Gd₂O₂S : Pr セラミックスシンチレーターの均質性に及ぼす B の影響

中村良平・山田信行

日立金属(株), 360 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5200

Effect of B on Light Output Uniformity of Gd₂O₂S : Pr Ceramics Scintillator

Ryouhei NAKAMURA and Nobuyuki YAMADA

Hitachi Metals Ltd., 5200, Mikaziri, Kumagaya-shi, Saitama 360

High uniformity of light output is required for scintillators utilized in detectors for high resolution X-ray CT. It was found that the uniformity of light output of Gd₂O₂S : Pr ceramics scintillator decreased with nonuniformity in B content in the sintered body. The B content depends on the particle size; raw material powders with smaller particle size contain higher B content. It was thought that the nonuniformity in B content in the sintered body was caused by the difference in the content of the fractions of smaller particles at each part of the compaction body.

[Received December, 17, 1996; Accepted June 6, 1997]

Key-words : X-ray CT, Gd₂O₂S : Pr ceramics scintillator, HIP, Uniformity, B

1. 緒 言

医用 X 線 CT (computed tomography) は、人体断面各部の X 線に対する吸収率をコンピューターで計算し、その値を画像処理して断層像を表現している。X 線 CT の性能は、X 線検出器の性能に最も大きく支配される。従来から用いられている検出器は、Xe 電離箱方式のものである。これは、多数の電極を配置したガスチャンバー内に Xe ガスを封入した構造を有し、X 線入射による Xe ガスの電離電流を測定して X 線の強度を計測する。しかし、この検出器は、Xe ガスを高圧封入するため、X 線入射窓を厚くする必要があること、ガスを用いているため、X 線阻止能が小さいことにより X 線の利用効率が低く感度が小さい。また、振動ノイズを防ぐため、電極板の厚さを厚くする必要があることから解像度に対する要求を十分満足しているとは言い難い。一方、CdWO₄ などの単結晶シンチレーターとシリコンフォトダイオードを組み合わせた固体検出器も、感度が十分ではなく、一部実用化されているのみである。そこで、Gd₂O₂S : Pr シンチレーター粉末を HIP 法により焼結し、CdWO₄ の 1.8 倍の発光出力をもつセラミックスシンチレーター^{1)~3)}を用いた固体検出器が実用化され始めている。

ところで、X 線 CT 用のシンチレーターには、発光出力に関する材料の均質性が非常に高いことが求められる⁴⁾。これは、シンチレーターの均質性が低いと、人体断面を画像処理化した像にアーチファクトと呼ばれる虚像が生じてしまうためである。本研究は、特に Gd₂O₂S : Pr セラミックスシンチレーターの発光出力の均質性に最も大きな影響を及ぼす B の影響に関して検討したものである。

2. 実験方法

2.1 Gd₂O₂S : Pr シンチレーターの作製方法

酸化ガドリニウム、硫黄、酸化プラセオジウム、硝酸第一セリウムを所定量秤量し、湿式混合後乾燥した。この混合粉と、フラックスとして、炭酸ナトリウム、リン酸三カリウム、ホウフッ化ナトリウム、及びホウ酸リチウムを十分乾式混合し、アルミナるつぽに入れ、密封した。そして、これを 1300°C で 8h 焼成した。ここで、硝酸第一セリウムは、シンチレーターの残光を低減する目的で添加した。また、炭酸ナトリウムとリン酸三カリウムは、Gd₂O₂S を生成するために必要不可欠なフラッ

クスであり、ホウフッ化ナトリウムとホウ酸リチウムは、原料粉の粒成長を促進するために使用した。次に、焼成した原料粉をるつぽから取り出し、0.2 N の塩酸でフラックスを洗浄除去し、次に純水によりよく洗浄した。こうして、平均粒径が約 40 μm の球状粒子に近い Gd₂O₂S : Pr のシンチレーター原料粉を得た。得られた原料粉に焼結助剤として、Li₂GeF₆ を 0.1 mass% 添加し、HIP 用軟鋼カプセルに乾式の多段プレス充填を行い、温度 1300°C、圧力 10⁸ Pa、保持時間 2h の条件下で焼結した。焼結体試料の外皮金属層を除去後、長さ 30 mm、幅 26 mm、厚さ 1.15 mm のウエハー状試料に加工し、~50 ppm の酸素を含む Ar ガス中で熱処理を行った。この熱処理は、HIP 焼結時に生じた主に酸素の格子欠陥をなくし、Gd₂O₂S : Pr セラミックスシンチレーター試料の光透過率と X 線に対する発光出力を向上させる目的で行った。

