

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/085442

発行日 平成20年8月7日(2008.8.7)

(43) 国際公開日 平成18年8月17日(2006.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/00 (2006.01)	C09K 11/00 E	2G088
C09K 11/61 (2006.01)	C09K 11/61 C P F	4H001
G01T 1/20 (2006.01)	G01T 1/20 B	
G01T 1/202 (2006.01)	G01T 1/202	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 15 頁)

出願番号 特願2007-502562 (P2007-502562)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/301299	
(22) 国際出願日 平成18年1月27日(2006.1.27)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-36068 (P2005-36068)	(74) 代理人 100110249 弁理士 下田 昭
(32) 優先日 平成17年2月14日(2005.2.14)	(74) 代理人 100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 越水 正典 宮城県仙台市宮城野区東仙台2-2-37 -211
	(72) 発明者 澁谷 憲悟 千葉県船橋市宮本1-28-3
	(72) 発明者 斎藤 晴雄 東京都品川区東品川2-5-6-905
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高計数率シンチレーター

(57) 【要約】

【課題】 BaF_2 の高速性と高い検出効率を保ったまま、高計数率に対応するシンチレーターを提供し、それを用いた高い時間分解能を持つ放射線検出装置を提供する。

【解決手段】 BaF_2 に一定量の希土類元素 (Eu) をドーブし、 BaF_2 発光の高速成分 (0.6 ~ 0.8 ナノ秒) を残しつつ長寿命成分 (600 ~ 620 ns) を減少させた。本発明は、 BaF_2 に希土類元素 (Eu) をドーブしたシンチレーターであって、ドーブ量が 0.02 ~ 1.0 mol % である放射線検出用の高計数率シンチレーターである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

BaF₂に希土類元素をドーブしたシンチレーターであって、該希土類元素のドーブ量が0.02～1.0mol%である放射線検出用の高計数率シンチレーター。

【請求項2】

前記希土類元素がEuである請求項1に記載のシンチレーター。

【請求項3】

発光の時間スペクトルにおいて、100ns以上の長寿命成分の相対強度が、BaF₂の強度の50%以下である請求項1又は2に記載のシンチレーター。

【請求項4】

時間分解能が半値幅200ps以下である請求項1～3のいずれか一項に記載のシンチレーター。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載のシンチレーター及び該シンチレーターからの受光のための光電子増倍管から成る放射線検出装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、放射線検出用のシンチレーターに関し、更に詳細には時間分解能の極めて速いガンマ線用シンチレーター及び検出装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来のガンマ線検出器、特に陽電子消滅ガンマ線(0.511MeV)の寿命測定(Positron Annihilation Lifetime; PAL)においては、これまで必ずしも十分な時間分解能が得られているとはいえなかった。実際の応用において時間分解能は非常に重要である。例えば、医療におけるPET(Positron Emission Tomography:陽電子断層撮影)の時間分解能が向上することによって、時間情報から陽電子の消滅位置の検出精度が上がり、その結果、測定時間の短縮・線源強度の低減などがもたらされ、被験者の負担低減につながる。また材料科学においては、陽電子の寿命測定は格子欠陥の検出に利用されているので、時間分解能の向上は検出感度の向上につながる。

【0003】

このようなガンマ線検出器の時間分解能を向上させるためには、従来よりも減衰時間が短い蛍光成分を持つシンチレーター結晶が不可欠であるが、これまで実用化されているシンチレーター結晶の多くは、発光量子収率が大きいが発光の減衰時定数が数百ナノ秒と遅いもの(NaI(Tl)、CsI(Tl)、CsI(Na)、BGO、CdWO₄など)、又は減衰時定数が数ナノ秒ないし30ナノ秒程度と速いが発光量子収率が小さいもの(CsF、CeF₃、CsI、有機シンチレーターなど)である。

実用化されているシンチレーターの中ではフッ化バリウム(BaF₂)のみが唯一サブナノ秒の減衰時定数(0.6～0.8ナノ秒)を持っているが(非特許文献1)、その速い蛍光成分の波長は225nmと極めて短く、高価な紫外用の検出器を用いなければならないなど、その取り扱いは大変難しい。

一方、このフッ化バリウム(BaF₂)にEuをドーブしてシンチレーターを作成した例もあるが、高速成分(減衰時定数0.6～0.8ナノ秒)が検出されていない(非特許文献2)。

【0004】

【非特許文献1】M. Lava1 et al., Nuc1. Instm. Meth., 206(1983)169

【非特許文献2】IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol.36, No.1, 1989, p.536

