

(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2000-290097
(P2000-290097A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 3 0 B	29/12	C 3 0 B	4 G 0 7 7
	11/00		Z
	11/14		

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-102679
 (22) 出願日 平成11年4月9日 (1999. 4. 9)

(71) 出願人 391012707
 高エネルギー加速器研究機構長
 茨城県つくば市大穂1番地1
 (71) 出願人 593217890
 応用光研工業株式会社
 東京都福生市大字熊川1642番地26
 (72) 発明者 稲垣 隆雄
 茨城県つくば市倉掛741-15
 (72) 発明者 吉村 喜男
 茨城県つくば市並木3丁目723
 (74) 代理人 100092679
 弁理士 樋口 盛之助 (外1名)

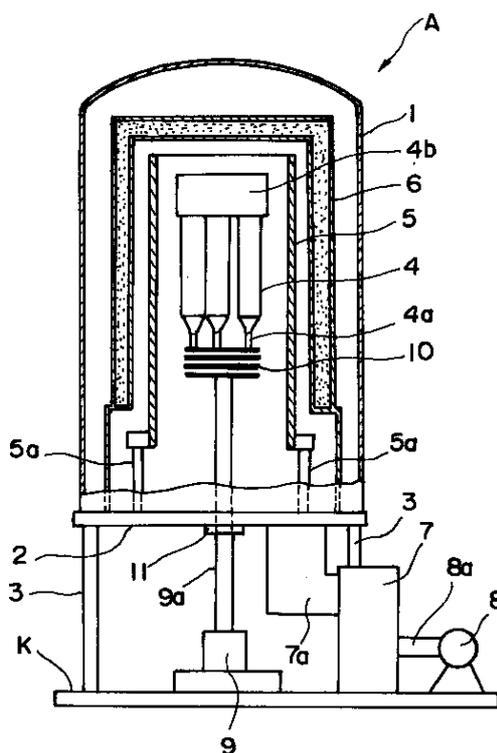
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 大型フッ化セリウム結晶の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高エネルギーガンマ線のエネルギー測定や放射線医療機器等に使用される大型で高品位のフッ化セリウム単結晶を再現よく製造できる大型フッ化セリウム結晶の製造方法を提供すること。

【解決手段】 真空成長装置 A 内において溶融させた原料からフッ化セリウムを引き下げ法により結晶化させるフッ化セリウム結晶の製造方法において、前記原料を、その溶融温度に至るまでフッ素雰囲気内に保持した後、真空中にて単結晶を成長させること。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空成長装置内において溶融させた原料からフッ化セリウムを引き下げ法により結晶化させるフッ化セリウム結晶の製造方法において、前記原料を、その溶融温度に至るまでフッ素雰囲気内に保持した後、真空中にて単結晶を成長させることを特徴とする大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項2】 フッ素雰囲気は、スカベンジャーとしてのフッ素化合物の分解により保持する請求項1の大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項3】 スカベンジャーとしてのフッ素化合物は、低温にて分解するテフロン及び高温で分解するフッ化鉛である請求項2の大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項4】 原料が溶融するまでの間、真空成長装置内に不活性ガスを導入して、昇温中は外部からの酸素、水分の進入を防止し、結晶の成長中は温度勾配を安定させるため前記装置内を高真空雰囲気に保持する請求項1～3のいずれかの大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項5】 単結晶の成長は、真空成長装置内に設けられた数本の結晶成長ルツボでその底部に(110)面の種結晶を入れる種部を有し、上部に前記ルツボに共通の液溜部を有するマルチルツボを用いる請求項1～4のいずれかの大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項6】 原料は、水、酸化物などの不純物を含むフッ化セリウムの出発原料を複数のフッ素化合物のスカベンジャーを用いて精製する請求項1～5のいずれかの大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項7】 精製するためのスカベンジャーは、テフロン及びフッ化鉛の併用である請求項6の大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高エネルギーガンマー線のエネルギー測定や放射線医療機器等に使用される大型で高品位のフッ化セリウム単結晶を再現よく製造できる大型フッ化セリウム結晶の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来からフッ化セリウム単結晶は、高エネルギーガンマー線、ポジトロンCTなどの検出機器に使用されれば、減衰時間が短く、比重が大きいことでメリットの多い素材として知られている。また、フッ化セリウム結晶は、シンチレーター結晶としてのその他の性能でも優れている。

