

(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2005-29895

(P2005-29895A)

(43) 公開日 平成17年2月3日(2005.2.3)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/24	C 2 3 C 14/24	B 2 G O 8 3
// G O 1 T 1/20	G O 1 T 1/20	B 2 G O 8 8
G 2 1 K 4/00	G 2 1 K 4/00	A 4 K O 2 9
	G 2 1 K 4/00	L

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L 外国語出願 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2004-197688 (P2004-197688)	(71) 出願人	591023136
(22) 出願日	平成16年7月5日 (2004.7.5)		アグファ・ゲヴェルト・ナムロゼ・ベン
(31) 優先権主張番号	03102003.5		ノートチャップ
(32) 優先日	平成15年7月4日 (2003.7.4)		AGFA-GEVAERT NAAML
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ZE VENNOOTSCHAP
(31) 優先権主張番号	03102004.3		ベルギー国モートゼール、セプテストラ
(32) 優先日	平成15年7月4日 (2003.7.4)		ト 27
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100103816
(31) 優先権主張番号	04101138.8		弁理士 風早 信昭
(32) 優先日	平成16年3月19日 (2004.3.19)	(74) 代理人	100120927
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 浅野 典子
		(72) 発明者	ガイド・ヴェレイケン
			ベルギー国モートゼール、セプテストラ
			ト 27 アグファ・ゲヴェルト・ナム
			ロゼ・ベンノートチャップ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸着装置

(57) 【要約】

特に燐光体又はシンチレータ材料のオンライン蒸着のために開発された蒸着装置であって、原材料の混合物を含有するつぼ；前記つぼと連通する少なくとも一つの入口及び線状スロット出口を持つ煙突；前記煙突内に含まれる一以上の線状加熱要素；加熱要素、遮熱要素及び冷却要素を含有する、前記つぼを包囲するオープンを含む蒸着装置。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記のものを含む蒸着装置：

- a) 原材料の混合物を含有するつぼ；
- b) 幅W及び長さLを有する、前記つぼと連通する少なくとも一つの入口及び線状スロット出口を持つ煙突；
- c) 前記煙突内に含まれる一以上の線状加熱要素；
- d) 加熱要素、遮熱要素及び冷却要素を含有する、前記つぼを包囲するオープン。

【請求項 2】

前記つぼ及び煙突の長手方向部分が一つの一体化された部分を形成し、かつその界面において材料損失を防止するために一片の材料から作られる請求項 1 に記載の蒸着装置。 10

【請求項 3】

少なくとも一つの線状加熱要素が前記煙突に装着されている請求項 1 又は 2 に記載の蒸着装置。

【請求項 4】

前記煙突の前記スロット出口の前記幅Wをその長さLに沿って調整する手段をさらに含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の蒸着装置。

【請求項 5】

前記煙突スロット出口が平均幅W1を有し、前記煙突入口が平均幅W2を有し、W2/W1の比が3より大きい請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の蒸着装置。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高エネルギー放射線検出及び像形成、特にコンピュータ放射線写真、スクリーン/フィルム放射線写真及び直接放射線写真に使用するために好適なスクリーン、パネル又はプレートに使用される、シンチレータ又は燐光体シートの製造又は生産における燐光体又はシンチレータ材料のオンライン蒸着のために特に開発された蒸着装置に関する。

【背景技術】

【0002】

放射線写真においては、被写体の内部は、X線、線及び高エネルギー素粒子線、例えば線、電子ビーム又は中性子線の群に属する、イオン化放射線としても知られる高エネルギー放射線である透過放射線によって再現される。 30

【0003】

透過放射線を可視光及び/又は紫外放射線に変換するため、“燐光体”と称される“ルミネセント”物質が使用される。例えばCRTスクリーンに使用されるカソードルミネセント燐光体は二つの関連したルミネセント特性（蛍光及び燐光）を示す。蛍光は電子ビーム励起の時間中に燐光体から放出された光のルミネセント発生又は放出である。燐光は電子ビーム励起の休止後に生じる燐光体からの光の放出である。燐光の持続時間、又は残光の減衰割合は定常状態の蛍光の明るさの10%レベルに減少又は減衰するために燐光のために要求される時間の測定値として通常表示される持続性として示される。 40

【0004】

例えばUS - A 3 8 3 8 2 7 3 に開示されているような公知のX線像増倍管では、入力スクリーンは蛍光層又はシンチレータとして一般に言及されるX線増感放射線変換層を付着したガラス又はアルミニウムの如き支持体を含む。

【0005】

従来の放射線写真システムでは、X線写真は、被写体を通して像に従って透過し、かついわゆる増感スクリーン（X線変換スクリーン）において対応する強度の光に変換されたX線によって得られる。そこでは燐光体粒子は透過されたX線を吸収し、それらを可視光及び/又は紫外放射線に変換する。写真フィルムはX線の直接衝突に対してより可視光及び/又は紫外放射線に対しての方がより感受性がある。実際には前記スクリーンによって 50

像に従って放出された光は密着する写真ハロゲン化銀乳剤層を照射し、それは露光後、現像されてX線像と一致した銀像をそこに形成する。

【0006】

例えばUS - A 3859527に記載されているように光刺激性貯蔵燐光体が使用されるX線記録システムが開発されており、前記燐光体はそれらのX線照射時の即座の光放出(即発)に加えて、X線エネルギーの大部分を一時的に貯蔵する性質を有する。前記エネルギーは光刺激に使用される光とは異なる波長の蛍光の形の光刺激によって放出される。前記X線記録システムでは光刺激時に放出された光は光電子的に検出され逐次電気信号に変換される。かかる燐光体で被覆された貯蔵スクリーン又はパネルは入射パターンに従って変調されたX線ビームに露光され、その結果としてX線放射パターンと一致して、エネルギーが被覆された貯蔵燐光体に一時的に貯蔵される。露光後ある間隔で、可視又は赤外光のビームは貯蔵されたエネルギーの光としての放出を刺激するためにパネルを走査する。その光は検出されて逐次電気信号に変換され、それは可視像を生成するように処理される。刺激光は例えば光増倍管の如き光電気変換要素を利用することによって電気信号に変換されることができ、燐光体は走査ビームによって刺激されるまで入射X線エネルギーをできるだけ多く貯蔵すべきであり、貯蔵されたエネルギーをできるだけ少なく放出すべきであることは明らかである。これは“デジタル放射線写真”又は“コンピュータ放射線写真(CR)”と称される。

10

【0007】

最近、病院では患者のX線露光直後にコンピュータモニター上にX線像を得る傾向が増加している。そのデジタル化情報を貯蔵及び送信することによって、診断のスピード及び効率は増強される。従って直接デジタル診断X線像を与える“直接放射線写真”は放射線写真装置における適応された検出パネルの露光後、従来のスクリーン/フィルムシステムの代わりに好ましくなる。X線量子は“像ピックアップ”要素としてソリッドステート平面検出器を利用することによって電気信号に変換される。かかるフラット検出器は一般に“フラットパネル検出器”と称され、二次元に配置される。a-Seの如き検出手段として光伝導性材料をそこで使用し、電子の負電荷及び正孔の正電荷をX線エネルギーによって発生し、前記X線エネルギーをそれらの分離された電荷に直接変換する。かくして得られた電荷は微細領域単位で二次元に配置された読み出し要素によって電気信号として読み出される。

20

30

【0008】

さらに間接タイプのフラットパネル検出器が知られ、そこではX線エネルギーはシンチレータによって光に変換され、変換された光は微細領域単位で二次元に配置されたa-Siの如き光電気変換要素によって電荷に変換される。電荷は微細領域単位で二次元に配置された光電気変換読み出し要素によって電気信号として再び読み出される。

【0009】

さらに直接放射線写真検出器が知られ、そこではX線エネルギーはシンチレータによって光に変換され、変換された光はレンズ又は光ファイバーの如き変換体を通して同じ平面内でマトリックスに従って配置された一以上のCCD又はCMOSセンサ上に投射される。CCD又はCMOSセンサの内側では、光電気変換、及び電荷電圧変換によって、各画素ごとに電気信号が得られる。それゆえ、このタイプの検出器はソリッドステート平面検出器としても規定される。

40

【0010】

燐光体スクリーン又はパネルを使用するいかなる放射線写真システムによっても、特に本発明の範囲内ではデジタル放射線写真システムにおいて生成される像品質は燐光体スクリーンの構成に大きく依存する。一般に、X線の所定量の吸収において燐光体スクリーンが薄いほど、像品質は良好になるだろう。これは燐光体スクリーンの燐光体に対する結合剤の比率が低いほど、そのスクリーン又はパネルで達成されうる像品質は良好になることを意味する。従って、最適なシャープネスは結合剤が全くないスクリーンが使用されるときに得られることができる。かかるスクリーンは例えば支持体上の燐光体材料の物理蒸着

50

(それは熱蒸着、スパッタリング、電子線蒸着などであってもよい)によって製造されることができ、かかるスクリーンは化学蒸着によっても製造されることができ。しかしながら、この製造方法は入手可能な全ての任意の燐光体で高品質スクリーンを製造するためには使用されることができない。上述の製造方法は高い結晶対称性及び単純な化学組成を有する燐光体結晶が使用されるときに最良の結果に導く。従って好ましい例では貯蔵スクリーン又はパネルにおけるアルカリ金属ハロゲン化物燐光体の使用は貯蔵燐光体放射線の分野で良く知られており、これらの燐光体の高い結晶対称性は構造化されたスクリーン及び結合剤のないスクリーンを与えることができる。

【0011】

アルカリハロゲン化物燐光体を有する結合剤のないスクリーンが製造されるとき、かかるスクリーンを使用するときに得られうる像品質を向上するために燐光体結晶を幾つかの種類のパイル又は柱状ブロック、針、タイルなどのように蒸着させることが有益であることが開示されている。US - A 4769549では結合剤のない燐光体スクリーンの像品質は燐光体層が細い柱で形成されたブロック構造を有するときに改良されることが開示されている。US - A 5055681ではパイル状構造でアルカリハロゲン化物燐光体を含む貯蔵燐光体スクリーンが開示されている。またEP - A 1113458では選択された蒸着されたCsBr:Eu燐光体を与えられた燐光体パネルが開示され、そこでは結合剤のない燐光体が最適化された像品質のために微細な針状結晶として存在する。

【0012】

シンチレータの化学組成及び層厚さの均一性の観点から、一定スピード、像品質及び診断信頼性のために、貯蔵燐光体プレートの製造において二次元パネル表面全体にわたって前記一定の組成及び層厚さを与えることが最も重要であることは明らかである。従って、均一な被覆プロファイルを得るように努力すべきである。

【0013】

真空蒸着装置において支持体を被覆する装置がプレートの形の回転可能な支持体保持構造を含む、US - A 4449478のような蒸着技術を利用する製造方法は数及び被覆される面積において制限される被覆パネルを与える。さらに、正方形又は矩形パネルが望ましいとき、蒸着源の上で円形対称性で回転するプレート上に蒸着されない極めて多くの高価な残留物が作られる。加えて、かかる回転支持体上に固定された源から材料を蒸着するとき、一定の厚さを有する層を得ることは困難である。回転軸を中心として持つ支持体上の円は同一の蒸着履歴を持つだろう。これは中心対称性厚さプロファイルを作り、それは蒸着された層の厚さが特別な手段(例えばマスクの使用、但し材料損失に導くだろう)がとられない限り、矩形支持体の側部のいずれに沿っても一定でないことを意味する。

【0014】

真空蒸着装置においてバッチ方式(プレート対プレート)で硬い支持体を被覆するための装置が運搬機構によって負荷チャンバーから非負荷チャンバーへ運搬される支持体ホルダーを含む。US出願2003/0024479のような蒸着技術を利用する製造方法は工程収率において制限された被覆パネルを与える。別のバッチ法はUS - A 6402905に記載され、そこでは一般に蒸着被覆法が適用され、それによって蒸気は一般に従来技術に適用されるように蒸着領域に垂直な一つの軸のまわりで回転する支持体上に蒸着される。また、そこでは支持体上の蒸着厚さ分布の不均一性を制御及び補償するためのシステム及び方法が記載される。

【0015】

かかるバッチ法では被覆失敗は一般にパネルの完全な損失に導くだろう。さらにかかるバッチ法では原材料の高い損失が常にあるだろう。

【0016】

支持体の変形性の不足はまた、支持体上の燐光体又はシンチレータ層の被覆のフォーマットを真空蒸着チャンバーの最大横断面に制限する。異なるあつらえたサイズの燐光体プレートが利用可能であるように製造プロセスにおける層厚さが大きな表面積にわたって一定である燐光体又はシンチレータプレート又はパネルの製造方法を提供するための解決策