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

時間分解能が高く、検出効率が大きいシンチレーターは、医療における陽電子断層撮像

10

20

30

40

50

(PET)や材料科学における陽電子消滅寿命測定などにとっても重要である。これに加えてシンチレーターに求められる性能として、高計数率、すなわち、単位時間あたりに測定可能な放射線の数が多い、ということが挙げられる。

現在広く使われているBaF₂シンチレーターは、時間分解能が高く、検出効率が大きい。しかし、BaF₂はその発光の80%が600~620nsの長寿命成分に占められており、入射放射線の数が多いと、波が重なってしまうため、高計数率に対応できない。

本発明は、BaF₂の高速性と高い検出効率を保ったまま、高計数率に対応するシンチレーターを提供し、それを用いた高い時間分解能を持つ放射線検出装置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】

【0006】

本発明者らは、BaF₂発光の高速成分(0.6~0.8ナノ秒)であるオージェ・フリー発光が内殻励起に起因し、不純物ドーピングの影響を受けにくいことが期待されるため、BaF₂に不純物ドーピング(Eu)を行いオージェ・フリー発光を残しつつ長寿命成分(600~620ns)を変化させたところ、この長寿命成分が減少したシンチレーターを得ることが出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、BaF₂に希土類元素をドーピングしたシンチレーターであって、該希土類元素のドーピング量が0.02~1.0mol%である高計数率シンチレーターである。

このシンチレーターは、発光の時間スペクトルにおいて、100ns以上の長寿命成分の相対強度が、BaF₂の強度の50%以下であることが好ましい。

また、シンチレーターは、時間分解能が半値幅200ps以下であることが好ましい。

更に、本発明は、シンチレーター及びこのシンチレーターからの受光のための光電子増倍管から成る放射線検出装置である。

【発明の効果】

【0007】

高時間分解能での放射線検出技術は、陽電子寿命測定や散乱された放射線強度の時間依存性の測定などで必要とされ、各種の材料分析技術・放射線検出装置において必須となる。本発明の高計数率シンチレーターは、必要とされる時間分解能を損なわず、なおかつ、BaF₂シンチレーターの長寿命発光成分を除去するものである。これにより、放射線検出装置としては、より強度の大きな放射線の検出に対応可能となるとともに、各種分析装置においては、測定時間の大幅な短縮が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

BaF₂の発光は、高速成分(時定数約800ps)と長寿命成分(時定数約600ns)という2つの発光成分を有しており、その大部分を占める長寿命成分は、この格子歪みを伴った自己束縛状態からの発光で、その波長ピークは310nmである。一方、高速成分は価電子励起による発光ではなく、より内殻の電子遷移によって起こる。これはオージェ・フリー発光と呼ばれる。オージェ・フリー発光は禁制帯幅よりも価電子帯~内殻準位のエネルギー幅が小さい場合に起こりうる過程で、放射線により最も外側の内殻準位の電子が励起され、そこに価電子帯から電子が遷移する際に発せられる。この発光は非常に高速で、紫外域に現れ、また温度依存性が少ないという特徴を持つ。BaF₂はこの遷移の際に220nmの波長の光を発する。

本発明のEuをドーピングしたBaF₂結晶も同様の発光特性を有する。

【0009】

本発明のシンチレーター結晶を製造する方法として、大型の単結晶を作製できる垂直ブリッジマン法が適切である。これは、結晶の原料を入れた縦長のるつぼを、所定の温度勾配を持つ縦型炉(結晶成長炉)の中でゆっくり降下させ、ルツボ内の融液の下端から固化させて結晶を得ることができる。

【0010】

次にこのBaF₂結晶にEu等の金属をドーピングする。ドーピングの一般的方法としては、B

10

20

30

40

50

a F₂の原料の粉末に、ドーブする金属（例えば、E u）の粉末を混ぜて攪拌する。これをするつばに入れ、B a F₂結晶の作成時と同じ熱処理を加える。こうすることにより、ドーブされたB a F₂結晶が作成される。

ドーブする金属は、希土類元素であり、具体的にはS c、Y、ランタン系元素（L a ~ L u）をいうが、本発明においては、好ましくはランタン系元素であり、より好ましくはE uである。