【0003】しかし乍ら、このフッ化セリウムは、酸化され易い性質を有し、また、含有水分などによる酸素によって金属に戻る性質をも保持しているため、従来の製法では280nmまでの透過特性を有する高品位のものは得られなかった。例えば、フッ化セリウムを溶融法で結晶

成長させる場合、原料に残存する結晶水、及び酸化物からもたらされる酸素によって、高温下でフッ化セリウムの分解が促進されるため、シンチレーター及び光学結晶としての性能が損なわれる。しかも、その劣化が高エネルギーガンマー線測定に必要な大型結晶の製作の際に特に著しいという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来のフッ化セリウム結晶の製造方法における問題点を改善し、原料中の不純物の除去や溶融、結晶成長過程における純化により大型で高品位のフッ化セリウム単結晶を再現よく製造することができる新たな大型フッ化セリウム結晶の製造方法を提供することをその課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することを目的としてなされた本発明の構成は、真空成長装置内において溶融させた原料からフッ化セリウムを引き下げ法により結晶化させるフッ化セリウム結晶の製造方法において、前記原料を、その溶融温度に至るまでフッ素雰囲気内に保持した後、真空中にて単結晶を成長させることを特徴とするものである。

【0006】即ち、本発明の発明者らは、従来のフッ化セリウム結晶の製造方法、即ち、原料に一般的なスカベンジャー（フッ化鉛）を混合させて真空装置内で真空脱気（ 1×10^{-6} mmHg）しながら昇温し、一旦溶融させ、ブリッジマン・ストックパーガー法による引き下げ法で固化成長させる方法を試みたが、得られた結晶は白濁、銀灰色等の着色を伴い、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等のような光学グレードの品質が出せなかった。

【0007】本発明の発明者らは、その原因を追求した結果、セリウム金属の特異性、及びフッ化セリウムの原料合成の過程で含まれる酸素が昇温中にセリウムと反応して結果的に結晶の品質を劣化させていることを解明した。

【0008】そこで、本発明の発明者らは、上記の解明に基づき、セリウムの活性を防ぎ、セリウムの酸化等の反応を防ぐためには、昇温により原料が溶融するまでの間、即ち、低温から高温に至るまでの間に亘って原料をフッ素雰囲気内に保持できればよく、そのためのフッ素の供給には、真空成長装置内での昇温中に、添加したスカベンジャーとしてのフッ素化合物の分解によるフッ素を有効に対応させればよいこと、及び、分解により発生したフッ素が微量ながら原料中に残留している酸化セリウムをフッ化セリウムに変換させて純化することができることを知得し、この方法によれば目的とするフッ化セリウム結晶の品質への条件を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。なお、スカベンジャーとしてのフッ素化合物は、低温にて分解するテフロン（ポリテトラフルオロエチレンの商品名）及び高温で分解するフ

ッ化鉛の組合せが有効であることも確認した。

【0009】因みに、本発明の発明者らは当初、数社のメーカーより入手した合成原料を、それぞれにスカベンジャー（フッ化鉛）の割合を変化させて溶融、成長させてみた結果、多少メーカーによって差異はあったものの、図5に示すような分光透過率を示し、白濁、銀灰色等の着色が見られ、目的とする品質は得られなかった。次に、上記合成原料にテフロン、フッ化鉛を加えても、その溶融温度に至るまでフッ素雰囲気を保たずに結晶を成長させた場合は、小結晶（20mm×20mm×20mm程度）のデータはよかったものの、大型のもの（100mm長以上）には、わずかな白濁が認められ、目的の品質は得られなかった。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を、図面を用いて説明する。図1は本発明の大型フッ化セリウム結晶の製造方法を実施する装置の一例である真空成長装置の要部を断面にした正面図、図2は図1の真空成長装置内に配設されたマルチルツボの要部を断面にした正面図、図3は図2に示したマルチルツボの平面図、図4は本発明方法で生育した大型のフッ化セリウム結晶の分光透過率の線図、図5は従来の方で生育したフッ化セリウム結晶の分光透過率の線図、図6は本発明方法で生育した大型のフッ化セリウム結晶のエネルギー分解能（137Cs）を示すエネルギースペクトラム図である。