10

20

30

40

50

は2003年3月20日に出願されたEP出願No. 03100723及び2004年3月20日に出願されたEP出願No. 04101138に与えられている。そのプロセスは同じ蒸着法から高い工程収率を生じ、従って極めて大きな可撓性支持体上に燐光体又はシンチレータプレート又はパネルを製造する方法であって、これらの大きな表面積を所望のフォーマットに切断し、物理的、化学的又は機械的損傷、又はそれらの組合せに対してこれらの可撓性プレート又はパネルを保護する方法を提供する。そこには多くの手段が記載されているが、特に全てのフォーマットのコンピュータ放射線写真、スクリーン/フィルム放射線写真及び直接放射線写真における走査装置において使用準備のできたスクリーン、プレート又はパネルが考えられるとき、診断像形成品質のために、パネルのダスト又は汚れをなくすことが極めて重要である。

10

【0017】

2003年7月4日に出願されたEP出願03102003において確立されているように、加熱された容器に存在する液化された原材料の吐き出しによる燐光体又はシンチレータの不均一な蒸着を生じる“スポットエラー”又は“ピット”を避けるために注意を払うべきである。表面における望ましくない不均一の物理的存在に加えて、スピード又は感度における差は特にそれらの燐光体がシンチレータとして直接放射線写真に、即発燐光体として増感スクリーンに又はコンピュータ放射線写真(CR)に使用される刺激性燐光体として貯蔵パネルに使用するために好適であるとき、診断像形成に使用するためのスクリーン、プレート又はパネルとしてのその使用に実際に負担を掛けるかもしれない。

【0018】

二つのプレート又はカバーを含むアセンブリであって、それらのうちの 하나가最外プレート又はカバーであり、両方が少なくとも一部において、原材料を含有する底部及び周囲側壁を有するつぼの開放側をカバーする表面領域上に穿孔パターンを有するものであり、前記最外カバーはつぼの前記開放側をカバーする前記カバーより前記つぼから遠い距離に装着されており、両カバーは前記二つのプレート又はカバーの間の距離の少なくとも10倍の前記最外カバーへの距離からつぼの底部に垂直な方向の軸を通して見たときにその内容物を観察することができないように互いに対して装着されるアセンブリはその問題のための解決策として提供されている。しかしながら、燐光体プレートの表面全体にわたってスピードの均一性を与えるだけでなく、燐光体プレート上に同じ被覆量の均一に分布された蒸着燐光体層に対して可能な最高に達成可能なスピードも提供することが永遠

20

30

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0019】**

それゆえ本発明の目的は燐光体又はシンチレータプレートを製造するために開発された蒸着装置を提供することであり、大きな面積のプレートから作られた前記プレートは前記大きな面積のプレートの全面積にわたってスピード及びシャープネスにおける改良された均一性をさらに示し、使用準備するときのそれらの寸法にかかわらず、それらのプレート又はパネルは所望の寸法を有するプレートに切断した後に蒸着中及び/又はその後が発生するダスト又は汚れによる欠陥が全くないものである。

40

【0020】

他の目的は以下の記述から明らかとなるだろう。

【課題を解決するための手段】**【0021】**

上述の有利な効果は請求項1に述べられた特別な特徴を有する特別な蒸着装置によって有利に実現される。本発明の好ましい例のための特別な特徴は従属請求項及び図面に述べられている。

【0022】

本発明のさらなる利点及び具体例は以下の記載及び図面から明らかになるだろう。

【0023】

50

図面の簡単な記述

以下の図面は被覆が行われる蒸着装置の図を表す。本発明による装置の好ましい例を示すこれらの図面は決してそれらに限定されないことは明らかである。

【0024】

図1は2004年3月19日に出願されたEP出願No. 04101138から知られており、真空チャンバー(1)として作用する封止された領域を示し、可撓性シート(5)は蒸気流(16)を通して矢印(21)によって示される方向に移動する二つの運搬ローラ(即ち下方の運搬ローラ(6)及び上方の運搬ローラ(20))のまわりで延ばされ、蒸気流(16)はるつぼ、トレイ又はポート(3)に存在しかつ前記蒸気流(16)を発生する蒸気源を与えるために加熱される原材料の混合物(4)によって与えられ、るつぼ、トレイ又はポート(3)は容器(25)、内部加熱された煙突(26)及び制御可能な出口(27)を与えられ、燐光体層を(好ましくは連続的な)多数の連続工程で蒸気流を通過する可撓性シート(5)上に蒸着させ、可撓性シート(5)は真空チャンバー(1)を去らず、少なくとも前記蒸着工程中、封止された領域は真空条件下で維持される。図は限定されないこと及び多くの構成が2003年3月20日付出願のEP出願No. 03100723及び2004年3月19日付出願のEP出願No. 04101138から既に述べられたような真空チャンバー(1)の空間内で可能であることは明らかである。

10

【0025】

ダスト又は汚れを避ける目的を達成するために存在する特定の部品は可撓性支持体シート(5)上に存在する場合は燐光体又はシンチレータ層を蒸着する前に除去される支持体(5)の保護箔(29)である。保護箔は上部ローラ(24)上に巻き上げられかつ収集され、その後所望によりダスト又は汚れ残留物をさらに除去するためにコロナ放電を適用し、蒸着を開始する。

20

【0026】

ローラ上に支持体ウェブを位置させるための手段として作用する吸引テーブル(30)は巻き出しローラ(23)によって与えられかつ燐光体又はシンチレータ蒸着後に積層ユニット(36)を介して適用された保護積層箔(37)の正確な位置決めを与えるためにさらに使用される。特別な例では積層箔(37)、剥離箔(46)及びそれらの間の接着剤層からなる積層パッケージの積層剥離箔(46)はガイドローラ(45)上に案内され、支持体シート(5)上に存在する初期離層箔のための同じ離層収集ローラ上に巻き上げられる。

30

【0027】

蒸着の均一性をさらに改良する目的を達成するために存在する特定の部品は加熱システムである：煙突(26)の壁上にシンチレータ又は燐光体材料の凝縮を避けるためになるつぼ内の温度をあるレベルに維持するために既に述べられたものに加えて、蒸気をそれに通過させるためのスリットを有する遮熱材(41)が温度を高い所望レベルに維持する別の源として作用する。

【0028】

蒸着の均一性のための別の重要な部品は封止された領域内の熱の損失を避ける反射ケージ(10)である：その空間配置は蒸着の均一性及び再現性のためにさらなる過剰な手段を避けるように最適化される。それにもかかわらず別の重要な部品は支持体中に十分な熱を持つために“オフ”及び“オン”状態を与える冷却ユニット(39)である：いったん燐光体が蒸着を開始すると、支持体の温度の増加で冷却が“オン”状態に切り換わり、一方冷却中のさらなる温度減少は実施例にさらに説明されるように“オフ”状態に切り換わることによって補償される。

40

【0029】

制御及びかじ取り部品はランプの近くでかつ燐光体又はシンチレータ原材料レベルの下のるつぼの内側の(タンタル)保護された熱電対(44)及び外側るつぼ壁と接触する熱電対(43)である。

【0030】

50

重要な制御部品はキャパシタンス測定に基づいて蒸着されたシンチレータ又は燐光体層の厚さを決定する厚さ測定システム(22)である。

【0031】

さらに全手順中、支持体シート(5)上の緊張の制御及び調整のための一以上の圧力調整シリンダ(31)が存在する。

【0032】

図2は、煙突(26)内に一つの煙突ヒータ(28)を有し、煙突ヒータ(28)の下になるつぼの反対側に位置された入口(47)を有するつぼ(3)の詳細像を示す。図2Bは図2Aに示されたつぼ(3)の改良版を図示し、そこではつぼの上部分が折り曲げられ広げられている。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

本発明の目的を達成するために、下記のものを含む蒸着装置が提供される：

- a) (蒸着された燐光体又はシンチレータ層を製造するための)原材料の混合物を含有するつぼ；
- b) (前記原材料の蒸気を前記つぼの外に向けるための)幅W及び長さLを有する、前記つぼと連通する少なくとも一つの入口及び線状スロット出口を持つ煙突；
- c) (凝縮を避けるために煙突を加熱し、支持体に対して原材料の飛び跳ねを克服するように適応された)前記煙突内に含まれる一以上の線状加熱要素；
- d) (原材料の混合物を含有するつぼを加熱するための)加熱要素、遮熱要素及び(環境の加熱を防止するための)冷却要素を含有する、(つぼを加熱するための)つぼを包囲する(電氣的に加熱された)オープン。

20

【0034】

本発明による蒸着装置は特別な例においてつぼ(3)及び煙突(26)の長手方向部分が一つの一体化された部分を形成し、かつその界面において材料損失を防止するために一片の材料から作られるようにつぼ及び煙突を与えられる。

【0035】

本発明による蒸着装置は前記(内部加熱された)煙突(26)内に装着された少なくとも一つの線状加熱要素をさらに有する。

【0036】

本発明による蒸着装置は好ましい例では三つの線状煙突加熱要素(煙突ヒータ28)をさらに有し、それらの加熱要素は前記スロット出口に対して装着され、かつ前記原材料からの蒸発粒子が前記スロット出口を通過して逃げるための直接的な通路が全くないように位置づけられる。かかる配置は特に噴き出しを避けるために要求され、煙突ヒータはそらせ板として作用する。別の例では耐火プレート、例えばタンタルプレートはそらせている煙突ヒータの下でつぼの内部に装着される。前記つぼ及び前記プレートは燐光体又はシンチレータ材料の均一な蒸着のため、熱伝導アセンブリ全体にわたってさらなる均一な加熱を与えるために電極対間にさらに装着される。

30

【0037】

本発明による蒸着装置では前記(制御可能な)スロット出口(27)は矩形スロット出口である。

40

【0038】

本発明による蒸着装置では前記線状煙突加熱要素(28)が上又は下方向の位置に移動可能であることが特別な利点である。

【0039】

さらなる例では本発明による蒸着装置は前記煙突のまわりに遮熱材(41)を含む。前記遮熱材は図1に示されるようなスリットをさらに与えられ、蒸気が蒸着される領域を通過するキャリアローラの余計な加熱を避ける。

【0040】

本発明による蒸着装置は前記煙突(26)の前記スロット出口(27)の前記幅Wをそ

50

の長さLに沿って調整するための手段をさらに含む。

【0041】

本発明による蒸着装置において前記煙突スロット出口(27)は平均幅W1を有し、前記煙突入口(47)は平均幅W2を有し、 $W2/W1$ の比は3より大きい。

【0042】

本発明による蒸着装置の別の例では前記煙突スロット出口(27)は平均幅W1を有し、前記煙突入口(47)は平均幅W2を有し、 $W2/W1$ の比は4より大きい。

【0043】

本発明による蒸着装置のさらに別の例では前記煙突スロット出口(27)は平均幅W1を有し、前記煙突入口(47)は平均幅W2を有し、 $W2/W1$ の比は8より大きい。 10

【0044】

本発明による蒸着装置は封止された領域内に少なくとも二つの円柱形キャリアローラ(6)をさらに有し、前記キャリアローラの各々は互いに平行な配置の軸を有する。

【0045】

本発明による蒸着装置は封止された領域内に燐光体又はシンチレータ層を被覆するための支持体として可撓性支持体を有するシート又はパネルをさらに有し、前記領域は可撓性支持体を運搬するための少なくとも二つの円柱形キャリアローラを含み、前記円柱形キャリアローラの各々は互いに平行な配置の軸を有する。

【0046】

特別な例では本発明による蒸着装置は前記領域において前記層に対して所望の燐光体又はシンチレータ組成を与える原材料の混合物を含有する二以上のるつぼをさらに含む。 20

【0047】

本発明による蒸着装置は積層ユニットをさらに含む。

【0048】

別の例では本発明による蒸着装置は積層ユニットに加えて、さらに離層ユニットを含む。

【0049】

本発明による蒸着装置は一つのキャリアローラに対してその軸まわりにモータによって制御された方法で回転する能力を与え、一方他のローラは前記一つのローラの動きによって回転し、回転中、ローラ上の可撓性支持体の位置は前記可撓性支持体の位置調整を与える圧力調整シリンダに接続された光学位置センサによって制御される。 30

【0050】

本発明による蒸着装置では前記キャリアローラは熱絶縁層及び/又は複数の耐熱性コイルスばねによって前記可撓性支持体から熱的に絶縁されており、前記コイルばねは前記コイルばねが前記円柱形キャリアローラの軸と平行な線と $20^\circ \sim 40^\circ$ の範囲の角度を作るような方法で円柱体の長さにならって装着される。