ドーブ量はB a F₂に対して、0.02 ~ 1.0 mol %、好ましくは0.05 ~ 1.0 mol %、より好ましくは0.05 ~ 0.2 mol %である。これは後述するように、0.02 mol %においては、ドーブによる長寿命成分抑制の効果が若干しか現れなかったことに対応している。また、一般に、ドーブによる発光強度の減衰は、ドーブ濃度に対して指数関数的に減衰することが知られている。そこで、1.0 mol %という上限については、0.2 mol %での高速成分の強度が、純粋なB a F₂の60%になるという実験結果より、その5倍の濃度となる1.0 mol %においては、 $(0.6)^5 = 0.078$ より、高速成分の強度は7.8%になると予想される。これは、高時間分解能シンチレーターとして、実用上必要な強度の最低限（純粋なB a F₂の10%程度）を下回るものであることから、1.0 mol %を上限として設定した。

【0011】

フッ化バリウム（BaF₂）結晶は放射線、特にガンマ線を照射すると、高速成分（時定数約800 p s）と長寿命成分（時定数約600 n s）から成る蛍光を発するが、本発明においては、波長225nmの高速成分の光を受光するために光電子増倍管を用いる。

光電子増倍管は、光を電子に変換するための光電面と、その電子を増幅する増幅部から構成される。

【0012】

本発明のシンチレーターはその速い発光成分が225nmと極めて短いため、使用する光電子増倍管は、窓材にUVガラスや合成石英を使用したものでなければならない。同様に光電面材料もこの波長範囲のものを選択する必要がある。

このような光電子増倍管と本発明のシンチレーターを組み合わせることにより、高い時間分解能を持った放射線検出装置の実現が期待できる。

【0013】

本発明の放射線検出装置は、上記のシンチレーターと光電子増倍管以外に、これら部品を結合して、放射線を検出するために適宜必要なスペックを有する装置を組合わせて用いてもよい。例えば、結晶と光電子増倍管にデジタルオシロスコープを組み合わせたり、このデジタルオシロスコープを外部トリガ回路で動作させるよう構成してもよい。更に、検出された波形の処理のために適宜公知の装置を用いることができる。

【0014】

従来は同時計数法を用いた放射線時間計測には、コンスタントフラクションデスクリミネータ（CFD）、時間一振幅変換回路（TAC）、マルチチャンネルアナライザ（MCA）を用いていたが、本発明では上記の装置の代わりに、光電子増倍管から出力される波形を高速なデジタルオシロスコープで保存・数値化し、パーソナルコンピュータに転送して時間差の解析を行う。これは、本発明者らが開発した手法である（非特許文献1）。これにより、極めて高い時間分解能の測定が可能となる。

【0015】

この放射線検出装置の測定対象は、陽電子消滅ガンマ線が好ましく、線源はPETに使用されるものとして、C-11、N-13、O-15、F-18、陽電子寿命測定に使用されるものとしてNa-22、Ge-68などが挙げられる。

【0016】

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

製造例 1

E uでドーブしたB a F₂結晶は、Bridgeman-Stockbarg法により以下の手順で作成した。まず、B a F₂の原料の粉末に、ドーブするE uの粉末を混ぜて攪拌した。E uの

10

20

30

40

50

量は BaF_2 原料に対して0.2モル%とした。これを縦長のるつぼに入れ、所定の温度勾配を持つ縦型炉（結晶成長炉）の中でゆっくり降下させ、ルツボ内の融液の下端から固化させることにより、結晶を得た。

製造例 2

本製造例では、Euのドーブ量を0.02モル%として製造例1と同様に結晶を製造した。

【実施例 1】

【0017】

以下の実施例では、図1に示す測定系を用いた。線源として68Geを用いて、陽電子消滅ガンマ線（0.511 MeV）の時間差測定を行った。光電子倍增管（浜松ホトニクス製H3378）からの出力は2つに分岐させ、一方を高速なデジタルオシロスコープ（LeCroy WavePro 7100）に直接入力し、もう一方を波高弁別器、及びコインシデンス回路に入力し、オシロスコープヘトリガーをかけた。測定データはパーソナルコンピュータに取り込み、解析を行った。

本実施例では、製造例1及び製造例2で得た結晶（それぞれ「 $BaF_2(Eu), Eu:0.2mol\%$ 」及び「 $BaF_2(Eu)0.02mol\%$ 」と表す。）及び比較のため BaF_2 結晶（応用光研製）と BaF_2 （日本結晶工学製）（「 $BaF_2(pure)$ 」）と表す。）の時間スペクトルを測定した。その結果を図2に示す。 $BaF_2(Eu), Eu:0.02mol\%$ の長寿命成分は、 $BaF_2(pure)$ とほぼ等しい。 $BaF_2(Eu), Eu:0.02mol\%$ では、長寿命成分を減らす効果は少ないことがわかる。 $BaF_2(Eu), Eu:0.2mol\%$ の長寿命成分は $BaF_2(pure)$ の1/4程度に減少している。また、図3で示されるように、短寿命成分が6割程度の減少に留まっていることから、短寿命成分の強度に対する長寿命成分の強度は、 $BaF_2(pure)$ の40%程度に減少したことが分かる。そのため、単純計算で、 $BaF_2(pure)$ よりも2.5倍の計数率に対応可能であることが分かる。