【0011】図1～図3において、1は真空成長装置Aにおける底部が開いた中空のベルジャー、2はベルジャー1の開口した底部を塞ぐための蓋部材で、この蓋部材2は支柱部材3によって基板K上に水平に支持されている。

【0012】4は蓋部材2で密閉されたベルジャー1の内部略中央部に配設されたマルチルツボで、ここでは5本の縦長のルツボT1～T5が上部で一体化されたものを用いている。なお、結晶成長させる縦長ルツボの本数は、装置の大きさによって、任意に設定可能である。4aはマルチルツボ4を構成する各ルツボT1～T5の底部に設けられた種部、4bは同じく結晶の成長部、4cはこれらルツボT1～T5に共通の液溜部である。

【0013】5はマルチルツボ4を覆うようにこのルツボ4に遊嵌させたヒータ、6は更にこのヒータ5を覆うようにこのヒータ5に遊嵌させた断熱材である。なお、5aはヒータ5を支持する支柱である。

【0014】7はベルジャー1の内部を真空にするための油拡散ポンプ、7aは蓋部材2に接続する油拡散ポンプ7の吸気ダクト、8は油回転ポンプ、8aは油回転ポンプ8と油拡散ポンプ7を接続するパイプである。

【0015】9は引き下げ機、9aはこの引き下げ機9の作動杆である。この作動杆9aは、蓋部材2に設けられた孔（図示せず）に挿通され、その上部にマルチルツボ4を載置する載置台10が設けられている。11は作動杆9aに

外嵌させた密封リングで、蓋部材2と作動杆9aの接続部を完全に密閉し、ベルジャー1内の気密性を保持するためのものである。この引き下げ機9は、マルチルツボ4をベルジャー1内において引き下げるように作動する。

【0016】本発明を実施するための真空成長装置Aは上記のような構成のものであるが、この装置Aにはベルジャー1の内部に不活性ガスを導入するための導入管（図示せず）も設けられている。

【0017】而して、本発明は、上記構成の真空成長装置Aを用い、マルチルツボ4に入れた原料が溶融する温度までこの原料をフッ素雰囲気に保持し、フッ化セリウムの単結晶を成長させて大型のフッ化セリウム結晶を製造するが、以下、その工程について詳述する。

【0018】原料としては市販のフッ化セリウムをそのまま用いることもできるが、純度の高い大型のフッ化セリウム単結晶を得るためには、前処理をすることが好ましい。

【0019】前処理は、出発原料中の不純物（水分、酸素、遷移金属等）を減量し、かさ比重を大きくするために行われる。即ち、出発原料中の主として残留水分、酸素に比したフッ化鉛、テフロンを混合させてルツボに充填し、脱気しながら昇温、溶融したのち急冷し固化させる工程である。なお、この前処理は、上記の真空成長装置Aによりベルジャー1の内部に配置したルツボ（1本タイプのもの）を用いて行ってもよく、他の真空装置内で行ってもよい。

【0020】このようにして得られた原料を粉砕し、原料に対し2～3%のフッ化鉛、0.1～0.2%のテフロンを混合する。そして、まずマルチルツボ4の各ルツボT1～T5の底部に設けられた種部4aに(110)面の種を入れ、次いで各ルツボT1～T5に上記の粉砕してフッ化鉛、テフロンを混合した原料を入れる。

【0021】次に、マルチルツボ4を真空成長装置Aのベルジャー1内の載置台10に載置し、油拡散ポンプ7と油回転ポンプ8によって真空度 1×10^{-6} mmHgまで脱気し、ヒータ5により250℃まで昇温する。この温度で15～20時間保持した後、ベルジャー1内に不活性ガスとしてアルゴンを導入してベルジャー1内を封じ込み660mmHgまで真空度を下げる。