2.2 評価方法

発光出力ばらつきは、以下の方法で評価した。X 線源 (W ターゲット、管電圧 120 kV、管電流 300 mA) から出た X 線を、図 1 に示すコリメーターを通し、22 チャンネルの PIN 型シリコンフォトダイオード上に置かれた試料に照射、これを走査することにより試料長手方向の発光出力分布を測定した。なお、試料上面には光反射膜 (Al 蒸着したポリエステルフィルム) を取り付け測定した。発光出力均質性の評価基準としての発光出力ばらつきは、評価区間内の各座標において、22 チャンネルの出力ばらつきを求め、その最大値で定義した。

X 線に対する感度は、X 線源 (W ターゲット、管電圧 120 kV、管電流 5 mA) から発生する X 線をシンチレーターに照

Fig. 1. Measuring method for nonuniformity of light output.

射, そのときの発光量をシリコンフォトダイオードにより計測した。

B含有率の定量は, 試料を硝酸を用いて加熱溶解し, ICPにより分析した。拡散透過スペクトルは, 日本分光製分光光度計Ubest 570に内径 ϕ 60 mmの積分球ユニットを取り付け測定した。原料粉の粒度分布は, レーザー回折式粒度分布測定装置Sympatec製 Helosにより測定した。

3. 実験結果及び検討

3.1 発光出力ばらつきに与えるB含有率の影響

セラミックスシンチレーター中のBは, 原料粉焼成時に使用するホウフッ化ナトリウムとホウ酸リチウムのホウ素に起因している。図2にセラミックスシンチレーター中のB含有率と発光出力との関係を示す。この図より, B含有率の増加とともに発光出力は直線的に低下することが分かった。図3にはB含有率350 ppmとB含有率1700 ppmの試料のB含有率40 ppmの試料に対する比拡散透過スペクトルを示す。ここで, B含有率1700 ppmの試料は, B含有率40 ppmの原料粉にホウ酸を所定量添加後焼結して得た。B含有率350 ppm及びB含有率1700 ppmのいずれの試料にも波長340 nmに光吸収が認められ, B含有率1700 ppmの試料ではその吸収が非常に大きくなった。この結果より, 波長340 nmの光吸収はBイオン

Fig. 2. Relation between B content and relative light output.

Fig. 3. Relative diffuse transmission spectra of 350 ppm B content sample (a) and 1700 ppm B content sample (b) (compared with 40 ppm B content sample).

に関係した光吸収であることが推察される。この光吸収により, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Pr}$ シンチレーターの主発光波長である510 nmの拡散透過率は低下しており, この拡散透過率低下がB含有率増加にともなう発光出力低下の原因と考えられる。図4にB含有率と発光出力ばらつきとの関係を示す。B含有率の増加とともに発光出力ばらつきは大きくなった。発光出力のばらつきが大きい試料について, 相対的に発光出力の大きい領域の拡散透過スペクトルを基準として発光出力の小さい領域の拡散透過スペクトルを測定し, その比透過スペクトルを求めると, 非常に弱い光吸収が図3と同様340 nmに光吸収が認められた(図5)。発光元素であるPr及び残光低減に有効な元素であるCeとも340 nmに光吸収は生じない^{5),6)}。また, B以外の不純物として, 焼結助剤に起因するLi, Ge及びFと原料粉合成時に用いるアルミナにつばに起因するAlがあるが, これらの元素も340 nmに光吸収を生じないことが確認された。これより, 発光出力ばらつきは, Bが試料内で偏在するために生じると考えられる。そこで, 次に発光出力ばらつきの原因としてのBの偏在について検討した。

3.2 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Pr}$ シンチレーター原料粉に含有されるB

図6に $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Pr}$ シンチレーター原料粉の平均粒径とB

Fig. 4. Relation between B content and nonuniformity of light output. ● 50 vol% diameter of the raw material powder is different, ■ concentration of hydrochloric acid used for treatment of raw material powder is different.

Fig. 5. Relative diffuse transmission spectrum of low light output area compared with high light output area in the same sample (nonuniformity of light output: 2.7%).

Fig. 6. Relation between 50 vol% diameter of the raw material powder and B content.