【実施例 2】

【0018】

次に、製造例2で得た結晶（ $BaF_2(Eu), Eu:0.2mol\%$ ）の発光量と時間分解能の測定を行った。比較のため、 BaF_2 結晶（日本結晶工学製）についても測定を行った。その結果を図3に示す。

図3に示すように、 $BaF_2(Eu), Eu:0.2mol\%$ の速い成分の発光量（波高に比例する）は、 $BaF_2(pure)$ の6割程度である。時間分解能は BaF_2 の120psに対し、3割程度の悪化にとどまっております。高速シンチレーターとして十分実用になる範囲であることがわかる。

【実施例 3】

【0019】

次に、図1に示す測定系において、一方の放射線検出装置にシンチレーター結晶としてフッ化バリウム（ BaF_2 ）結晶を用いたものを用い、もう一方には製造例1又は製造例2で得た結晶を用いた。線源としてGe-68を用いて、陽電子消滅ガンマ線（0.511 MeV）の時間差測定を行った。光電子倍增管からの出力は2つに分岐させ、一方を高速なデジタルオシロスコープ（LeCroy WavePro 7100）に直接入力し、もう一方を波高弁別器、及びコインシデンス回路に入力し、オシロスコープヘトリガーをかけた。測定データはパーソナルコンピュータに取り込み、解析を行った。その結果を図4に示す。

時間分解能は190psであった。ガンマ線検出器Aの時間分解能は120psと分かっているの
で、ガンマ線検出器A（ $BaF_2(Eu), Eu:0.2mol\%$ ）の時間分解能は、 $(190^2 - 120^2) = 147ps$ 1
50psと見積もられる。

【0020】

以上のように、本発明のシンチレーターとデジタルオシロスコープを組み合わせた時間差測定を行えば、極めて速い時間分解能を得ることが可能であり、陽電子寿命測定など、高時間分解能が必要な放射線計測等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例で用いた測定装置の配置を示す図である。

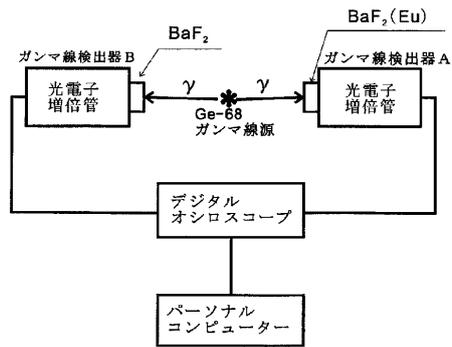
【図2】実施例1の測定結果を示す図である。横軸はチャンネル数（時間）を表し、縦軸

はカウント数を表す。縦軸はピーク値を1に規格化してある。

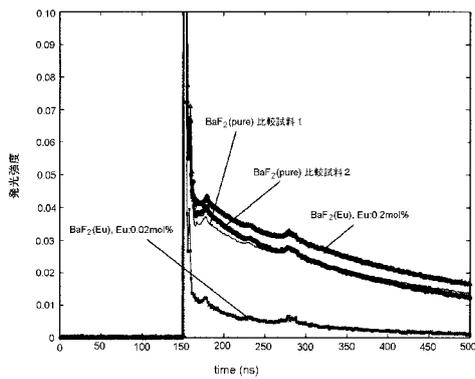
【図3】波高分布を示す図である。

【図4】時間スペクトルを示す図である。

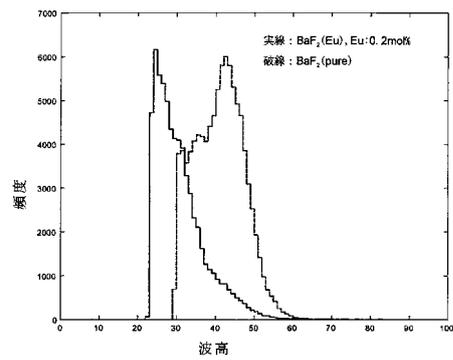
【図1】



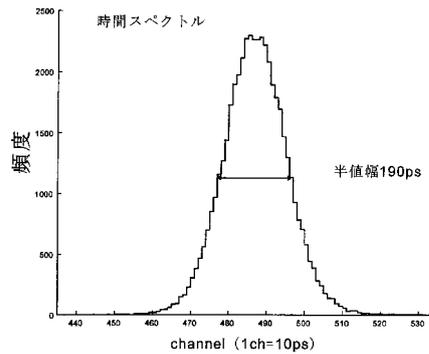
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成18年5月24日(2006.5.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】請求の範囲