【0051】

本発明による蒸着装置は前記円柱形キャリアローラに沿って設置されたアドレス可能な冷却ユニット及び調整可能なヒータをさらに含む。本発明による蒸着装置では前記冷却ユニット(39)は後側上に室温の水で冷却された黒体冷却要素、及び前記冷却要素の前又は支持体側上に多数のスラットの形のルーバのアドレス可能な(開放又は閉鎖)スクリーンから形成される。 40

【0052】

本発明による蒸着装置では一組の高温形が前記円柱形キャリアローラの全幅にならって装着される。

【0053】

さらに、本発明による蒸着装置では前記円柱形キャリアローラは熱放射線のための反射ケージによって空間的に包囲される。

【0054】

好ましい例では本発明による蒸着装置は原材料を与えられ、前記原材料は燐光体プリカ 50

ーサとして少なくとも $Cs_xEu_yX_{x+y}$ を含み、 y に対する x の比率は 0.25 の値を越え、 X は Cl, Br 及び I 及びそれらの組合せからなる群から選択されるハロゲン化物である。

【0055】

別の好ましい例では本発明による蒸着装置は原材料を与えられ、前記原材料は燐光体ブリカーサとして少なくとも $CsBr$ 及び $Cs_xEu_yX_{x+y}$ を含み、 y に対する x の比率は 0.25 の値を越え、 X は Cl, Br 及び I 及びそれらの組合せからなる群から選択されるハロゲン化物である。

【0056】

光刺激性燐光体は酸化アルミニウム、二酸化シリコン、及び/又は酸化ジルコニウムの如き金属酸化物をセシウム 1 mol あたり 0.5 mol 以下の量で含有してもよい。さらに少量の Cs 以外のアルカリ金属 (Li, Na, K, Rb) 及びアルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr, Ba) の各々を示されているようにそれぞれ 10 ppm 未満及び 2 ppm 未満の量で CsBr:Eu マトリックスに存在させてもよい。Eu 以外の希土類元素の各々及び他の元素の各々を通常の条件下ではそれぞれ 20 ppm 未満及び 10 ppm 未満の量で同じ CsBr:Eu マトリックスにさらに存在させてもよい。

【0057】

シンチレータ又は燐光体材料が本発明の蒸着装置において蒸着される支持体材料として、ガラス、セラミック材料、ポリマー材料又は金属；より好ましくはガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、アルミニウム、Pyrex (登録商標)、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、サファイア、セレン化亜鉛、Zerodur (登録商標)、セラミック層及びアルミニウム、鋼、黄銅及び銅から選択される金属又は合金を使用することができる。支持体は原則としてそれらに限定されるべきではなく、本発明の被覆方法に一般に適用されるような範囲のエネルギーの付加後、例えば溶融によるような不可逆性の変形に抵抗するいかなる金属又は合成材料も使用のために好適である。本発明の方法において可撓的に動く支持体として特に好ましいものは支持体全体にわたって完全に均一な温度を可能にする極めて良好な熱伝導性材料としてのアルミニウムである。特に有用なアルミニウム支持体は限定されないが、輝かされた陽極酸化アルミニウム、アルミニウム鏡及び酸化物パッケージ、さらに所望によりパリレン層を有する陽極酸化アルミニウム、及び銀鏡及び酸化物パッケージ、さらに所望によりパリレン層を有する陽極酸化アルミニウム (ALANOD、ドイツから入手可能) が推奨される。従って、好ましい可撓性支持体として保護箔でカバーされた陽極酸化アルミニウム支持体層が推奨される。かかる陽極酸化されたアルミニウム支持体層は 50 ~ 500 μm の範囲、より好ましくは 200 ~ 300 μm の範囲の厚さを有する。かかる陽極酸化されたアルミニウム支持体は蒸着された燐光体又はシンチレータに関して特に好ましい接着特性を示し、500 μm ~ 1000 μm の厚さを有するシンチレータ層で被覆された可撓性アルミニウム支持体を曲げたときであってもシンチレータ又は燐光体 “フレイク” の離層又は “クラック” を起こさない：本発明の蒸着装置で作られるとき望ましくないクラックの発生に関して全く問題に遭遇しなかった。支持体の装着は好ましくは吸引テーブル (30) によって行われ、そこでは可撓性支持体上の張力制御は 2 ロール (一方 (上方) のロールが他方 (下方) のロールの上に存在する) の構成の場合に一方のロールを押し上げる (空気) 圧力シリンダ (31) を調整することによって行われる。前記装着工程では支持体の二つの端は耐熱性接着剤で、一以上の (例えば一對の) リベットで又はそれらの組合せで一緒に接着される。

【0058】

本発明の蒸着装置では一つのキャリアロールは制御された方法でその軸まわりでモータによって回転し、他のロールは前記一つのロールの動きによって回転し、回転中、ロール上の可撓性支持体の位置は前記可撓性支持体の位置調整を与える圧力調整シリンダに接続された光学位置センサによって制御される。前記可撓性支持体上に最初に積層された保護積層箔はいったん前記可撓性支持体が緊張させられると前記離層工程において除去される

。前記保護積層箔は本発明の蒸着装置の真空チャンバーに存在する離層ユニットを使用して、離層によって真空下で除去される。前記箔は例えばポリエチレン箔、ポリイミド箔及びポリエステル箔のようなポリマー箔であるが、それらに限定されない。

【0059】

本発明の蒸着装置ではキャリアローラは耐熱性コイルばねが円柱形キャリアローラの軸と平行な線と 20° ～ 40° の範囲の角度を作るような方法で円柱体の長さにならって装着された複数の耐熱性コイルばね及び/又は熱絶縁層によって前記可撓性支持体から熱的に絶縁される。より好ましくは前記コイルばねは 25° ～ 35° の範囲の角度を作り、より一層好ましくは約 30° の角度が考えられる。

【0060】

本発明の蒸着装置の真空チャンバーに残る空間が大きいほど、利用可能な制御部位が多くなる。自由空間には例えば移動する可撓性支持体上への均一な蒸着を最適化することに関して異なる部位での温度制御のためのセンサ及び熱制御手段を与えることができる。そうでなければ例えば赤外線によるような加熱によって温度を局部的に増大するための手段が真空チャンバー中に与えられ、そこでは自由空間は(例えばローラの近隣に又は真空チャンバー内の臨界的部位に)かかる設置を可能にする。

【0061】

本発明の蒸着装置において蒸着が行われている間、前記可撓性支持体の温度は調節可能なヒータによって及び支持体に沿って設置されたアドレス可能な冷却ユニットによって $150 \sim 300$ 、より好ましくは $150 \sim 250$ 、さらにより好ましくは $180 \sim 220$ の範囲(ターゲット温度は約 200 であると考えられる)に維持される。ヒータとして、赤外線ヒータが有利に使用される。特に後に反射スクリーンを有する前記支持体に沿って水平に、例えば縦方向に配置された大きな石英ランプが使用される。しかしながら、垂直配置は除外されない。追加の赤外線ヒータとして後に反射スクリーンを有する少なくとも二つの小さな石英ランプが可撓性支持体の縁において使用され、前記支持体の中央と縁の間の温度差を減らす。大きな縦方向石英ランプと約 60° の角度を作るために前記追加のランプが配置されることが有利である。さらに小さなランプの電池が後述の実施例の追加実験に記載されるように有利に使用される。

【0062】

本発明の蒸着装置では冷却ユニットは後側上の室温の水で冷却された黒体冷却要素、及び前記冷却要素の前又は支持体側上の多数のスラットの形のルーバのアドレス可能な(開放又は閉鎖)スクリーンから構成される。その一つの例では前記スラットは互いに部分的に重ならせてそれらの長い側を支持体の移動方向に沿って置かれ、それによって前側上で反射する能力(“冷却オフ”)及びそれらの長い軸に沿って回転する能力(“冷却オン”)を与える。本発明によれば前記温度は測定及び登録され、前記可撓性支持体の全幅にわたる温度プロファイルは支持体加熱及び/又は支持体冷却をかじとるための入力として使用される。

【0063】

本発明の蒸着装置では温度は一組の高温計によって前記可撓性支持体の全幅にわたって測定される。一つの例では前記高温計は上部にパラボラ反射器を有するレンズベースの高温計である。その好ましい例では前記反射器は金蒸着された鏡であり、前記パラボラ反射器の各焦点は対応する高温計レンズの各焦点と一致するように配置される。蒸着された材料の層厚さを制御するための手段は所望の厚さが達成されたときに蒸着工程を停止するように設置されることが有利である。本発明の蒸着装置では前記封止された領域は前記シンチレータ又は燐光体層を蒸着しながら厚さを決定する厚さ測定システムを制御部としてさらに含み、前記測定システムはキャパシタンス測定に基づく。さらに前記可撓性支持体は熱放射線のための反射ケージによって空間的に包囲される。

【0064】

本発明の蒸着装置の積層ユニットでは前記燐光体又はシンチレータ層を蒸着した後に保護箔を与えられてもよい。この一時的な保護層は切断前又は後に離層工程によって除去さ

10

20

30

40

50

れてもよく、又は永続する保護箔層であってもよい。積層工程は最初の支持体ウェブの位置決め中にすでに前に使用された吸引テーブル(30)を利用することが有利である。

【0065】

本発明の蒸着装置では離層ユニットは一以上のローラ(35)によって離層巻き上げローラ(33)に装着される離層先駆体(34)を利用することが有利である。別の例では離層は前記離層ユニット上に前記保護積層箔をフック又は固定することによって行われる。さらなる側面によれば前記燐光体又はシンチレータ層を蒸着した後に前記保護箔を積層する工程によって与えられる前記保護箔は永続する保護層であり、前記永続する保護層は巻き上げローラ上に巻き上げられかつさらなる離層工程において除去される剥離層を含む保護層パッケージから与えられる。

10

【0066】

本発明の蒸着装置では前記燐光体又はシンチレータ層を蒸着した後に前記箔を積層する工程によって与えられる保護箔は永続する保護層であり、前記永続する保護層は保護積層箔を最初に与えられたときに前記可撓性支持体の離層工程中に使用される同じ離層ユニットによってさらなる離層工程において除去される剥離層を含む保護層パッケージから与えられる。積層パッケージにおけるかかる保護層は一方の側に接着剤層を、他方の側に剥離層を有するポリマー層からなることが有利である。好ましい剥離層(剥離ライナーとも称される)は例えば接着剤層と接触したシリコン処理されたポリエチレンテレフタレート剥離層であり、一方保護箔は例えばポリエチレン箔、ポリエステル箔又はポリイミド箔のようなポリマー箔であるが、それらに限定されない。積層パッケージは積層箔を供給するための機構を有する積層ユニット(36)を通過することが有利であり、保護箔は蒸着された燐光体層上に積層されるためには剥離層から離層される。この操作が真空で有利に行われるとき、燐光体層はダスト及びほこりが全くなく、本発明の目的に対応する。剥離層はさらに保護された支持体上に存在する最初の積層体の離層のために利用可能であるのと同じ離層収集ローラへガイドローラ(45)上で案内される。支持体上の最初の積層体の特別な存在は本発明の目的を十分に達成するために考えられていることは明らかである。例えばポリエチレン保護された陽極酸化アルミニウム支持体で開始することによって利点を得られるが、それに限定されない。

20

【0067】

所望のフォーマットを有するシート又はパネルに燐光体又はシンチレータ層で被覆された前記可撓性支持体を切断することは本発明の蒸着装置の真空チャンバーの外で行う。

30

【0068】

真空圧力(真空条件は少なくとも 10^{-1} mbarであり、もし被覆装置の好ましい構成において達成可能であるなら 10^{-4} mbar以下にも相当する)下での封止された領域内の一般的配置では、容器は好ましくは図2に図示されたように前述のような一つのるつぼである。二次元に被覆される表面の各方向に配置された複数のるつぼを使用することは除外されない。さらにEP出願No. 03102003及び03120004(ともに2003年7月4日出願)に記載されるようになるるつぼに関して考慮した有利な手段を使用することが推奨される。

【0069】

本発明の蒸着装置の容器(るつぼ)中の原材料の組成は望むような最終組成又は被覆組成を与えるように選択され、前記組成は存在する原材料の比率によって決定されることは明らかである。原材料の比率は蒸発された原材料の蒸着後に所望の化学燐光体又はシンチレータ組成を与えるために選択される。固体粉末、粒子又は顆粒の形でるつぼ中の均一な原料混合物を得るために原材料を混合することが望ましく、又は移動する支持体材料上に被覆された所望の燐光体を与えるために原材料の所望の比率に相当する組成を有する芳香剤(pastilles)として存在させることが望ましい。微粉碎法は蒸発前の高度の均一性を与えるために有利であり、それゆえ推奨される。様々な成分が前述したように一連に又は平行に又は組合わされた配置で配置された様々なるつぼから蒸発されてもよい。但し、均一な蒸気クラウドは蒸気流によって可撓性支持体に与えられ、前記支持体上への

