

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) **公開特許公報** ( A )

(11)特許出願公開番号

**特開2003 - 300795**

( P 2 0 0 3 - 3 0 0 7 9 5 A )

(43)公開日 平成15年10月21日(2003.10.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
C30B 29/34		C30B 29/34	Z 2G088
C09K 11/00		C09K 11/00	E 4G077
11/79	CPR	11/79 CPR	4H001
G01T 1/161		G01T 1/161	C
1/202		1/202	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2003 - 27893( P 2003 - 27893)  
(22)出願日 平成15年 2 月 5 日(2003.2.5)  
(31)優先権主張番号 特願2002 - 28698(P2002 - 28698)  
(32)優先日 平成14年 2 月 5 日(2002.2.5)  
(33)優先権主張国 日本 ( J P )

(71)出願人 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  
(71)出願人 301032942  
独立行政法人放射線医学総合研究所  
千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目 9 番 1 号  
(72)発明者 住谷 圭二  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内  
(74)代理人 100059959  
弁理士 中村 稔 (外 8 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 G S O 単結晶及び P E T 用シンチレータ

(57)【要約】

【課題】 蛍光減衰時間が速く、出力比が小さく、着色がなく透明性の高い G S O 単結晶及び該単結晶からなる P E T 用シンチレータを提供すること。

【解決手段】 M g、T a 及び Z r の 1 種以上を含有する C e 賦活 G S O 単結晶及び該単結晶からなる P E T 用シンチレータ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Mg、Ta 及び Zr の 1 種以上を含有する Ce 賦活 GSO 単結晶。

【請求項 2】  $Gd_{(2-x)}Ce_xMe_ySiO_5$  (x は 0.003 ~ 0.05、y は 0.00005 ~ 0.005 であり、Me は Mg、Ta 及び Zr からなる群から選ばれる元素、またはこれらの混合物である) 単結晶である請求項 1 記載の GSO 単結晶。

【請求項 3】  $Gd_{(2-x)}Ce_xMg_ySiO_5$  (x は 0.003 ~ 0.05、y は 0.00005 ~ 0.005 である) 単結晶である請求項 1 記載の GSO 単結晶。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の Ce 賦活 GSO 単結晶からなる PET 用シンチレータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、GSO 単結晶及び GSO 単結晶からなる PET 用シンチレータに関する。

## 【0002】

【従来の技術】陽電子放出核種断層撮像装置(Positron Emission computed Tomography、以下 PET)では、どのような特性あるいは仕様のシンチレータを採用するかが装置全体の性能を向上させる上で最も重要な要因の一つとなる。米国を中心に PET 診断の保険適用が進みビジネス拡大が進む中、高性能な PET 装置を得るために、優れたシンチレータ材料の探索、実用化のための育成技術開発等が精力的に進められている。

【0003】GSO シンチレータは蛍光出力、蛍光減衰時間、エネルギー分解能などの特性に優れ、また材料の化学的安定性にも優れているため PET 用シンチレータとして採用されている。図 1、図 2 に Ce 濃度の異なる 2 種類の GSO シンチレータのエネルギースペクトル( $^{137}Cs$ ) 及び蛍光減衰曲線を示す。図から、Ce 濃度 0.5 mol% の GSO の方が Ce 濃度 1.5 mol% の GSO に比べて蛍光出力、エネルギー分解能に優れることがわかる。一方蛍光減衰時間は、Ce 濃度 1.5 mol% の GSO の方が短く(早く)優れる。したがって、Ce 濃度による蛍光出力と蛍光減衰時間の優劣は逆の関係にあることがわかる。

【0004】従来の GSO 単結晶シンチレータには以下のような問題が指摘されている。

(1) 発光の Slow 成分の存在

GSO シンチレータの蛍光減衰曲線は 2 成分系からなり、減衰の速い成分(Fast 成分)は 30 ~ 60 ns、遅い成分(Slow 成分)は 400 ~ 600 ns である。遅い成分の出力比は 20% 程度のため、PET 利用で大きな問題とはなっていないが、計数率特性を向上させる上で好ましくなく、低減が望まれる。