【請求項1】BaF₂に希土類元素をドーブしたシンチレーターであって、該希土類元素のドーブ量が0.02~0.2molであり、時間分解能が半値幅200ps以下である放射線検出用の高計数率シンチレーター。

【請求項2】前記希土類元素がEuである請求項1に記載のシンチレーター。

【請求項3】発光の時間スペクトルにおいて、100ns以上の長寿命成分の相対強度が、BaF₂の強度の50%以下である請求項1又は2に記載のシンチレーター。

【請求項4】(削除)

【請求項5】請求項1~3のいずれか一項に記載のシンチレーター及び該シンチレータからの受光のための光電子増倍管から成る放射線検出装置。

【手続補正書】

【提出日】平成18年5月24日(2006.5.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

BaF₂に希土類元素をドーブしたシンチレーターであって、該希土類元素のドーブ量が0.02~0.2molであり、時間分解能が半値幅200ps以下である放射線検出用の高計数率シンチレーター。

【請求項2】

前記希土類元素がEuである請求項1に記載のシンチレーター。

【請求項3】

発光の時間スペクトルにおいて、100ns以上の長寿命成分の相対強度が、BaF₂の強度の50%以下である請求項1又は2に記載のシンチレーター。

【請求項4】

(削除)

【請求項5】

請求項1~3のいずれか一項に記載のシンチレーター及び該シンチレータからの受光のための光電子増倍管から成る放射線検出装置。

【手続補正書】

【提出日】平成19年6月25日(2007.6.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

BaF₂に希土類元素をドーブしたシンチレーターであって、該希土類元素のドーブ量が0.02~0.2molであり、時間分解能が半値幅200ps以下である放射線検出用

の高計数率シンチレーター。

【請求項2】

前記希土類元素がEuである請求項1に記載のシンチレーター。

【請求項3】

発光の時間スペクトルにおいて、100ns以上の長寿命成分の相対強度が、BaF₂の強度の50%以下である請求項1又は2に記載のシンチレーター。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に記載のシンチレーター及び該シンチレーターからの受光のための光電子増倍管から成る放射線検出装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、放射線検出用のシンチレーターに関し、更に詳細には時間分解能の極めて速いガンマ線用シンチレーター及び検出装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来のガンマ線検出器、特に陽電子消滅ガンマ線(0.511MeV)の寿命測定(Positron Annihilation Lifetime; PAL)においては、これまで必ずしも十分な時間分解能が得られているとはいえなかった。実際の応用において時間分解能は非常に重要である。例えば、医療におけるPET(Positron Emission Tomography:陽電子断層撮影)の時間分解能が向上することによって、時間情報から陽電子の消滅位置の検出精度が上がり、その結果、測定時間の短縮・線源強度の低減などがもたらされ、被験者の負担低減につながる。また材料科学においては、陽電子の寿命測定は格子欠陥の検出に利用されているので、時間分解能の向上は検出感度の向上につながる。

【0003】

このようなガンマ線検出器の時間分解能を向上させるためには、従来よりも減衰時間が短い蛍光成分を持つシンチレーター結晶が不可欠であるが、これまで実用化されているシンチレーター結晶の多くは、発光量子収率が大きいが発光の減衰時定数が数百ナノ秒と遅いもの(NaI(Tl)、CsI(Tl)、CsI(Tl)、CsI(Na)、BGO、CdWO₄など)、又は減衰時定数が数ナノ秒ないし30ナノ秒程度と速いが発光量子収率が小さいもの(CsF、CeF₃、CsI、有機シンチレーターなど)である。

実用化されているシンチレーターの中ではフッ化バリウム(BaF₂)のみが唯一サブナノ秒の減衰時定数(0.6~0.8ナノ秒)を持っているが(非特許文献1)、その速い蛍光成分の波長は225nmと極めて短く、高価な紫外用の検出器を用いなければならないなど、その取り扱いは大変難しい。