40

50

凝縮によって蒸着されることが条件である。同じ又は異なる原材料含有物又は原材料混合物を有する二つの細長いワンプートのポートは例えばウェブの移動方向に連続して存在させてもよい。別の例では、もしより均一な被覆プロファイルを与えるなら、ポートは支持体の移動方向に垂直な一つの軸又はより多くの軸に平行に配置されてもよい。但し、重なり合う蒸気クラウドは前記燐光体又はシンチレータの均一な厚さ、組成及び被覆量を有する燐光体又はシンチレータ層において支持体上に蒸着される蒸気流を与えることが条件である。一つより多いつぼの存在は単位時間あたりに蒸着される燐光体又はシンチレータ材料の量をより多く供給する能力のために有利であるかもしれない。支持体の極めて高い温度増加を避けるために十分に高い速度で可撓性支持体が蒸気流を通過すべきであるときはさらにそうである。支持体が容器を通過する速度は十分な冷却手段が凝縮のために存在しない限り、蒸着を不可能にする支持体の望ましくない局部的な加熱に照らしてあまり遅すぎないようにすべきである。支持又は被支持の支持体はそれゆえ所望の最適な特性を有する蒸着された燐光体又はシンチレータ層を得るために50 ~ 300 の温度を有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0070】

るつぼ、トレイ又はポートとしても知られる一以上の容器にエネルギーを供給すべきであり、かくしてそこに存在する原材料の蒸気流（又は蒸気）を起こし、それは封止された真空領域において蒸発されることは明らかである：エネルギーは熱、電気、又は電磁エネルギー源によってそこに与えられる。電磁エネルギー源の例としてダイオード、陰極アーク、レーザビーム、電子ビーム、イオンビーム、磁気放射線又は無線周波数を使用してもよく、それらはパルス化されていてもパルス化されていなくてもよく、それらに限定されない。電気エネルギーは、熱エネルギーへの変換を与え、それによって蒸発されるべき原材料を充填した容器又はるつぼへの熱の伝達を与えるための構成で容器又はるつぼのまわりに巻かれた抵抗コイルを利用する抵抗加熱によって一般に与えられる。550 ~ 900 の範囲の温度まで容器又はるつぼを加熱する程度のエネルギー供給が極めて望まれる。それらの温度では、容器は腐蝕抵抗を有するべきであることは明らかであり、従って耐火容器が好ましい。そのための好ましい容器又はるつぼ材料はタングステン、タンタル、モリブデン及び他の好適な耐火金属である。前述のようなエネルギー供給はるつぼ中の原材料の混合物を450 以上、好ましくは550 以上の温度まで、より好ましくは550 ~ 900 の範囲、例えば約700 に加熱する。

【0071】

ターゲット原材料から生じる蒸発された材料のクラウドは移動する支持体の方向に容器又はるつぼからの流れ又は蒸気の形のクラウドとして逃避し、そこで被覆された層は凝縮によって形成される。上の記載から、考えられるような均一な被覆プロファイルを得るために、均一性が液化された原材料の本体に与えられるときのみ均一なクラウドが実現されることは明らかである。結果として、容器上に供給されるエネルギーの均一な分布は厳しい要求である。好ましい例では、均一性のために、るつぼは前記るつぼ上で動く可撓性支持体の幅と一致する最大寸法を有する単一の細長い“ポート”の形であり、従ってその表面領域の各点において瞬間的な速度の大きさが一定である。もし蒸着工程中又は後に要求されるなら、酸素はアルゴンガス入口（42）を介して酸素ガスの形で真空蒸着チャンパー中に導入されることができる。特に二つの蒸着工程の間又は燐光体蒸着の終わりのアニール工程が有益であるかもしれない。

【0072】

本発明の蒸着装置における支持体上で得られる被覆量プロファイルに関する重要な要因は容器と動く支持体の間の距離である。その距離は可撓性支持体の位置における蒸気クラウドのプロファイルを決定するからである。るつぼと支持体の間の最短距離の平均値は5 ~ 10 cmの範囲であることが好ましい。大きすぎる距離は材料の損失及び方法の減少した収率に導き、一方少なすぎる距離は支持体の温度の過度の上昇に導くだろう。加熱された容器に存在する液化された原材料の飛びはねによって、燐光体又はシンチレータの不均一な蒸着を生じる“スポットエラー”又は“ピット”を避けることに関してさらに注意を

払うべきである。そのためにとられる手段は図1に、さらに詳細には図2に示されており、特にそらせ板として使用されるランプを持つもの、より好ましくはスロット出口に対して装着されかつ前記スロット出口を通過して逃げる前記原材料からの蒸発された粒子のため直接的な通路が全くないように位置づけられた三つの線形煙突加熱要素をもつものである。他の適用可能な手段はEP出願No. 03102003及び03102004(2003年7月4日出願)に記載されたものである。

【0073】

本発明の蒸着装置では前記燐光体又はシンチレータ組成の蒸着は一以上のるつぼからの原材料の蒸気流によって開始され、前記蒸気流は熱、電気、又は電磁エネルギー又はそれらの組合せによって前記原材料及び前記容器にエネルギーを加えることにより生成される。前記燐光体又はシンチレータ組成の蒸着は物理蒸着によって、化学蒸着によって又は物理蒸着と化学蒸着の組合せによって行われる。

10

【0074】

本発明の蒸着装置で得られた被覆燐光体に関して、前記燐光体は一つの例では光刺激性燐光体である。本発明の蒸着装置でうまく蒸着される極めて重要な光刺激性(貯蔵)燐光体はCsBr:Eu燐光体である。CsBr:Eu貯蔵燐光体プレート又はパネルの製造方法に使用される原材料はPCT出願WO 01/03156に開示されるような製造方法に使用されるようなCsBr及びEuX₂, EuX₃及びEuOXからなる群から選択されるユウロピウム化合物の10⁻³~5mol%であり、XはF, Cl, Br及びIからなる群から選択されるハロゲン化物である。さらにより好ましいものはCsBr及びEuOBr原材料から選択されたCsBr:Eu燐光体の結合剤のない被覆であり、そこでは前記燐光体はその特定の針状形態を特徴とする。高い結晶化度はEP-A 113458に図示されるような特定のXRDスペクトルを与えるX線回折技術によって容易に分析される。それゆえCsBrとEuOBrの混合物はるつぼにおいて原材料混合物として与えられ、両原材料間の比は通常、約90重量%の安価なCsBrと10重量%の高価なEuOBrである。しかしながら、被覆(蒸発)温度の関数として低い材料及び製造コストに有利なように組成に変化を生じさせずに比率を適応することができる。示された:99.5重量%CsBr及び0.5重量%EuOBrの比率の量で原材料混合物の蒸発温度を高くすると前と同じ結果を与える。

20

【0075】

本発明の蒸着装置において針状燐光体として蒸着後に得られた好ましいCsBr:Eu²⁺燐光体は針状結晶間の間隙を特徴とする。それらの間隙を満たすために、間隙がポリマー化合物で部分的に満たされるEP-A 1347460、好ましい-Cu-フタロシアニンナノ結晶染料化合物のような蒸着された顔料が前記間隙を満たすEP-A 1349177又は間隙がシラザン及びシロキサザンタイプのポリマー化合物、それらの混合物及び前記シラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物と相溶性のポリマー化合物からなる群から選択されるポリマー化合物で少なくとも部分的に満たされるEP出願No. 03100471(2003年2月26日出願)に記載のような手段をとることができる。特に前記染料又は顔料に関して、その蒸着は本発明による製造方法の構成に使用される真空蒸着チャンパー内で行うことができる。

30

40

【0076】

好ましいCsBr:Eu²⁺燐光体を与えられたシート又はパネルを作るために本発明の蒸着装置はるつぼ中で混合された原材料で開始し、前記原材料は燐光体プリカーサとして少なくともCs_xEu_yX_{x+y}を含み、yに対するxの比率は0.25の値を越え、2であり、XはCl, Br及びI及びそれらの組合せからなる群から選択されるハロゲン化物である。

【0077】

別の例では前記原材料の混合物は燐光体プリカーサとして少なくともCsBr及びCs_xEu_yX_{x+y}を含み、yに対するxの比率は0.25の値を越え、2であり、XはCl, Br及びI及びそれらの組合せからなる群から選択されるハロゲン化物で

50

ある。前述のプリカーサが使用される所望のCsBr:Eu燐光体を製造及び被覆するための方法はEP出願No. 04100675及び04100678(ともに2004年2月20日出願)にそれぞれ記載されている。

【0078】

蒸着の時に、本発明の蒸着装置で作られた好ましい刺激性燐光体又はシンチレータ層は結合剤のない層である。これは十分に理解されることができる。なぜならばかかる高温では容器中の燐光体又はシンチレータ原材料に加えてさらに追加の結合剤の存在は実際的でないからである。しかしながら、例えば支持体と燐光体又はシンチレータ層の間又は被覆層における好ましい燐光体又はシンチレータ針状結晶間で結合剤材料として作用するために蒸発される能力を示すポリマーを利用することは除外されない。さらにポリマー層を蒸着された層上に積層するとき、ポリマー材料がそれらの針状結晶間の間隙を少なくとも部分的に充填することは除外されない。さらに燐光体又はシンチレータシート又はパネルに対して所望のフォーマットに切断する前又は後に耐湿性層を与えて湿分感受性燐光体層を劣化に対して保護することは除外されない。特に好ましい層は例えばEP出願No. 03100472(2003年2月26日出願)に記載されているようなシラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物又はそれらの混合物でオーバーコートされた又はされない、EP-A 1286364に記載されているようなパリレン(p-キシリレン)層である。“パリレン層”として保護パリレン層を燐光体又はシンチレータ被覆に適用する方法ではハロゲン含有層が好ましい。より好ましくは前記“パリレン層”はパリレンD、パリレンC及びパリレンHT層からなる群から選択される。特別なケースでは架橋ポリマー層は燐光体スクリーン材料上に形成されることが有利であり、そこでは前記ポリマー材料層は少なくとも一つの成分の反応によって形成され、それによって自己凝縮ポリマーを形成する。反応性モノマーは支持体上に所望の凝縮ポリマーを形成するために加熱蒸気の形で与えられ、前記凝縮ポリマーは燐光体スクリーン支持体上ではp-キシリレン又は“パリレン”層の形である。これらの“パリレン”層の例はポリ-p-キシリレン(パリレン-N)、ポリ-モノクロロ-p-キシリレン(パリレン-C)及びポリジクロロ-p-キシリレン(パリレン-D)である。もし望むならJP-A 62-135520に記載されているようにポリ-p-キシリレンの薄膜中に顔料を組み込むことができる。

【0079】

刺激性燐光体層を別として、即発ルミネセント燐光体を本発明の蒸着装置に被覆することができる。かかるルミネセント燐光体は例えばスクリーン/フィルム放射線写真に使用されるような増感スクリーンに使用するために好適である。

【0080】

CR及びDRと関連した特定の用途に関して、像品質に照らして、特にシャープネスに関して、前述のような結合剤のない燐光体又はシンチレータ層が好ましいことは明らかである。それに関して所望のシンチレータ又は燐光体層を作るための本発明の蒸着装置における原材料の蒸発は好ましい技術であることは明らかである。但し、本発明によれば、可撓性支持体上に層が蒸着されることが条件であり、そこでは特定のCR及びDR用途に好適な使用準備された平坦なシート又はパネルを得るために可撓性支持体を変形することが考えられる。本発明に方法に従って有利に製造される好ましいCsBr:Eu燐光体に加えて他の吸湿性燐光体又はシンチレータ層は例えば増感スクリーンに使用されるBaFCl:Eu, BaFBr:Eu及びGdOBr:Tm;シンチレータパネルに適用されるCsI:Na及び例えばBaFBr:Eu, BaFI:Eu, (Ba, Sr)F(Br, I):Eu, RbBr:Tl, CsBr:Eu, CsCl:Eu及びRbBr:Euのようなコンピュータ放射線写真(CR)に使用するために好適な貯蔵燐光体;又はEP出願No. 04102984及び04102985(ともに2004年6月28日出願)に開示されるようなDRカセットに使用するために特に好適なCsI:Tl, Lu₂O₂S:xM及びLu₂O₅Si:xM(式中、MはEu, Pr及びSmからなる希土類元素の群から選択され、xは0.0001~0.2である)である。

【0081】

10

20

30

40

50

本発明をその好ましい例と関連して以下記載するが、本発明をそれらの例に限定することは意図されないことが理解されるだろう。

【0082】

実施例

実施例 1

可撓性の陽極酸化されたアルミニウム支持体を有する CsBr : Eu 光刺激性燐光体スクリーンを、原材料として CsBr 及び EuOBr の混合物から出発して熱蒸着法によって真空チャンバー内で製造した。前記可撓性の陽極酸化されたアルミニウム支持体上への前記蒸着法は前記支持体が瞬間的な速度の大きさがその全表面にわたって一定で動くような方法で実施された。

