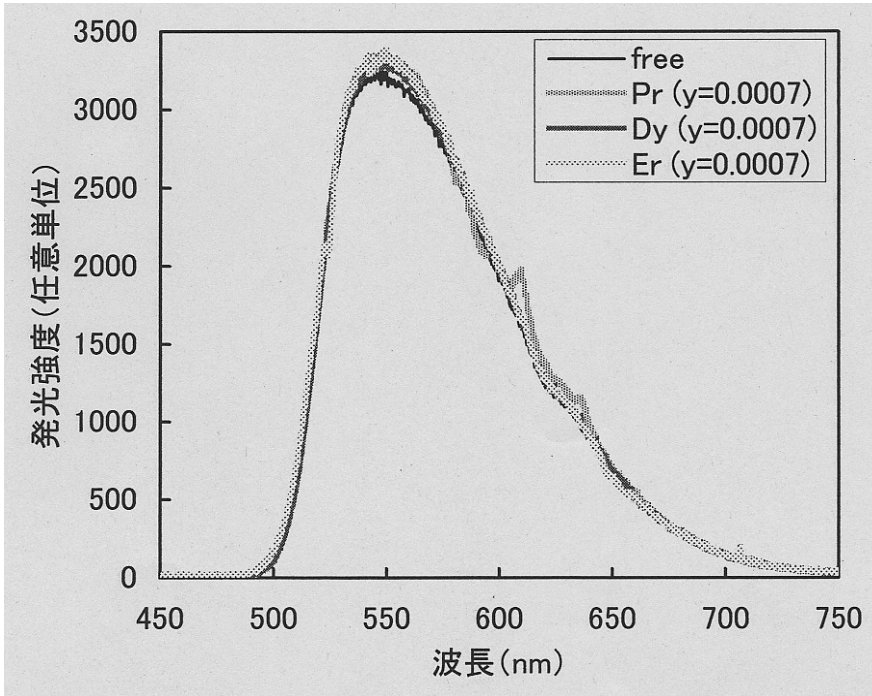
【 図 2 0 】



【 図 1 】



【 図 2 】





---

フロントページの続き

【要約の続き】

0.05 Fe含有率 1.0、  
0.5 Si含有率 10、  
0 M含有率 50

である。

【選択図】 図1