一方、このフッ化バリウム(BaF₂)にEuをドープしてシンチレーターを作成した例もあるが、高速成分(減衰時定数0.6~0.8ナノ秒)が検出されていない(非特許文献2)。

【0004】

【非特許文献1】M. Lava1 et al., Nuc1. Instm. Meth., 206(1983)169

【非特許文献2】IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol.36, No.1, 1989, p.536

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

時間分解能が高く、検出効率が高いシンチレーターは、医療における陽電子断層撮像(PET)や材料科学における陽電子消滅寿命測定などにとっても重要である。これに加え

てシンチレーターに求められる性能として、高計数率、すなわち、単位時間あたりに測定可能な放射線の数が多い、ということが挙げられる。

現在広く使われている BaF_2 シンチレーターは、時間分解能が高く、検出効率が大きい。しかし、 BaF_2 はその発光の 80% が 600 ~ 620 ns の長寿命成分に占められており、入射放射線の数が多いと、波が重なってしまうため、高計数率に対応できない。

本発明は、 BaF_2 の高速性と高い検出効率を保ったまま、高計数率に対応するシンチレーターを提供し、それを用いた高い時間分解能を持つ放射線検出装置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】

【0006】

本発明者は、 BaF_2 発光の高速成分 (0.6~0.8ナノ秒) であるオージェ・フリー発光が内殻励起に起因し、不純物ドーブの影響を受けにくいことが期待されるため、 BaF_2 に不純物ドーブ (Eu) を行いオージェ・フリー発光を残しつつ長寿命成分 (600 ~ 620 ns) を変化させたところ、この長寿命成分が減少したシンチレーターを得ることが出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、 BaF_2 に希土類元素をドーブしたシンチレーターであって、該希土類元素のドーブ量が 0.02 ~ 1.0 mol % である高計数率シンチレーターである。

このシンチレーターは、発光の時間スペクトルにおいて、100 ns 以上の長寿命成分の相対強度が、 BaF_2 の強度の 50% 以下であることが好ましい。

また、シンチレーターは、時間分解能が半値幅 200 ps 以下であることが好ましい。

更に、本発明は、シンチレーター及びこのシンチレータからの受光のための光電子増倍管から成る放射線検出装置である。

【発明の効果】

【0007】

高時間分解能での放射線検出技術は、陽電子寿命測定や散乱された放射線強度の時間依存性の測定などで必要とされ、各種の材料分析技術・放射線検出装置において必須となる。本発明の高計数率シンチレーターは、必要とされる時間分解能を損なわず、なおかつ、 BaF_2 シンチレータの長寿命発光成分を除去するものである。これにより、放射線検出装置としては、より強度の大きな放射線の検出に対応可能となるとともに、各種分析装置においては、測定時間の大幅な短縮が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

BaF_2 の発光は、高速成分 (時定数約 800 ps) と長寿命成分 (時定数約 600 ns) という 2 つの発光成分を有しており、その大部分を占める長寿命成分は、この格子歪みを伴った自己束縛状態からの発光で、その波長ピークは 310 nm である。一方、高速成分は価電子励起による発光ではなく、より内殻の電子遷移によって起こる。これはオージェ・フリー発光と呼ばれる。オージェ・フリー発光は禁制帯幅よりも価電子帯 ~ 内殻準位のエネルギー幅が小さい場合に起こりうる過程で、放射線により最も外側の内殻準位の電子が励起され、そこに価電子帯から電子が遷移する際に発せられる。この発光は非常に高速で、紫外域に現れ、また温度依存性が少ないという特徴を持つ。 BaF_2 はこの遷移の際に 220 nm の波長の光を発する。

本発明の Eu をドーブした BaF_2 結晶も同様の発光特性を有する。

【0009】

本発明のシンチレーター結晶を製造する方法として、大型の単結晶を作製できる垂直ブリッジマン法が適切である。これは、結晶の原料を入れた縦長のるつぼを、所定の温度勾配を持つ縦型炉 (結晶成長炉) の中でゆっくり降下させ、ルツボ内の融液の下端から固化させて結晶を得ることができる。

【0010】

次にこの BaF_2 結晶に Eu 等の金属をドーブする。ドーブの一般的な方法としては、 BaF_2 の原料の粉末に、ドーブする金属 (例えば、Eu) の粉末を混ぜて攪拌する。これ

をるつぼに入れ、 BaF_2 結晶の作成時と同じ熱処理を加える。こうすることにより、ドーパされた BaF_2 結晶が作成される。

ドーパする金属は、希土類元素であり、具体的にはSc、Y、ランタン系元素(La~Lu)をいうが、本発明においては、好ましくはランタン系元素であり、より好ましくはEuである。