【0083】

図 2 を参照すると 1.4 m の直径及び 1.75 m の長さを有する円柱形真空チャンバー (1) は電気加熱オーブン (2) 及び耐火性トレー又はポート (3) を含有し、耐火性トレー又はポート (3) には 99.5 重量% / 0.5 重量% = CsBr / EuOBr の比率の CsBr 及び EuOBr の混合物 (4) の 4 kg を蒸発させるための原材料として存在させた。

【0084】

るつぼ (3) は 0.5 mm の厚さを有する “タンタル” から構成された 1 m の長さ及び 4 cm の幅を有する細長いポートであり、るつぼ容器 (25)、内部加熱された煙突 (26) 及び制御可能な出口 (27) の三つの部分から構成される。それらの縦方向部分は漏れを克服するために一つの連続するタンタルベースプレートから折り曲げられ、加熱部分は溶接されている。煙突は蒸発された材料の凝縮を克服するために煙突を加熱するための 11 mm の直径を有する三つの線形 IR 石英ヒータ (28) を与えられた。さらに煙突ヒータ (28) は制御されずかつ制限されない方法で支持体上への溶融又は蒸発された材料の飛散を克服するために方向を調整するように位置させた。制御可能な出口 (27) として 5 mm のリップ開口が使用された。スリット開口を有する遮熱材 (41) は制御されかつ均一な方法で連続的に動く支持体上への蒸気の逃避及び蒸着を起こすために要求されるエネルギーの損失及び熱の逃避を避けるために熱をさらに遮蔽した。

【0085】

真空チャンバー (1) 中へのアルゴンガスの連続入口 (42) によって維持された真空圧力 (2×10^{-3} mbar と等価な 2×10^{-1} Pa の圧力) 下でかつ蒸気源 (760) 及び煙突 (26) の十分に高い温度で、得られた蒸気は移動するシート支持体 (5) の方に向けられ、前記支持体が蒸気流 (16) に沿って移動している間、連続的にその上に蒸着された。蒸気源の前記温度は前記るつぼの底の下で圧縮されかつその外側に存在する熱電対 (43) 及びるつぼ及び煙突 (26) に存在するタンタル保護された熱電対 (44) によって測定された。

【0086】

280 μ m の厚さ、1.18 m の幅及び 2.50 m の長さを有する陽極酸化されたアルミニウム支持体 (5) は保護箔 (29) とともに二つの円柱形支持ローラ (6) 及び (20) (両者は 40 cm の直径及び 1.18 m の長さを有する) のまわりの陽極酸化側上に装着された。前記陽極酸化側は燐光体が蒸着されるべきである側に位置された。支持体 (5) は機械に存在する吸引テーブル (30) によって正確に位置させた。位置決め中、真空条件下で作動することは要求されないが、所望により真空条件を使用することができる。支持体の二つの端は耐熱性接着剤及び二つのリベットで一緒に接着された。支持体上の緊張は上部支持ローラ (20) を押し上げる二つの円柱体上の圧力を調整することによってさらに制御された。かかるシステムはさらに、支持体の熱膨張による陽極酸化されたアルミニウム支持体の加熱中の緊張の損失を回避又は補償する。下部ローラ (6) はその軸のまわりでモータによって制御された方法で回転し、一方上部ローラは回転する下部ローラ (6) によって移動する支持体によって回転した。真空下で回転中、ローラ上の支持体の位置は上部キャリアローラ (20) を押し上げるために与えられた圧力調整シリンダ (

10

20

30

40

50

31) に接続された光学位置センサ(32)(真空下に置かれる)によって制御されることができよう。陽極酸化されたアルミニウムは1分あたり20mの一定の線速度で移動した。

【0087】

下部円柱形キャリアローラ(6)及び上部キャリアローラ(20)は耐熱性コイルばね(8)が円柱体の軸と平行な線と30°の角度をなすような方法で円柱体の長さにならって装着された耐熱性コイルばね(8)によって及び熱絶縁層(7)によって支持体シート(5)から熱的に絶縁された。

【0088】

アルミニウムのための保護箔はいったん支持体が緊張状態になったら除去された。

10

【0089】

支持体(5)の温度は200の近くに(±10)維持された。温度は五つの高温計でローラの全幅にならって測定された。環境上の熱放射線の反射による加熱効果の測定による失敗のために誤った温度測定を解消するために、上部にパラボラ反射器を有するレンズベースの高温計(38)を使用した。反射器における良好な反射を得るために金蒸着された鏡が使用された。パラボラ反射器の焦点は高温計レンズの焦点と一致するように向けられた。支持体の温度は支持体に沿って設置されたアドレス可能な冷却ユニット(39)によって及び調整可能な赤外線ヒータ(9)によって調整された。使用された赤外線ヒータ(9)は石英ランプから作られた。それらのランプはアルミニウム支持体の吸収スペクトルに一致する波長スペクトル内でエネルギー放出を与えるために十分な出力で常にアドレスされた。有効熱放射時間は7パルスレベルによって調整され、放射線の量はランプの“オン”及び“オフ”期間の調整で決定した。それらのランプは支持体に沿って水平に置かれ、その後反射スクリーンを有していた。さらに、後に反射スクリーンを有する二つの小さな石英ランプが縁に使用され、プレートの中央と縁の間の温度差を減らすようにした。これらランプは大きな縦方向石英ランプと60°の角度を作るような方法で配置された。

20

【0090】

効果的な加熱を与えるため、支持体は熱放射線の損失を抑えるために反射ケージ(10)によって包囲された。その反射ケージ(10)は、空間限定を考慮し、障害物をできるだけ多く迂回して、反射材料(この場合にはアルミニウム)から作られた。

30

【0091】

蒸発された燐光体又はシンチレータ材料を蒸着している間の過剰な温度増加を克服するために、支持体は支持体の全幅にならってかつそれに沿って設置されたアドレス可能な冷却ユニット(39)によって冷却された。冷却ユニットは“オン”又は“オフ”状態に“切り換える”ことによって有効であるように又は有効でないようにできるようにアドレス可能であった。それゆえ、それは後側で室温の水で冷却された黒体冷却要素、及び前又は支持体側でルーバ(多数のスラット)のアドレス可能な(開放又は閉鎖された)スクリーンから作られた。スラットは互いに部分的に重ならせてそれらの長い側を支持体の移動方向に沿って置かれ、前側上で反射する能力、及びそれらの長い軸に沿って回転する能力を与えた。“冷却オフ”状態(“閉鎖”状態)ではスラットの反射表面は支持体中に保持される熱を保つために支持体の方に向けられ、一方“冷却オン”状態ではスラットはスクリーンの後の冷却黒体が支持体の冷却を与えることができるようにスクリーンを開放するため90°にならって回転された。

40

【0092】

400µmの平均厚さを有するCsBr:Eu刺激性燐光体層は45分の時間内で連続工程で支持体の全長さにならって蒸着され、その間蒸着された層の厚さは増加した。支持体の各部位は耐火性ポート又はトレー上の蒸気流を多数回連続的に通過した。それによって層は回転ごとに厚さを増大させて成長し、前記増大した厚さはキャパシタンス測定に基づいた厚さ測定装置(22)によってオンラインで測定された:キャパシタンスの変化は成長する燐光体層によって導入され、二つの電極(そのうちの一つは上部キャリアローラ

50

と接続され、接地電位で設定された)の間で測定された。結果として、支持体上への蒸着された層の均一性についての考えを与えるために、 $594\ \mu\text{m} \sim 691\ \mu\text{m}$ の範囲の厚さの変化がその全幅にわたって得られた。

【0093】

刺激性燐光体層はUV放射線下で青色ルミネセンスを示した。

【0094】

所望のサイズ、例えば $35\ \text{cm} \times 45\ \text{cm}$ を有するパネルは良好な縁品質を有する上記の大きなプレートから切断された。切断されたパネルは次いで転写可能な接着剤を使用して層の損傷なしに硬質平坦ガラスプレートに対して積層された。

【0095】

本発明の好ましい例を詳細に記載したが、特許請求の範囲に規定された本発明の範囲から逸脱せずに多数の変形をなしうるものが当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】真空チャンバーとして作用する封止された領域を示す。

【図2】煙突(26)内に一つの煙突ヒータ(28)を有し、煙突ヒータ(28)の下にるつぼの反対側に位置された入口(47)を有するるつぼ(3)の詳細像を示す。図2Bは図2Aに示されたるつぼ(3)の改良版を示す。

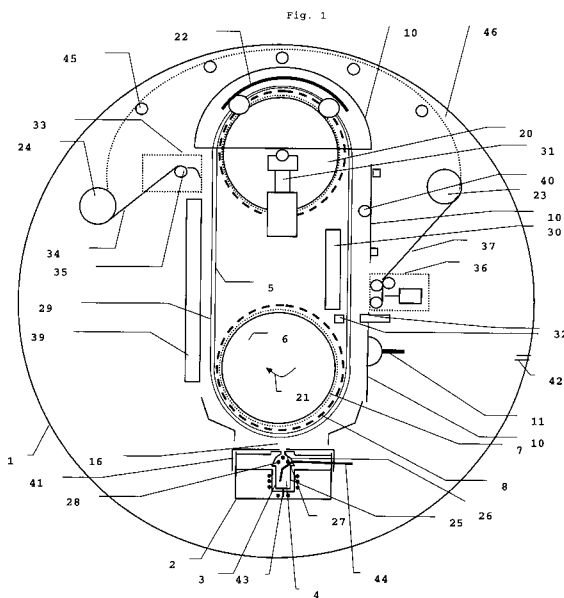
【符号の説明】

【0097】

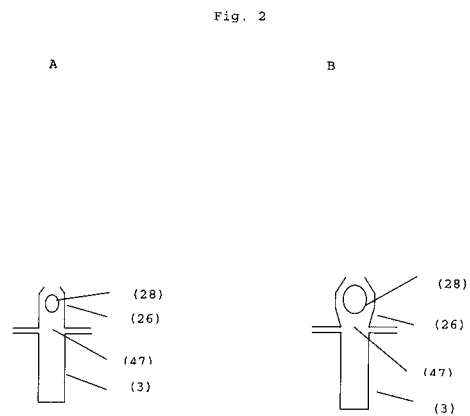
- | | | |
|----|--------------------------------|----|
| 1 | 真空チャンバー | |
| 2 | オープン | |
| 3 | るつぼ、トレイ又はポート | |
| 4 | 原材料の混合物 | |
| 5 | シート | |
| 6 | 運搬キャリアローラ | |
| 7 | 熱絶縁層 | |
| 8 | 円柱形ばね | |
| 9 | 赤外線ヒータ | |
| 10 | 反射ケージ | 30 |
| 11 | 高温計 | |
| 12 | そらせ板 | |
| 13 | そらせ板 | |
| 14 | 金属ラスタ | |
| 15 | 分離プレート | |
| 16 | 蒸気流 | |
| 17 | そらせ板 | |
| 18 | 蒸発部 | |
| 19 | 加熱部 | |
| 20 | 上部運搬キャリアローラ | 40 |
| 21 | 走行路 | |
| 22 | 厚さ測定システム | |
| 23 | 巻き出しローラ(積層体を供給するローラ) | |
| 24 | 巻き上げローラ(支持体上の最初の積層保護箔を収集するローラ) | |
| 25 | るつぼ容器 | |
| 26 | 内部加熱された煙突 | |
| 27 | 制御可能なスロット出口 | |
| 28 | 煙突ヒータ | |
| 29 | 最初に離層された保護箔 | |
| 30 | (所望により真空の)吸引テーブル | 50 |

- 3 1 圧力調整シリンダ
- 3 2 光学位置センサ
- 3 3 (支持体上の最初の積層体のため、及び所望により蒸着された燐光体又はシンチレータ層を積層するための積層体パッケージの剥離層のための) 剥離層のための剥離収集ローラ
- 3 4 剥離先駆体
- 3 5 剥離ローラ
- 3 6 蒸着工程後に保護箔を適用する積層ユニット
- 3 7 蒸着工程後に積層される保護箔
- 3 8 高温計
- 3 9 冷却ユニット
- 4 0 加熱システム
- 4 1 スリットを有する遮熱材
- 4 2 ガス入口
- 4 3 熱電対
- 4 4 保護された熱電対
- 4 5 ガイドローラ
- 4 6 積層剥離箔(任意)
- 4 7 煙突入口

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 ペテレ・ブリュイス
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 2 7 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベンノ
ートチャップ内
- (72)発明者 ルディ・ヘンドリックス
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 2 7 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベンノ
ートチャップ内
- (72)発明者 ルーカス・ペーターズ
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 2 7 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベンノ
ートチャップ内
- (72)発明者 ヨハン・ラモッテ
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 2 7 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベンノ
ートチャップ内
- F ターム(参考) 2G083 AA02 AA03 AA08 BB01 CC10 DD11
2G088 EE01 FF02 GG19 GG20 JJ05 JJ37
4K029 BD00 DB12 DB17 DB18 DB24

【外国語明細書】

TITLE

VAPOR DEPOSITION APPARATUS

[DESCRIPTION]

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a vapor deposition apparatus, developed in particular for on-line deposition of phosphor or scintillator material in the manufacturing or production of scintillator or phosphor sheets, used in screens, panels or plates suitable for use in high energy radiation detection and imaging and, more particularly, in computed radiography, screen/film radiography and direct radiography.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In radiography the interior of objects is reproduced by means of penetrating radiation, which is high energy radiation also known as ionizing radiation belonging to the class of X-rays, γ -rays and high-energy elementary particle rays, e.g. β -rays, electron beam or neutron radiation.