【0022】その後、1400℃まで約10時間かけて昇温するが、このときベルジャー1内が常圧（760mmHg）以上にならないようにする。次に、1400℃の温度を10時間保持した後、油拡散ポンプ7と油回転ポンプ8を作動させて脱気する。この工程によって、溶融液中に微量に残留しているガス不純物を除去する。

【0023】次に、ブリッジマン・ストックパーガー法による方法を用いて、1時間当たり0.8mm～1.5mmの速度でマルチルツボ4の引き下げを行い、結晶を成長させる。なお、結晶の成長に際してランダムに成長させると多結晶が発生し、除冷中に割れる要因となるため、本発

明では上記の通り、(110)面の種を用いて結晶を成長させる。(110)面の種を用いての成長は、最大結晶が安定に得られる。このようにして得られた大型結晶は、長さ100mm以上の単結晶で内部透過特性280nmまで、及び、分解能20%以内の品質が得られる。得られた結晶は外観上、白濁、青、銀灰色等の着色がなかった。なお、図4に本発明方法で生育した大型のフッ化セリウム結晶の分光透過率曲線を示してある。また、図6に、本発明方法で生育した大型のフッ化セリウム結晶(長さ100mm以上の単結晶)が20%以下のエネルギー分解能(137Cs)をもつことを示してある。

【0024】本発明では、原料がマルチルツボ4内において溶融するまで昇温するが、昇温中、原料に混合させたスカベンジャーのテフロンが低温で分解してフッ素を放出し、フッ化鉛が高温で分解してフッ素を放出するので、低温から高温に至るまで持続して原料がフッ素雰囲気内に保持される。従って、原料中の水分や酸素、遷移金属などの不純物によって原料が劣化することはない。

【0025】

【発明の効果】本発明は、以上の通りであって、本発明によれば、高エネルギーガンマ線のエネルギー測定や放射線医療機器等に使用される大型で高品位のフッ化セリウム単結晶を再現よく製造できる。

【0026】また、本発明により得られる大型フッ化セリウム結晶は、高エネルギーガンマ線用結晶として他の結晶と比較しても、十分な市場価値を有している。その理由は、本発明の原料を構成するセリウムは、希土類に属した元素で、鉱石中の含有量は最大であり、同時に採掘される他の微量元素の需要も高く、更にこれら希土類鉱石の精製分離はプラント化されているため、フッ化セリウムも安価となりその供給も安定しているからであ*

*る。なお、市販品でも、本発明による結晶成長が可能のところまで、精製されているものもあり、それらを使用すれば、更に市場価値は高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の大型フッ化セリウム結晶の製造方法を実施する装置の一例である真空成長装置の要部を断面にした正面図。

【図2】図1の真空成長装置内に配設されたマルチルツボの要部を断面にした正面図。

10 【図3】図2に示したマルチルツボの平面図。

【図4】本発明方法で生育した大型のフッ化セリウム結晶の分光透過率の線図。

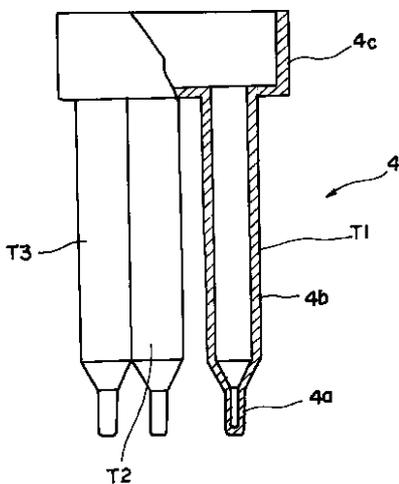
【図5】従来の方で生育したフッ化セリウム結晶の分光透過率の線図。

【図6】本発明方法で生育した大型のフッ化セリウム結晶のエネルギー分解能(137Cs)を示すエネルギースペクトラム図。

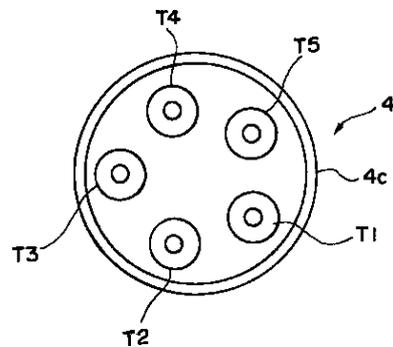
【符号の説明】

- 1 ベルジャー
- 20 2 蓋部材
- 3 支柱部材
- 4 マルチルツボ
- 5 ヒータ
- 6 断熱材
- 7 油拡散ポンプ
- 8 油回転ポンプ
- 9 引き下げ機
- 10 載置台
- 11 密封リング
- 30 A 真空成長装置