ドーパ量は BaF_2 に対して、0.02~1.0mol%、好ましくは0.05~1.0mol%、より好ましくは0.05~0.2mol%である。これは後述するように、0.02mol%においては、ドーパによる長寿命成分抑制の効果が若干しか現れなかったことに対応している。また、一般に、ドーパによる発光強度の減衰は、ドーパ濃度に対して指数関数的に減衰することが知られている。そこで、1.0mol%という上限については、0.2mol%での高速成分の強度が、純粋な BaF_2 の60%になるという実験結果より、その5倍の濃度となる1.0mol%においては、 $(0.6)^5 = 0.078$ より、高速成分の強度は7.8%になると予想される。これは、高時間分解能シンチレーターとして、実用上必要な強度の最低限(純粋な BaF_2 の10%程度)を下回るものであることから、1.0mol%を上限として設定した。

【0011】

フッ化バリウム(BaF_2)結晶は放射線、特にガンマ線を照射すると、高速成分(時定数約800ps)と長寿命成分(時定数約600ns)から成る蛍光を発するが、本発明においては、波長225nmの高速成分の光を受光するために光電子増倍管を用いる。

光電子増倍管は、光を電子に変換するための光電面と、その電子を増幅する増幅部から構成される。

【0012】

本発明のシンチレーターはその速い発光成分が225nmと極めて短いため、使用する光電子増倍管は、窓材にUVガラスや合成石英を使用したものでなければならない。同様に光電面材料もこの波長範囲のものを選択する必要がある。

このような光電子増倍管と本発明のシンチレーターを組み合わせることにより、高い時間分解能を持った放射線検出装置の実現が期待できる。

【0013】

本発明の放射線検出装置は、上記のシンチレーターと光電子増倍管以外に、これら部品を結合して、放射線を検出するために適宜必要なスペックを有する装置を組合わせて用いてもよい。例えば、結晶と光電子増倍管にデジタルオシロスコープを組み合わせたり、このデジタルオシロスコープを外部トリガ回路で動作させるよう構成してもよい。更に、検出された波形の処理のために適宜公知の装置を用いることができる。

【0014】

従来は同時計数法を用いた放射線時間計測には、コンスタントフラクシオンデスクリミネータ(CFD)、時間一振幅変換回路(TAC)、マルチチャンネルアナライザ(MCA)を用いていたが、本発明では上記の装置の代わりに、光電子増倍管から出力される波形を高速なデジタルオシロスコープで保存・数値化し、パーソナルコンピュータに転送して時間差の解析を行う。これは、本発明者らが開発した手法である(非特許文献1)。これにより、極めて高い時間分解能の測定が可能となる。

【0015】

この放射線検出装置の測定対象は、陽電子消滅ガンマ線が好ましく、線源はPETに使用されるものとして、C-11、N-13、O-15、F-18、陽電子寿命測定に使用されるものとしてNa-22、Ge-68などが挙げられる。

【0016】

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

製造例1

Euでドーパした BaF_2 結晶は、Bridgeman-Stockbargar法により以下の手順で作成した。まず、 BaF_2 の原料の粉末に、ドーパするEuの粉末を混ぜて攪拌した。Euの量は BaF_2 原料に対して0.2mol%とした。これを縦長のるつぼに入れ、所定の温度勾

配を持つ縦型炉（結晶成長炉）の中でゆっくり降下させ、ルツボ内の融液の下端から固化させることにより、結晶を得た。

製造例 2

本製造例では、Euのドーパ量を0.02mol%として製造例1と同様に結晶を製造した。

【実施例 1】

【0017】

以下の実施例では、図1に示す測定系を用いた。線源として68Geを用いて、陽電子消滅ガンマ線（0.511 MeV）の時間差測定を行った。光電子倍增管（浜松ホトニクス製H3378）からの出力は2つに分岐させ、一方を高速なデジタルオシロスコープ（LeCroy WavePro 7100）に直接入力し、もう一方を波高弁別器、及びコインシデンス回路に入力し、オシロスコープヘトリガーをかけた。測定データはパーソナルコンピュータに取り込み、解析を行った。