For the conversion of penetrating radiation into visible light and/or ultraviolet radiation "luminescent" substances, called "phosphors", are used. Cathodoluminescent phosphors employed e.g. in CRT screens exhibit two related luminescent characteristics: fluorescence and phosphorescence. Fluorescence is the luminescent build-up or emission of light released from the phosphor during the time of electron beam excitation. Phosphorescence is the emission of light from the phosphor occurring after the cessation of electron beam excitation. The duration of phosphorescence, or rate of decay of afterglow, is denoted as persistence, usually expressed as a measurement of time required for the phosphorescence in order to reduce or decay to a ten percent level of steady state fluorescent brightness.

In known X-ray image intensifiers for example as disclosed in US-A 3,838,273, the input screen comprises a substrate such as glass or aluminum on which is deposited an X-ray sensitive radiation

conversion layer, commonly referred to as a fluorescence layer or scintillator.

In a conventional radiographic system an X-ray radiograph is obtained by X-rays transmitted imagewise through an object and converted into light of corresponding intensity in a so-called intensifying screen (X-ray conversion screen) wherein phosphor particles absorb the transmitted X-rays and convert them into visible light and/or ultraviolet radiation to which a photographic film is more sensitive than to the direct impact of X-rays. In practice the light emitted imagewise by said screen irradiates a contacting photographic silver halide emulsion layer film which after exposure is developed to form therein a silver image in conformity with the X-ray image.

As described e.g. in US-A 3,859,527 an X-ray recording system has meanwhile been developed wherein photostimulable storage phosphors are used having, in addition to their immediate light emission (prompt emission) on X-ray irradiation, the property to store temporarily a large part of the X-ray energy. Said energy is set free by photostimulation in the form of fluorescent light different in wavelength from the light used in the photostimulation. In said X-ray recording system the light emitted on photostimulation is detected photoelectronically and transformed into sequential electrical signals. A storage screen or panel coated with such phosphors is exposed to an incident pattern-wise modulated X-ray beam and as a result thereof energy is temporarily stored in the coated storage phosphors, corresponding with the X-ray radiation pattern. At some interval after the exposure, a beam of visible or infra-red light scans the panel in order to stimulate the release of stored energy as light that is detected and converted to sequential electrical signals which are processed to produce a visible image. Stimulation light can be transformed into an electric signal by making use of a photoelectric conversion element such as e.g. a photo-multiplier. It is clear that the phosphor should store as much as possible of the incident X-ray energy and emit as little as possible of the stored energy until stimulated by the scanning beam. This is called "digital radiography" or "computed radiography".

Recently, in the hospitals the tendency is increasing to obtain X-ray images on computer monitor immediately after X-ray exposure of the patient. By storing and transmitting that digitized information efficiency and speed of diagnosis is enhanced. Accordingly "direct radiography" providing directly digital diagnostic X-ray images, after exposure of an adapted detector panel in a radiographic apparatus, becomes preferred instead of the conventional screen/film system. The X-ray quanta are transformed into electric signals by making use of a solid-state flat detector as "image pick-up" element. Such a flat detector is commonly called a "flat panel detector" and is two-dimensionally arranged. Making use therein of a photoconductive material as a detecting means, such as a-Se, in which the negative electrical charge of an electron and the positive electrical charge of a hole are generated by the X-ray energy, said X-ray energy is directly converted into those separated electrical charges. The electrical charge thus obtained is read out as an electric signal by the read-out element, two-dimensionally arranged in a fine area unit.

Furtheron an indirect type flat panel detector is known, in which the X-ray energy is converted into light by a scintillator, and in which the converted light is converted into the electric charge by the photoelectric conversion element such as a-Si two-dimensionally arranged in a fine area unit. The electrical charge is read out again as an electric signal by the photoelectric conversion read-out element, two-dimensionally arranged in a fine area unit.

Moreover a direct radiography detector is known in which the X-ray energy is converted into light by a scintillator, and wherein the converted light is projected on one or more CCD or CMOS sensors which are arranged matrix-wise in the same plane, through a converging body such as a lens or optical fiber. In the inside of the CCD or CMOS sensor, via photoelectric conversion, and charge-voltage conversion, an electric signal is obtained in every pixel. This type of detector is also defined, therefore, as a solid state plane detector.

The image quality that is produced by any radiographic system using phosphor screen or panel, and more particularly, within the scope of the present invention, in a digital radiographic system, largely depends upon the construction of the phosphor screen. Generally, the thinner a phosphor screen at a given amount of absorption of X-rays, the better the image quality will be. This means that the lower the ratio of binder to phosphor of a phosphor screen, the better the image quality, attainable with that screen or panel, will be. Optimum sharpness can thus be obtained when screens without any binder are used. Such screens can be produced, e.g., by physical vapor deposition, which may be thermal vapor deposition, sputtering, electron beam deposition or other of phosphor material on a substrate. Such screens can also be produced by chemical vapor deposition. However, this production method can not be used to produce high quality screens with every arbitrary phosphor available. The mentioned production method leads to the best results when phosphor crystals with high crystal symmetry and simple chemical composition are used. So in a preferred embodiment use of alkali metal halide phosphors in storage screens or panels is well known in the art of storage phosphor radiology and the high crystal symmetry of these phosphors makes it possible to provide structured, as well as binderless screens.

It has been disclosed that when binderless screens with an alkali halide phosphor are produced it is beneficial to have the phosphor crystals deposited as some kind of piles or pillar-shaped blocks, needles, tiles, etc., in order to increase the image quality that can be obtained when using such a screen. In US-A 4,769,549 it is disclosed that the image quality of a binderless phosphor screen can be improved when the phosphor layer has a block structure, shaped in fine pillars. In US-A 5,055,681 a storage phosphor screen comprising an alkali halide phosphor in a pile-like structure is disclosed. In EP-A 1 113 458 a phosphor panel provided with a selected vapor deposited CsBr:Eu phosphor layer is disclosed, wherein the binderless phosphor is present as fine needles in favor of an optimized image quality.

It is clear that, from a point of view of homogeneity of layer thickness and chemical composition of the scintillator, in favor of a constant speed, image quality and diagnostic reliability, it is of utmost importance to provide said constant composition and layer thickness over the whole two-dimensional panel surface in the production of the storage phosphor plates. A homogeneous coating profile should thus be strived for.

Manufacturing procedures making use of deposition techniques as in US-A 4,449,478 wherein an arrangement for coating substrates in an apparatus for vacuum deposition comprises a rotatable substrate holding structure in a form of a plate, provide coated panels limited in number and in coated surface. Moreover, when square or rectangular panels are desired, quite a lot of expensive residue is created while not being deposited onto the plate, rotating with a circular symmetry above the vapor source. In addition, when depositing material from a fixed source onto such a rotating substrate, it is difficult to obtain a layer with a constant thickness. Circles on the substrate, having the rotation axis as centre will have identical deposition history. This creates a centro-symmetric thickness profile, which means that the thickness of the deposited layer is constant along neither of the sides of a rectangular substrate, unless special precautions are taken, e.g. use of a mask which will however lead to material losses.

Manufacturing procedures making use of deposition techniques as in US-Application 2003/0024479 wherein an arrangement for coating rigid substrates, batch wise (plate per plate) in an apparatus for vacuum deposition comprises a substrate holder conveyed from a loading chamber to an unloading chamber by a conveying mechanism, provide coated panels limited in process yield. Another batch process has been described in US-A 6,402,905, where commonly a vapor deposition coating process is applied by which vapor is deposited onto a substrate that rotates around one axis that is perpendicular to the deposition area, as commonly applied in the state of the art, and wherein a system and method for controlling and compensating unevenness of the deposition thickness distribution on a substrate has been described.

In such a batch process a coating failure will generally lead to the complete loss of a panel. Moreover there will always be a high loss of raw materials in such batch processes.

Lack of deformability of the substrate also limits the format of the coating of a phosphor or scintillator layer on a substrate to the largest cross section of the vacuum deposition chamber. A solution in order to provide a method for producing phosphor or scintillator plates or panels, wherein the layer thickness in the manufacturing process is constant over large surface areas, so that phosphor plates of differing tailor-made sizes are available, has been given in EP-Applications Nos. 03 100 723, filed March 20, 2003 and 04 101 138, filed March 20, 2004. That process was resulting in a high process yield from the same deposition process, thus providing a method for producing phosphor or scintillator plates or panels on very large flexible substrates, cutting these large areas in desired formats and protecting these flexible plates or panels against physical, chemical or mechanical damage, or a combination thereof. Although many measures have been described therein, it remains of utmost importance to have the panel free from dust or dirt, in favor of diagnostic imaging quality, more particularly when screens, plates or panels ready-for-use in a scanning apparatus in computed radiography, screen/film radiography and direct radiography of all formats are envisaged.

As has been established in EP-Application 03 102 003, filed July 4, 2003 care should be taken in order to avoid "spot errors" or "pits", resulting in uneven deposit of phosphors or scintillators, due to spitting of the liquefied raw materials present in the heated container(s). Besides physical presence of an undesired unevenness at the surface, differences in speed or sensitivity may indeed lay burden on its use as a screen, plate or panel for use in diagnostic imaging, especially when those phosphors are suitable for use in direct radiography as scintillators, in intensifying screens as prompt emitting phosphors or in storage panels as stimuable phosphors, used in computed radiography (CR).

An assembly comprising two plates or covers, one of which being an outermost plate or cover, and both, at least in part having a perforation pattern over a surface area covering an open side of a crucible having a bottom and surrounding side walls containing raw materials, wherein said outermost cover is mounted at a distance farther from the said crucible than said cover covering said open side of a crucible, and wherein both covers are mounted versus each other, so that, when viewed through an axis in a direction perpendicular to the bottom of the crucible from a distance to said outermost cover of at least 10 times the distance between said two plates or covers, its contents cannot be observed, has been offered as a solution for that problem. It is however an ever lasting demand, not only to provide homogeneity in speed over the whole surface of the phosphor plate, but also to provide the highest attainable speed possible for the same coating amount of evenly distributed vapor deposited phosphor layers on a phosphor plate.

OBJECTS AND SUMMARY OF THE INVENTION

Therefore it is an object of the present invention to provide a vapor deposition apparatus, developed in order to prepare phosphor or scintillator plates, wherein said plates, prepared from large area plates, show further improved homogeneity in speed and sharpness over the whole area of the said large area plates, and wherein, irrespective of their dimensions when ready-for-use, those plates or panels are free of defects, due to dust or dirt, generated during vapor deposition and/or afterwards after cutting into plates having the desired dimensions.

Other objects will become apparent from the description hereinafter.

The above-mentioned advantageous effects have been advantageously realized by a particular vapor deposition apparatus having the specific features set out in claim 1. Specific features

for preferred embodiments of the invention are set out in the dependent claims and in the drawing.

Further advantages and embodiments of the present invention will become apparent from the following description and drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Following Figure represents an illustration of the vapor deposition apparatus wherein the coating process takes place. It is clear that this Figure, showing preferred embodiments for the apparatus according to the present invention, is in no way limited thereto.

Fig. 1 is known from EP-Application No. 04 101 138, filed March 19, 2004 and shows a sealed zone acting as vacuum chamber (1), a flexible sheet(5) that is stretched around two conveying rollers, roller (6) being the lower and roller (20) being the upper conveying roller, moving in a direction as indicated by the arrow (21), through a vapor stream (16), provided by the mixture of raw materials (4) present in the crucible, tray or boat (3) provided with a container (25), an internally heated chimney (26) and a controllable outlet (27), heated to provide a vapor source generating said vapor stream (16), in order to provoke a phosphor layer to be deposited onto the flexible sheet (5) passing the vapor stream in (preferably continuous) multiple successive steps, wherein the flexible sheet (5) does not leave the vacuum chamber (1) and wherein at least during said step of vapor deposition the sealed zone is maintained under vacuum conditions. It is clear that the illustration is not limitative and that many configurations are possible within the space of the vacuum chamber(1) as has already been set out in the previously filed from EP-Applications Nos. 03 100 723, dated March 20, 2003 and 04 101 138, filed March 19, 2004.