【0005】(2) Ce 濃度増加による着色

1.0 mol% 以上の Ce 濃度の GSO では、僅かであるが淡黄色の着色が見られる。着色は蛍光出力、エネ

ルギー分解能を劣化させることから、好ましくない。図 3 に Ce 濃度の異なる 2 種類の GSO の透過率を示す。Ce 濃度 1.5 mol% の透過率の方が、Ce 濃度 0.5 mol% に比べて低いことがわかる。着色は、発光に寄与しない 4 価の Ce が原因と考えられる。GSO には、Ce 濃度を上げることで蛍光減衰時間を短くできる特長があるが、その結果蛍光出力が劣化する問題がある。蛍光減衰時間と蛍光出力の両立を図る方法としては、4 価の Ce を減らすことができる不純物の探索が有効と考えられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、蛍光減衰時間が速く、Slow 成分の出力比が小さく、着色がなく透明性の高い GSO 単結晶及び該単結晶からなるシンチレータ、特に PET 用シンチレータを提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するために種々検討を行い、GSO : Ce 結晶(Ce を含有する GSO 単結晶、すなわち Ce 賦活 GSO 単結晶)に少量の不純物(ドーパント)を添加した単結晶が、上記課題を解決し得る事を見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、Mg、Ta 及び Zr の 1 種以上を含有する Ce 賦活 GSO 単結晶を提供するものである。本発明の Ce 賦活 GSO 単結晶は、好ましくは  $Gd_{(2-x)}Ce_xMe_ySiO_5$  (x は 0.003 ~ 0.05、y は 0.00005 ~ 0.005 であり、Me は Mg、Ta 及び Zr からなる群から選ばれる元素、またはこれらの混合物、例えば、 $Mg_zZr_{1-z}$  (z は 0 以上 1 以下の数である)等)単結晶であり、さらに好ましくは  $Gd_{(2-x)}Ce_xMg_ySiO_5$  (x は 0.003 ~ 0.05、y は 0.00005 ~ 0.005)単結晶である。本発明はまた、上記 Ce 賦活 GSO 単結晶からなる PET 用シンチレータを提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の Mg、Ta 及び Zr の 1 種以上を含有する Ce 賦活 GSO 単結晶は、酸化ガドリニウム( $Gd_2O_3$ )、酸化シリコン( $SiO_2$ )及び酸化セリウム( $CeO_2$ )と、酸化マグネシウム(MgO)、五酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )、二酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属酸化物とを、原子比で  $Gd = 1.95 \sim 2.0$ 、 $Si = 1.0$ 、 $Ce = 0.003 \sim 0.05$ 、 $Mg$ 、 $Ta$ 、 $Zr$  またはこれらの混合物 =  $0.00005 \sim 0.005$  となる割合で含有する溶融物から、例えば、チョクラルスキー法等により種結晶を用いて結晶を成長させる方法により製造することができる。

【0009】結晶成長の際の雰囲気は、不活性ガス(例えば、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等)中に、酸

素が容積規準で0.5%~2.5%含まれるガスを使用することが好ましい。上記結晶を溶融させる坩堝等の容器の材質は、特に限定はないが、2000以上の融点を有するものが好ましく、イリジウムが最も好適である。結晶成長の際の結晶材料の溶融温度は、好ましくは1900~2000、さらに好ましくは1940~1960である。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例により、具体的に説明する。原料として酸化ガドリニウム(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、純度99.99質量%)、二酸化珪素(SiO<sub>2</sub>、純度99.99質量%)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>、純度99.99質量%)、ドーパントとして酸化マグネシウム(MgO、純度99.99質量%)、五酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、純度99.99質量%)、二酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>、純度99.99質量%)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。単結晶から10×10×10mm<sup>3</sup>の試料を採取して、波長460nmでの透過率を測定した。また、シンチレータのエネルギースペクトル(<sup>137</sup>Cs)及びデジタルオシロにより発光減衰曲線を測定し、蛍光減衰時間、減衰成分の出力比(Fast成分/Slow成分)、及び蛍光出力(相対比)をまとめて表1に示した。ただし、それぞれの実施例の結果は単結晶インゴットの上部と下部について測定し、その平均値を示した。なお、本実施例は好適な一例を示すものであり、本発明を限定するものではない。