本実施例では、製造例1及び製造例2で得た結晶（それぞれ「BaF₂(Eu), Eu:0.2mol%」及び「BaF₂(Eu), Eu:0.02mol%」を表す。）及び比較のためBaF₂結晶（応用光研製）とBaF₂（日本結晶工学製）（「BaF₂(pure)」を表す。）の時間スペクトルを測定した。その結果を図2に示す。BaF₂(Eu), Eu:0.02mol%の長寿命成分は、BaF₂(pure)とほぼ等しい。BaF₂(Eu), Eu:0.02mol%では、長寿命成分を減らす効果は少ないことがわかる。BaF₂(Eu), Eu:0.2mol%の長寿命成分はBaF₂(pure)の1/4程度に減少している。また、図3で示されるように、短寿命成分が6割程度の減少に留まっていることから、短寿命成分の強度に対する長寿命成分の強度は、BaF₂(pure)の40%程度に減少したことが分かる。そのため、単純計算で、BaF₂(pure)よりも2.5倍の計数率に対応可能であることが分かる。

【実施例 2】

【0018】

次に、製造例2で得た結晶（BaF₂(Eu), Eu:0.2mol%）の発光量と時間分解能の測定を行った。比較のため、BaF₂結晶（日本結晶工学製）についても測定を行った。その結果を図3に示す。

図3に示すように、BaF₂(Eu), Eu:0.2mol%の速い成分の発光量（波高に比例する）は、BaF₂(pure)の6割程度である。時間分解能はBaF₂の120psに対し、3割程度の悪化にとどまっており、高速シンチレーターとして十分実用になる範囲であることがわかる。

【実施例 3】

【0019】

次に、図1に示す測定系において、一方の放射線検出装置にシンチレーター結晶としてフッ化バリウム（BaF₂）結晶を用いたものを用い、もう一方には製造例1又は製造例2で得た結晶を用いた。線源としてGe-68を用いて、陽電子消滅ガンマ線（0.511 MeV）の時間差測定を行った。光電子倍增管からの出力は2つに分岐させ、一方を高速なデジタルオシロスコープ（LeCroy WavePro 7100）に直接入力し、もう一方を波高弁別器、及びコインシデンス回路に入力し、オシロスコープヘトリガーをかけた。測定データはパーソナルコンピュータに取り込み、解析を行った。その結果を図4に示す。

時間分解能は190psであった。ガンマ線検出器の時間分解能は120psと分かっているので、ガンマ線検出器（BaF₂(Eu), Eu:0.2mol%）の時間分解能は、 $(190^2 - 120^2) = 147ps$ 150psと見積もられる。

【0020】

以上のように、本発明のシンチレーターとデジタルオシロスコープを組み合わせた時間差測定を行えば、極めて速い時間分解能を得ることが可能であり、陽電子寿命測定など、高時間分解能が必要な放射線計測等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例で用いた測定装置の配置を示す図である。

【図2】実施例1の測定結果を示す図である。横軸はチャンネル数（時間）を表し、縦軸はカウント数を表す。縦軸はピーク値を1に規格化してある。

【図3】波高分布を示す図である。

【図4】時間スペクトルを示す図である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/301299
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/61 (2006.01), C09K11/00 (2006.01), G01T1/20 (2006.01), G01T1/202 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K11/00, C09K11/61, G01T1/20, G01T1/202 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WOODY, C.L., Slow Component Suppression and Radiation Damage in Doped BaF ₂ Crystals. IEEE Transactions on Nuclear Science. February 1989, Vol.36, No.1, pages 536 to 542	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 March, 2006 (08.03.06)		Date of mailing of the international search report 20 March, 2006 (20.03.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/301299									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/61 (2006.01), C09K11/00 (2006.01), G01T1/20 (2006.01), G01T1/202 (2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K 11/00, C09K 11/61, G01T 1/20, G01T 1/202											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0" style="width: 100%;"> <tr><td>日本国実用新案公報</td><td>1922-1996年</td></tr> <tr><td>日本国公開実用新案公報</td><td>1971-2006年</td></tr> <tr><td>日本国実用新案登録公報</td><td>1996-2006年</td></tr> <tr><td>日本国登録実用新案公報</td><td>1994-2006年</td></tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	WOODY, C. L. Slow Component Supp ression and Radiation Damage i n Doped BaF ₂ Crystals. IEEE Tra nsactions on Nuclear Science. February 1989, Vol. 36, No. 1, page s 536-542	1-5									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 08.03.2006		国際調査報告の発送日 20.03.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 千弥子	4V 3649								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 浅井 圭介

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35 川内住宅10-107

(72)発明者 本多 庸郎

千葉県市川市南大野1-45-1-316

Fターム(参考) 2G088 GG10 GG18

4H001 CA04 CA08 XA09 XA56 YA63 YA90

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。