Particular parts present in order to reach the object of avoiding dust or dirt are the protecting foil (29) of substrate support (5) that is removed, when present on the flexible substrate support sheet (5) before vapor depositing the phosphor or scintillator layer. That protective foil is wound up and collected upon roller (24), before, optionally, applying corona discharge in order to further remove dust or dirt residues and before starting vapor deposition.

The suction table (30) acting as a means in order to position the substrate web onto the rollers, is further used to provide correct positioning of the protecting laminate foil (37) provided by unwinding roller (23) and applied via lamination unit (36) after phosphor or scintillator deposition. In a particular embodiment the laminate release foil (46) of a laminate package consisting of a laminate layer (37), a release foil (46) and an adhesive layer inbetween is guided over guiding rollers (45) and wound up over the same delamination collecting roller for the initial delaminate foil present on the substrate support sheet (5).

Particular parts present in order to reach the object of further improving homogeneity of vapor deposition are the heating systems: besides those already mentioned in order to maintain the temperature within the crucibles at a level in order to avoid condensation of scintillator or phosphor material onto the walls of the chimney (26) a heat shield (41) with a slit in order to let the vapors pass therethrough acts as another source maintaining the temperature at the high desired level.

In favor of homogeneity of deposition another important part is the reflector cage (10) avoiding loss of heat within the sealed zone: its spatial arrangement has been optimized in order to avoid further excessive measures in favor of homogeneity of deposition and reproducibility. Nevertheless another important part is the cooling unit (39) providing an "off" and an "on" position in order to have sufficient heat in the support: once the phosphor starts to deposit the cooling is switched to an "on" position as substrate temperature increases, while further decrease while cooling is compensated by

switching to an "off" position as will further be explained in the examples.

Controlling and steering parts as thermocouples (43) in contact with the outside crucible wall and (tantalum) protected thermocouples inside the crucible (44) under the raw phosphor or scintillator material level and in the vicinity of the lamps.

An important controlling part is the thickness measuring system (22), determining the thickness of the vapor deposited scintillator or phosphor layer, based on capacitance measurements.

Further on one or more pressure regulating cylinder(s) (31) for control and regulation of tension on the substrate support sheet (5), during the whole procedure is present.

Fig. 2 shows a more detailed image of the crucible (3) with one chimney heater (28) in the chimney (26) and an inlet (47) positioned at opposite sites of the crucible, under the chimney heater (28). Fig. 2B is illustrative for an improved version of the crucible (3) as illustrated in Fig. 2A, in that the upper part of the crucible is folded and broadened.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

In order to reach the objects of the present invention a vapor deposition apparatus is provided, wherein said apparatus comprises

a) a crucible containing a mixture of raw materials (in order to prepare vapor deposited phosphor or scintillator layers);

b) a chimney having at least one inlet in communication with the said crucible and a linear slot outlet, having a width W and a length L (for directing the vapor for directing vapor of said raw materials out of said crucible);

c) one or more linear heating elements, contained within said chimney (adapted to heat the chimney for avoiding condensation and to overcome spatter of source material against the substrate);

d) an (electrically heated) oven surrounding the crucible (for heating of the crucible) containing heating elements (for heating up

the crucible containing a mixture of raw materials), shielding elements and cooling elements (in order to prevent heating of the environment).

The vapor deposition apparatus according to the present invention is in a more particular embodiment provided with a crucible and chimney, so that longitudinal parts of crucible (3) and chimney (26) form one integrated part and are made out of one piece of material in order to prevent material losses at the interface thereof.

The vapor deposition apparatus according to the present invention further has at least one linear heating element mounted in said (internally heated) chimney (26).

The vapor deposition apparatus according to the present invention further has, in a preferred embodiment, three linear chimney heating elements (chimney heaters 28) mounted versus said slot outlet, and positioned so that there is no direct path for vaporized particles from said raw materials to escape through said slot outlet. Such an arrangement is more particularly required in order to avoid spattering and the chimney heaters are acting as baffles. In another embodiment a refractory plate, e.g. a tantalum plate, is mounted internally in the crucible under the baffling chimney heaters. Said crucible and said plate is further mounted between an electrode pair, in order to provide further homogeneous heating over the whole heat-conducting assembly, in favor of homogeneous deposition of phosphor or scintillator material.

In the vapor deposition apparatus according to the present invention said (controllable) slot outlet (27) is a rectangular slot outlet.

It is a particular advantage that in the vapor deposition apparatus according to the present invention said linear chimney heating elements (28) are movable in an upward or downward position.

In a further embodiment the vapor deposition apparatus according to the present invention comprises a heat shield (41) around said chimney. Said heat shield is further provided with a slit as illustrated in Fig.1, in order to avoid extra heating of the carrier roller passing the zone where vapors are deposited.

The vapor deposition apparatus according to the present invention further comprises regulation means for said width W of said slot outlet (27) of said chimney (26) along its length L .

So in the vapor deposition apparatus according to the present invention said chimney slot outlet (27) has an average width W_1 , said chimney inlet (47) has an average width W_2 , and a ratio of W_2/W_1 is more than 3.

In another embodiment of the vapor deposition apparatus according to the present invention said chimney slot outlet (27) has an average width W_1 , said chimney inlet (47) has an average width W_2 , and a ratio of W_2/W_1 is more than 4.

In still another embodiment of the vapor deposition apparatus according to the present invention said chimney slot outlet (27) has an average width W_1 , said chimney inlet (47) has an average width W_2 , and a ratio of W_2/W_1 is more than 8.

The vapor deposition apparatus according to the present invention further has at least two cylindrical carrier rollers (6) within a sealed zone, wherein each of said carrier rollers has an axis in a parallel arrangement with one another.

The vapor deposition apparatus according to the present invention further has sheets or panels having flexible supports or substrates as a support for coating a phosphor or scintillator layer within a sealed zone, wherein said zone comprises at least two cylindrical carrier rollers for carrying a flexible substrate

wherein said cylindrical carrier rollers each have an axis in a parallel arrangement with one another.

In a particular embodiment the vapor deposition apparatus according to the present invention in said zone further comprises more than one crucible containing a mixture of raw materials providing desired phosphor or scintillator compositions for said layer.

The vapor deposition apparatus according to the present invention further comprises a laminating unit.

In another embodiment the vapor deposition apparatus according to the present invention further comprises, besides a laminating unit, a delaminating unit.

The vapor deposition apparatus according to the present invention provides ability for one carrier roller to rotate, in a controlled way, by means of a motor around its axis, whereas other roller(s) is(are) rotating by movement of said one roller; wherein, while rotating, the position of the flexible substrate on the rollers is controlled by means of an optical positioning sensor, coupled back to pressure regulating cylinder(s), providing position adjustment of said flexible substrate.

In the vapor deposition apparatus according to the present invention said carrier rollers are thermally isolated from said flexible substrate support by means of a thermal isolation layer and/or a plurality of heat-resistant coiled springs, mounted over the length of the cylinders in such a way that the said coiled springs make an angle in the range of 20° to 40° with a line, parallel with the axis of said cylindrical carrier rollers.

The vapor deposition apparatus according to the present invention further comprises regulable heaters and an addressable cooling unit installed along said cylindrical carrier rollers. In

the vapor deposition apparatus according to the present invention said cooling unit (39) is build up of a black body cooling element, cooled with water at room temperature on the backside, and of an addressable (opened or closed) screen of louvers in form of multiple slats on the front or support side of said cooling element.

In the vapor deposition apparatus according to the present invention a set of pyrometers is mounted over the whole width of said cylindrical carrier rollers.

Furthermore in the vapor deposition apparatus according to the present invention the said cylindrical carrier rollers are spatially surrounded by a reflector cage for heat radiation.

In a preferred embodiment the vapor deposition apparatus according to the present invention is provided with raw materials, wherein said raw materials comprise, as phosphor precursors, at least $Cs_xEu_yX'_{x+\alpha y}$, wherein the ratio of x to y exceeds a value of 0.25, wherein $\alpha \geq 2$ and wherein X' is a halide selected from the group consisting of Cl, Br and I and combinations thereof.

In another preferred embodiment the vapor deposition apparatus according to the present invention is provided with raw materials, wherein said raw materials comprise, as phosphor precursors, at least CsBr and $Cs_xEu_yX'_{x+\alpha y}$, wherein the ratio of x to y exceeds a value of 0.25, wherein $\alpha \geq 2$ and wherein X' is a halide selected from the group consisting of Cl, Br and I and combinations thereof.

The photostimulable phosphor may contain a metal oxide such as aluminum oxide, silicon dioxide, and/or zirconium oxide in an amount of 0.5 mol or less per one mole of cesium. Moreover minor amounts of alkali metals other than Cs (Li, Na, K, Rb) and each of alkaline earth metals (Mg, Ca, Sr, Ba) may be present, but as has been shown, in amounts of less than 10 ppm and less than 2 ppm, respectively, in the CsBr:Eu matrix. Each of rare earth elements other than Eu and each of other elements may further be present in same CsBr:Eu matrix

in amounts, but in normal conditions, in amounts of less than 20 ppm and less than 10 ppm, respectively.

As a substrate material whereupon the scintillator or phosphor material is deposited in the vapor depositing apparatus of the present invention, use can be made of glass, a ceramic material, a polymeric material or a metal; more preferably a material selected from the group consisting of glass, polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polycarbonate, polyimide, aluminum, Pyrex[®], polymethylacrylate, polymethylmethacrylate, sapphire, zinc selenide, Zerodur[®], a ceramic layer and a metal or an alloy selected from the group of aluminum, steel, brass and copper. It should even not be limited thereto as in principle, any metal or synthetic material resisting irreversible deformation, e.g. as by melting, after addition of energy to the extent as commonly applied in the coating process of the present invention, is suitable for use. Particularly preferred as flexibly moving substrate in method of the present invention is aluminum as a very good heat conducting material allowing a perfect homogeneous temperature over the whole substrate. As particularly useful aluminum substrates, without however being limited thereto, brightened anodized aluminium, anodized aluminium with an aluminium mirror and an oxide package and, optionally, a parylene layer; and anodized aluminium with a silver mirror and an oxide package and, optionally, a parylene layer; available from ALANOD, Germany, are recommended. So as a preferred flexible substrate support an anodized aluminum support layer, covered with a protective foil, is recommended. Such an anodized aluminum support layer may have a thickness in the range of from 50 to 500 μm , and more preferably in the range from 200 to 300 μm . Such an anodized aluminum substrate has shown to be particularly favorable indeed with respect to adhesion characteristics with respect to vapor deposited phosphors or scintillators and even bending of that flexible aluminum support coated with a scintillator layer having a thickness of 500 μm up to 1000 μm , does not cause "cracks" or delamination of scintillator or phosphor "flakes". No problems have

indeed been encountered with respect to occurrence of undesirable cracks when prepared in the vapor deposition apparatus of the present invention. Mounting the support preferably proceeds by means of a suction table (30) wherein tension control on the flexible substrate proceeds by regulating (air) pressure cylinders (31) that push up one roller in case of a configuration with 2 rollers, one (upper) roller present above the other (lower) roller. In said mounting step two ends of the substrate support are glued together with a heat resistant adhesive, with one or more (e.g. a couple of) rivets or with a combination thereof.

In the vapor depositing apparatus of the present invention one carrier roller is rotating, in a controlled way, by means of a motor around its axis, whereas other roller(s) is(are) rotating by movement of said one roller; and wherein while rotating, the position of the flexible substrate on the rollers is controlled by means of an optical positioning sensor, coupled back to pressure regulating cylinder(s), providing position adjustment of said flexible substrate. A protective laminate foil, initially laminated onto said flexible substrate, can be removed in the delamination unit, once said flexible substrate has been put on tension. Said protective laminate foil is then removed under vacuum by delamination, making use of that delamination unit present in the vacuum chamber of the vapor depositing apparatus of the present invention. Said foils are e.g. polymeric foils as e.g. polyethylene foils, polyimide foils and polyester foils, without however being limited thereto.

In the vapor depositing apparatus of the present invention carrier rollers are further thermally isolated from said flexible substrate support by means of a thermal isolation layer and/or a plurality of heat-resistant coiled springs, mounted over the length of the cylinders in such a way that the said coiled springs make an angle in the range of 20° to 40° with a line, parallel with the axis of said cylindrical carrier rollers. More preferably, said coiled

springs make an angle in the range of 25° to 35°, and even more preferably an angle of about 30° is envisaged.