【0011】(実施例1) Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, Mg単結晶シンチレータ

Mgを添加した単結晶を試作した。酸化ガドリニウム(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)、酸化マグネシウム(MgO)を、原子比でGd=1.995、Si=1.0、Ce=0.005、Mg=0.002となる割合で含有する溶融物から、チョクラルスキー法により、種結晶を用いて、1950、引き上げ速度2mm/hr、種結晶の回転速度30rpmで結晶を成長させた。寸法は約25mm×60mmで、無色透明な結晶であった。結晶中のCeの濃度は約1.5mol%、Mgの濃度は0.0006~

0.00015mol%であった。濃度測定は、誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma、以下ICP)質量分析法を用いた。表1に得られた単結晶のシンチレータ特性を、同様の条件で育成したMgを含有しないGSO単結晶と比較して示す。

【0012】(実施例2) Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, Ta単結晶シンチレータ

Taを添加した単結晶を試作した。酸化ガドリニウム(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)、五酸化タンタル(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を、原子比でGd=1.995、Si=1.0、Ce=0.005、Ta=0.002となる割合で含有する溶融物から、チョクラルスキー法により、種結晶を用いて、1950、引き上げ速度2mm/hr、種結晶の回転速度30rpmで結晶を成長させた。寸法は約25mm×60mmで、無色透明な結晶であった。結晶中のCeの濃度は約1.5mol%、Taの濃度は0.0006~0.00015mol%であった。濃度測定は、ICP質量分析法を用いた。表1に得られた単結晶のシンチレータ特性を、同様の条件で育成したTaを含有しないGSO単結晶と比較して示す。

【0013】(実施例3) Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, Zr単結晶シンチレータ

Zrを添加した単結晶を試作した。酸化ガドリニウム(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)、二酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)を、原子比でGd=1.995、Si=1.0、Ce=0.005、Zr=0.002となる割合で含有する溶融物から、チョクラルスキー法により、種結晶を用いて、1950、引き上げ速度2mm/hr、種結晶の回転速度30rpmで結晶を成長させた。寸法は約25mm×60mmで、無色透明な結晶であった。結晶中のCeの濃度は約1.5mol%、Zrの濃度は0.0006~0.00015mol%であった。濃度測定は、ICP質量分析法を用いた。表1に得られた単結晶のシンチレータ特性を、同様の条件で育成したZrを含有しないGSO単結晶と比較して示す。

【0014】

【表1】

		蛍光減衰時間 (ns)		出力比 (%)		蛍光出力 (相対比)	透過率(%) at 460nm
		Fast	Slow	Fast	Slow		
	GSO:Ce	60	620	81	19	100	82
実施例1	GSO:Ce, Mg	55	450	90	10	96	81
実施例2	GSO:Ce, Ta	56	460	87	13	104	81
実施例3	GSO:Ce, Zr	55	450	88	12	112	82

【0015】表1に示した通り、不純物としてMg、Ta、Zrをドーブすると、Ce濃度が1.5mol%程度であっても着色せず、透過率も低くならない。それに加え、Slow成分の出力比は約半分に低減され、蛍光減衰時間がGSO:Ceと比べて1/3程度速くなって