含有率との関係を示す。この図より、原料粉平均粒径の増加とともに B 含有率が減少してくることが分かった。ところで、平均粒径 44 μm の原料粉の粒度分布測定結果を図 7 に示す。数 μm から 100 μm サイズの粉末まで幅広く分布している。B 含有率が原料粉の中で、粒径サイズに依存しているかどうかを調べるため、粒度分布測定を行ったものと同一ロットの原料粉 (B 含有率: 140 ppm) を呼び径 40 μm のふるいにより分級し、40 μm のふるいを通じた原料粉 (ここでは、微粒粉と呼ぶことにする) と、40 μm のふるい上に残った原料粉 (同じく、ここでは粗粒粉と呼ぶことにする) の B 分析を行った。結果を表 1 に示す。

この結果より、粗粒粉より微粒粉により多く B が含有されていることが分かった。B が原料粉の粒子表面に多く存在するのか、あるいは、粒子内ではほぼ均一に存在するのかを調べるため、0.2~4 N の各種濃度の塩酸で原料粉を洗浄し B 含有率を測定した。その結果とこの原料粉を焼結し得られた試料の発光出力ばらつき測定結果を図 4 に示す。塩酸濃度の増加とともに、B 含有率が減少すること、すなわち、B は原料粉表面に存在することが確認された。また、塩酸濃度の増加とともに、その原料粉を焼結した試料の発光出力ばらつきも低下し、均質性が向上していることが分かった。図 4 の結果から、平均粒径の異なる原料粉を用いた試料と、平均粒径は一定で、塩酸濃度を変えて B 含有率のみ異なる原料粉を用いた試料で、発光出力ばらつきの B 含有率依存性は、同一曲線で近似できる。この結果より、本報告の製造方法で得られた試料については、発光出力ばらつきは、B 含有率ではほぼ決定されていることが確認できた。ところで、原料粉表面に存在する B 化合物を決定するため、塩酸洗浄前後の焼成原料粉を用い、X 線回折を行った。その結果、塩酸洗浄前の原料粉においては、Gd₂O₂S の回折ピークのほかに GdBO₃ の回折ピークが観測された。一方、塩酸洗浄後の原料粉では、Gd₂O₂S の回折ピークのみしか観測されなかった。この結果より、原料粉表面に存在する B 化合物は、GdBO₃ であることが分かった。以上の結果より、B 含有率の増加とともに試料内の発光出力ばらつきが大きくなる原因として以下のことが考えられる。Gd₂O₂S: Pr 原料粉の粒子形状はほぼ球状であるが、粒度分布の大きい粉末の乾式成形で

Fig. 7. Measurement result of particle size distribution by laser diffraction and scattering method.

Table 1. B Content of Powder Divided by 40 μm Sieve

	Mean particle size (μm)	B content (ppm)
Powder under 40 μm diameter	27	520
Powder over 40 μm diameter	48	96

あるため、粉末の流動性が十分大きくない。このため、B 含有率の大きい微粒粉と B 含有率の小さい粗粒粉との混合比が充填体内各所で一定にはなりにくい。その結果、焼結後の試料に B 含有率の分布を生じてしまう。原料粉の粒度分布が同様でも、B 含有率が小さければ、焼結後の試料に B 含有率の分布はできにくく、発光出力の均質性も向上する。

4. 結 論

Gd₂O₂S: Pr セラミックスシンチレーターの発光出力の均質性に及ぼす B の影響に関して検討した。

(1) B 含有率が増加すると、シンチレーターの発光出力ばらつきが大きくなった。この原因は、シンチレーター材料内で B 含有率がばらつくことに起因している。

(2) B 含有率は、原料粉の平均粒径の増加とともに減少し、粗粒粉より微粒粉により多く B が含有されていた。これは、B が GdBO₃ として原料粉表面に存在するため、比表面積の大きい小粒径粉ほど、B 含有率が大きくなったと考えられる。

文 献

- 1) Y. Ito, H. Yamada, M. Yoshida, H. Fujii, G. Toda, H. Takeuchi and Y. Tsukuda, *J. Appl. Phys.*, 27, L1371-73 (1988).
- 2) M. Yoshida, M. Nakagawa, H. Fujii, H. Kawaguchi, H. Yamada, Y. Ito, H. Takeuchi, T. Hayakawa and Y. Tsukuda, *J. Appl. Phys.*, 27, L1572-75 (1988).
- 3) 山田ひろみち, 化学と工業, 46, 606-08 (1993).
- 4) C. D. Greskovich, D. Cusano, D. Hoffman and R. J. Riedner, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71, 1120-30 (1992).
- 5) G. Blasse and G. J. Dirksen, *J. Solid State Chem.*, 73, 599-602 (1988).
- 6) S. Yokono, T. Abe and T. Hoshina, *J. Lumin.*, 24/25, 309-12 (1981).