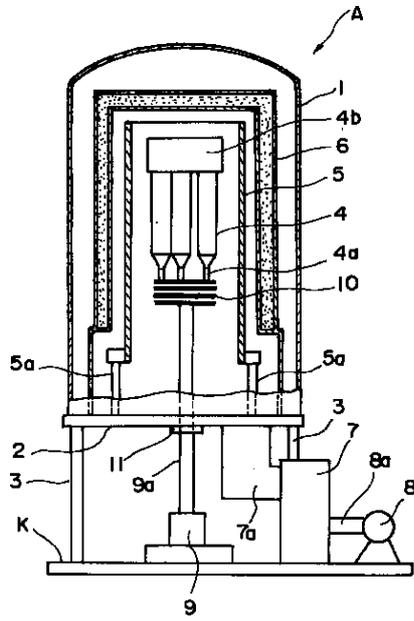
【図2】



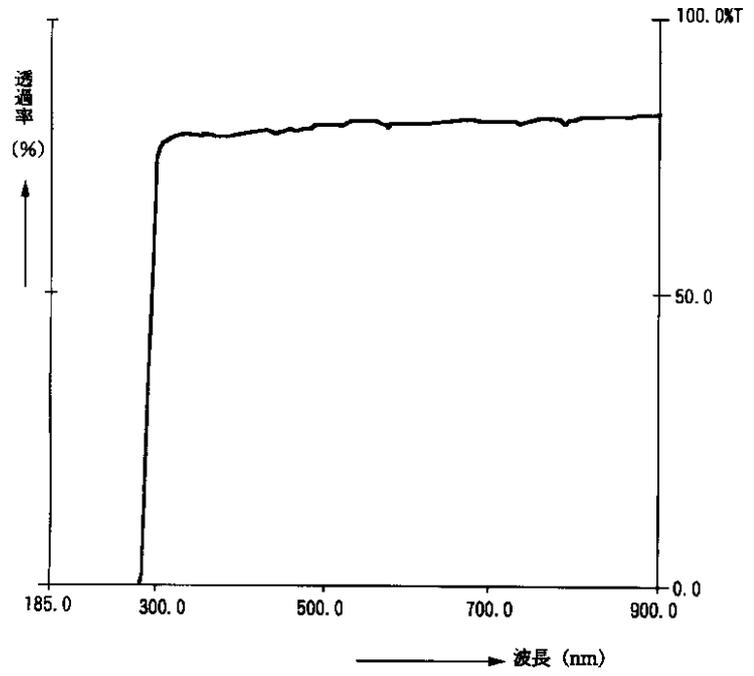
【図3】



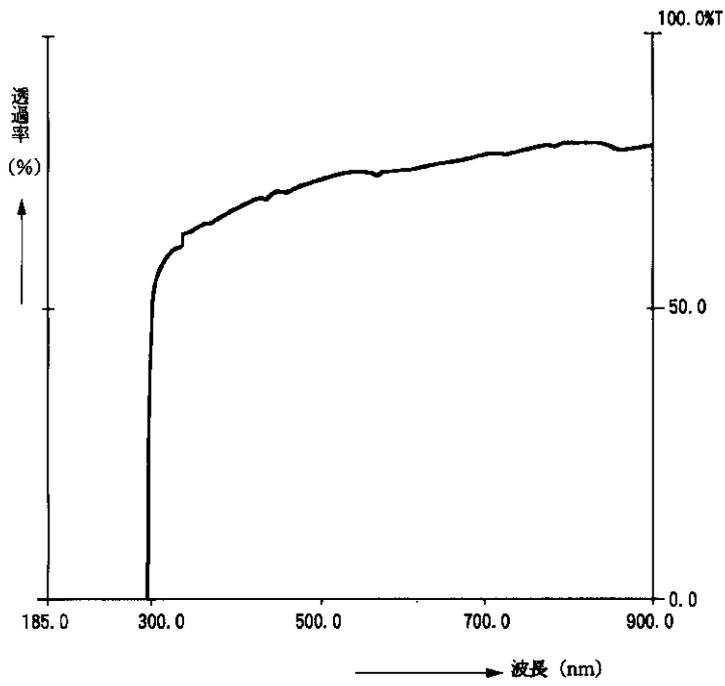
【図1】



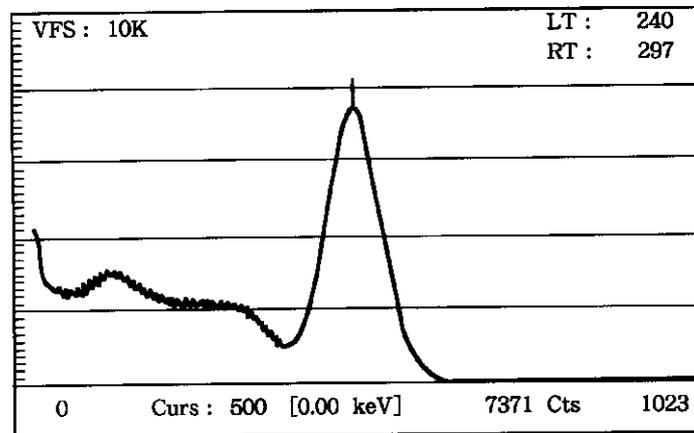
【図4】



【図5】



【図6】



Base 0 RoiNo. ■ Left 0 Right 0 Gross 0 Net 0

TYPE : CeF3
 SERIAL No. : Ce981515
 HIGH VOLTAGE : -1400 [V]
 PHOTO TUBE : R2256-02
 AMP GAIN : (OKEN 704-2) 128-2-90
 [SOURCE] : 137Cs
 [RESOLUTION] : 18.9 [%]

【手続補正書】

【提出日】平成12年2月10日(2000.2.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空成長装置内において溶融させた原料からフッ化セリウムを引き下げ法により結晶化させるに際し、前記原料を、その溶融温度に至るまでスカベンジャーとしてのフッ素化合物の分解によりフッ素雰囲気内に保持した後、真空中にて単結晶を成長させるフッ化セリウム結晶の製造方法において、前記フッ素化合物は、低温にて分解するテフロン及び高温で分解するフッ化鉛であることを特徴とする大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項2】 原料が溶融するまでの間、真空成長装置内に不活性ガスを導入して、昇温中は外部からの酸素、水分の進入を防止し、結晶の成長中は温度勾配を安定させるため前記装置内を高真空雰囲気内に保持する請求項1の大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項3】 単結晶の成長は、真空成長装置内に設け