いる。

【0016】

【発明の効果】本発明のGSO単結晶は、蛍光減衰時間が速く、出力比が小さく、着色がなく透明性が高いため、PET用シンチレータとして好適である。

【図面の簡単な説明】

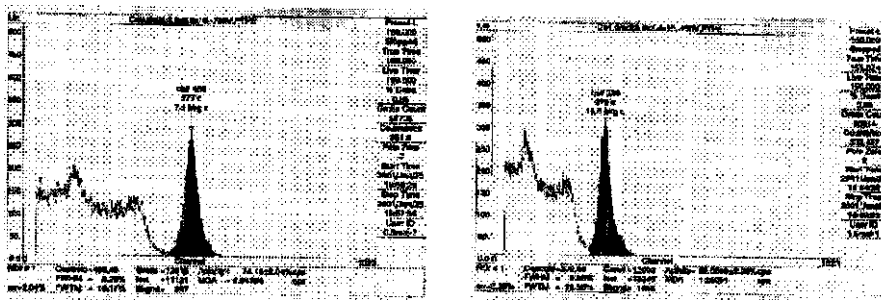
【図1】GSOのエネルギースペクトルを示すグラフである。(1) GSO:Ce濃度0.5mol% (蛍光出力:486ch、分解能:8.26%)、(2) GSO:Ce濃度1.5mol% (蛍光出力:329ch、分解能:9.96%)

【図2】GSOの発光減衰曲線を示すグラフである。

(蛍光減衰時間:Ce濃度0.5mol%、1.5mol%それぞれ60ns、35ns)

【図3】Ce濃度の異なる2種類のGSO単結晶の透過率(200mm)を示すグラフである。

【図1】



(1) GSO:Ce濃度0.5mol% (蛍光出力:486ch、分解能:8.26%)  
 (2) GSO:Ce濃度1.5mol% (蛍光出力:329ch、分解能:9.96%)

図1 GSOのエネルギースペクトル

【図2】

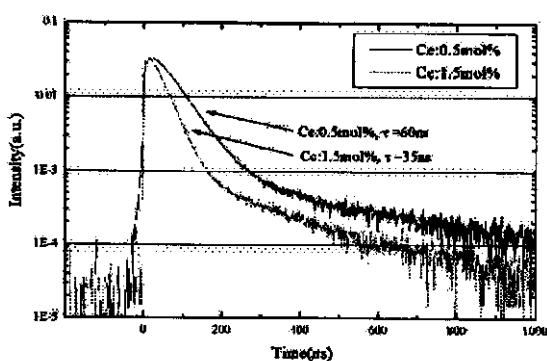


図2 GSOの発光減衰曲線

(蛍光減衰時間:Ce濃度0.5mol%、1.5mol%それぞれ60ns、35ns)

【 図 3 】

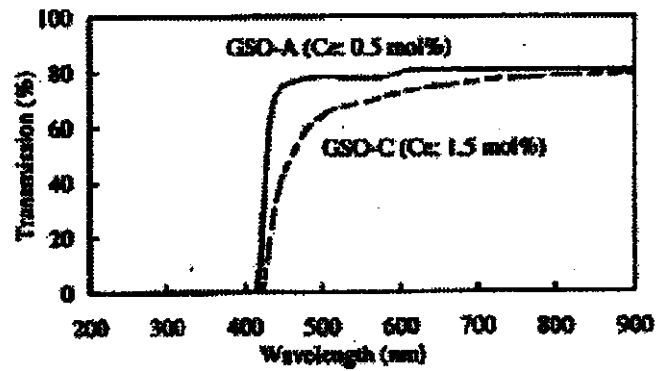


図 3 Ce 濃度の異なる 2 種類の GSO 単結晶の透過率 (200mm)

フロントページの続き

(72)発明者 石橋 浩之

茨城県ひたちなか市足崎字西原1380 - 1  
日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 村山 秀雄

千葉県千葉市稲毛区穴川4丁目9番1号  
独立行政法人放射線医学総合研究所内

(72)発明者 清水 成宜

千葉県千葉市稲毛区穴川4丁目9番1号  
独立行政法人放射線医学総合研究所内

(72)発明者 小林 正明

茨城県つくば市大穂1 - 1 文部科学省高  
エネルギー加速器研究機構内

(72)発明者 石井 満

東京都東大和市南街3 - 27 - 7

Fターム(参考) 2G088 EE02 FF07 GG10 LL15 LL18

4G077 AA02 BD15 CF10 EA02 EB01

EH08 EH09 HA01 HA20

4H001 CA02 CA04 CA08 XA08 XA12

XA14 XA40 XA64 XA73 YA12

YA40 YA58 YA73