られた数本の結晶成長ルツボでその底部に(110)面の種結晶を入れる種部を有し、上部に前記ルツボに共通の液溜部を有するマルチルツボを用いる請求項1又は2の大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項4】 原料は、水、酸化物などの不純物を含むフッ化セリウムの出発原料を複数のフッ素化合物のスカベンジャーを用いて精製する請求項1～3のいずれかの大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【請求項5】 精製するためのスカベンジャーは、テフロン及びフッ化鉛の併用である請求項4の大型フッ化セリウム結晶の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することを目的としてなされた本発明の構成は、真空成長装置内において溶融させた原料からフッ化セリウムを引き下げ法により結晶化させるに際し、前記原料を、その溶融温度に至るまでスカベンジャーとしてのフッ素化合物の分解によりフッ素雰囲気内に保持した後、真空中にて単結

晶を成長させるフッ化セリウム結晶の製造方法において、前記フッ素化合物は、低温にて分解するテフロン及び*
* び高温で分解するフッ化鉛であることを特徴とするものである。

フロントページの続き

(72)発明者 松本 義一

埼玉県上尾市上野31 - 2

(72)発明者 皆見 和宏

東京都板橋区中台 1 - 48 - 11 - 407

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE02 CD02 EA05 EA06

EC01 ED02 EG01 HA01 MB04

MB35