The more space is left free in the vacuum chamber of the vapor depositing apparatus of the present invention, the more controllable sites are available. Free space can be provided e.g. with heat controlling means and sensors for temperature control at different sites, with regard to optimize homogeneous vapor deposition onto the moving flexible support. Otherwise, means in order to locally enhance the temperature, by heating as e.g. by infrared radiation, is provided in the vacuum chamber, where free space allows such installation (e.g. in the neighbourhood of the rollers, or whatever a critical site within the vacuum chamber).

While vapor deposition proceeds in the vapor depositing apparatus of the present invention the temperature of the said flexible substrate is maintained in the range from 150°C to 300°C, more preferably in the range from 150°C to 250°C and still more preferably in the range from 180°C to 220°C, envisaging a target temperature of about 200°C, by means of regulable heaters and by an addressable cooling unit installed along the support. As heaters, infrared heaters are advantageously used. More particularly use is made of large quartz lamps, arranged horizontally, e.g. longitudinally, along the said substrate with a reflecting screen behind it. A vertical arrangement is not excluded however. As additional infrared heaters at least two smaller quartz lamps with a reflecting screen behind are used at the edges of the flexible substrate, in order to reduce temperature differences between the middle and the edges of said substrate. Said additional lamps are advantageously arranged in order to make an angle of about 60° with the large longitudinal quartz lamp. Further on a battery of small lamps is advantageously used, as described in an additional experiment in the examples hereinafter.

In the vapor depositing apparatus of the present invention a cooling unit is build up of a black body cooling element, cooled

with water at room temperature on the backside, and of an addressable (opened or closed) screen of louvers in form of multiple slats on the front or support side of said cooling element. In one embodiment thereof the said slats are placed with their long side along the moving direction of the support, partly overlapping each other, thereby providing ability to be reflective ("cooling-off") on the front side, and ability to become rotated altogether along their long axis ("cooling-on"). According to the present invention said temperature is measured and registered and a temperature profile over the whole width of said flexible substrate is used as input for steering substrate heating and/or substrate cooling.

In the vapor depositing apparatus of the present invention temperatures are measured over the whole width of said flexible substrate by means of a set of pyrometers. In one embodiment said pyrometers are lens based pyrometers with a parabolic reflector on top. In a preferred embodiment thereof said reflector is a gold evaporated mirror, wherein each focus of the said parabolic reflector is arranged in order to coincide with each focus of the corresponding pyrometer lens. Means in order to control layer thickness of deposited material are advantageously installed in order to stop the deposition process when the desired thickness is attained. So in the vapor depositing apparatus of the present invention said sealed zone further comprises as a controlling part a thickness measuring system, determining thickness while vapor depositing said scintillator or phosphor layer, wherein said measuring system is based on capacitance measurements. Further on said flexible substrate is spatially surrounded by a reflector cage for heat radiation.

In the lamination unit of the the vapor depositing apparatus of the present invention a protective foil may be provided after depositing said phosphor or scintillator layer. This temporary protection layer may be removed by a delaminating step before or after cutting; or may be a lasting protective foil layer.

Lamination steps advantageously make use of the suction tabel (30), already used before during positioning of the initial substrate web.

In the vapor depositing apparatus of the present invention the delamination unit advantageously makes use of a delamination forerunner (34), mounted by means of one or more rollers (35) to a delamination upwinding roller (33). In another embodiment delamination proceeds by hooking or fastening the said protective laminate foil on the said delamination unit. According to a further aspect said protective foil, provided by the step of laminating said foil after depositing said phosphor or scintillator layer is a lasting protection layer, wherein said lasting protection layer is provided from a protection layer package, comprising a release layer that is removed in a further delaminating step and that is winded up on an upwinding roller.

In the vapor depositing apparatus of the present invention the protective foil, provided by the step of laminating said foil after depositing said phosphor or scintillator layer is a lasting protection layer, wherein said lasting protection layer is provided from a protection layer package, comprising a release layer removed in a further delaminating step by means of the same delaminating unit used during the delaminating step of said flexible substrate, when initially provided with a protective laminate foil. Such a protection layer in the lamination package is advantageously consisting of polymer layer with an adhesive layer at one side, and a release layer at the other side. Preferred release layers, also called release liners, are e.g. siliconized polyethylene terephthalate release layers, in contact with an adhesive layer, whereas the protection foil is a polymer foil as, e.g. a polyethylene foil, a polyester foil or a polyimide foil, without however being limited thereto. The lamination package advantageously passes the laminate unit (36) with mechanism for supplying laminate foil and the protective foil is delaminated from the release layer in order to become laminated onto the vapor deposited phosphor layer. As this operation advantageously proceeds

in vacuum the phosphor layer remains free from dust and dirt, corresponding with the objects of the present invention. The release layer is further guided over the guiding rollers (45) to the same delamination collecting roller as has been available for delamination of the initial laminate present on the protected substrate support. It is clear that more particularly presence of an initial laminate on the substrate support is envisaged in order to fully reach the objects of the present invention. So advantage is obtained by starting with e.g. a polyethylene protected anodized aluminum substrate support, without however limiting it thereto.

Cutting said flexible substrate, coated with a phosphor or scintillator layer into sheets or panels having desired formats, proceeds out of the vacuum chamber of the vapor depositing apparatus of the present invention.

In a common arrangement within the sealed zone under vacuum pressure (vacuum conditions corresponding with at least 10^{-1} mbar, and even down to 10^{-4} mbar or less if attainable as in the preferred configuration of the coating apparatus), in the vapor depositing apparatus of the present invention, the container is one crucible, preferably as described hereinbefore and as illustrated in Fig. 2. It is not excluded to make use of a plurality of crucibles, arranged in each direction of the two-dimensional, coated surface. Moreover it is recommended to make use of advantageous measures taken into account with respect to crucibles as described in EP-Applications Nos. 03 102 003 and 03 120 004, both filed July 4, 2003.

It is evident that the composition of the raw material in the container(s) (crucible(s)) of the vapor depositing apparatus of the present invention is chosen in order to provide an end composition or coating composition as desired, wherein said composition is determined by the ratios of raw materials present. Ratios of raw materials are chosen in order to provide the desired chemical phosphor or scintillator composition after deposition of the

vaporized raw materials. It is desirable to mix the raw materials in order to get a homogeneous raw mix in the crucible(s) in form of solid powders, grains or granules, or as pastilles having a composition corresponding with the desired ratios of raw materials in order to provide the desired phosphor coated onto the moving substrate material. A milling procedure may be favorable in order to provide a high degree of homogeneity before vaporization and is therefore recommended. Differing components may also be vaporized from different crucibles, arranged in series or in parallel or in a combined arrangement as already suggested before, provided that a homogeneous vapor cloud is presented to the flexible substrate via the vapor stream or flow, deposited by condensation onto said substrate. Two elongated one-part boats having same or different raw material content or raw material mixtures may e.g. be present in series in the moving direction of the web. In another embodiment, if providing a more homogeneous coating profile, boats may be arranged in parallel on one axis or more axes, perpendicular to the moving direction of the support, provided that overlapping evaporation clouds again are providing a vapor stream that becomes deposited onto the support in a phosphor or scintillator layer having a homogeneous thickness, composition and coated amount of said phosphor or scintillator. Presence of more than one crucible may be in favor of ability to supply greater amounts of phosphor or scintillator material to be deposited per time unit, the more when the flexible substrate should pass the vapor flow at a rate, high enough in order to avoid too high temperature increase of the substrate. The velocity or rate at which the substrate passes the container(s) should indeed not be too slow in view of undesired local heating of the substrate support, making deposition impossible, unless sufficient cooling means are present in favor of condensation. The supporting or supported substrate should therefore preferably have a temperature between 50°C and 300°C in order to obtain deposited phosphor or scintillator layers having the desired optimized properties.

It is clear that energy should be supplied to one or more container(s), also known as crucible(s), tray(s) or boat(s), in order to provoke a vapor flow (or stream) of the raw materials present therein, which become vaporized in the sealed vacuum zone: energy is submitted thereto by thermal, electric, or electromagnetic energy sources. As an example of an electromagnetic energy source a diode, a cathodic arc, a laser beam, an electron beam, an ion beam, magnetron radiation or radio frequencies may be used, whether or not pulsed, without however being limited thereto. Electric energy is commonly provided by resistive heating, making use of resistance coils wound around the container(s) or crucible(s) in a configuration in order to get conversion into thermal energy, thereby providing heat transfer to the containers or crucibles filled with the raw materials that should be evaporated. Energy supply to an extent in order to heat the container(s) or crucible(s) up to a temperature in the range from 550-900°C is highly desired. At those temperatures, it is clear that containers should resist corrosion, so that refractory containers are preferred. Preferred container or crucible materials therefor are tungsten, tantalum, molybdenum and other suitable refractory metals. Energy supply as set forth heats the mixture of raw materials in the crucible to a temperature above 450°C, preferably above 550 °C, and even more preferably in the range of 550°C up to 900°C, e.g. at about 700°C.

A cloud of vaporized material, originating from the target raw materials thus escapes as a cloud in form of a flow or stream from the container(s) or crucible(s) in the direction of the moving substrate, where a coated layer is formed by condensation. From the description above it is clear that, in order to obtain a homogeneous coating profile as envisaged, a homogeneous cloud can only be realized when homogeneity is provided in the bulk of the liquefied raw material. As a consequence, a homogeneous distribution of energy supplied over the container is a stringent demand. In a preferred embodiment, in favor of homogeneity, the crucible is in form of a single elongated "boat" with a largest dimension corresponding with the width of the flexible support moving over the said crucible so

that at each point of its surface area the momentarily velocity magnitude is constant. If required during or after the deposition process oxygen can be introduced into the vacuum deposition chamber in form of oxygen gas via the argon gas inlet (42). More particularly an annealing step inbetween two deposition steps or at the end of the phosphor deposition may be beneficial.

An important factor with respect to coating profile, to be obtained on the substrate support in the vapor depositing apparatus of the present invention, is the distance between container(s) and moving substrate as the distance determines the profile of the vapor cloud at the position of the flexible substrate. Average values of shortest distances between crucible(s) and substrate are preferably in the range of from 5 to 10 cm. Too large distances would lead to loss of material and decreased yield of the process, whereas too small distances would lead to too high a temperature of the substrate. Moreover care should further be taken with respect to avoiding "spot errors" or "pits", resulting in uneven deposit of phosphors or scintillators, due to spitting of the liquefied raw materials present in the heated container(s). Measures taken therefore have been illustrated in Fig. 1 and, more in detail in Fig. 2, more particularly with lamps used as baffles, and more preferably with three linear chimney heating elements, mounted versus the slot outlet and positioned so that there is no direct path for vaporized particles from said raw materials to escape through said slot outlet. Other applicable measures are those described in EP-Applications Nos. 03 102 003 and 03 102 004, both filed July 4, 2003.

In the vapor depositing apparatus of the present invention vapor deposition of said phosphor or scintillator compositions is initiated by a vapor flow of raw materials from one or more crucible(s), wherein said vapor flow is generated by adding energy to said raw materials and said container(s), by thermal, electric, or electromagnetic energy or a combination thereof. So vapor depositing said phosphor or scintillator compositions advantageously

proceeds by physical vapor deposition, by chemical vapor deposition or a by combination of physical and chemical vapor deposition.

With respect to the coated phosphor to be obtained in the vapor depositing apparatus of the present invention said phosphor, in one embodiment, is a photostimulable phosphor. A very interesting photostimulable (storage) phosphor that is successfully deposited in the vapor depositing apparatus of the present invention is a CsBr:Eu phosphor. Raw materials used in the preparation of CsBr:Eu storage phosphor plates or panels are CsBr and between 10^{-3} and 5 mol % of a Europium compound selected from the group consisting of EuX'_2 , EuX'_3 and EuOX' , X' being a halide selected from the group consisting of F, Cl, Br and I as has been used in the preparation method disclosed in PCT-filing WO 01/03156. Even more preferred is a binderless coating of the selected CsBr:Eu phosphor from CsBr and EuOBr raw materials, wherein the said phosphor is characterized by its particular needle-shaped form. The high degree of crystallinity is easily analysed by X-ray diffraction techniques, providing a particular XRD-spectrum as has been illustrated in EP-A 1 113 458. Therefore a mixture of CsBr and EuOBr is provided as a raw material mixture in the crucibles, wherein a ratio between both raw materials normally is about 90 % by weight of the cheap CsBr and 10 % of the expensive EuOBr, both expressed as weight %. It has however been shown that as a function of coating (evaporating) temperature ratios can be adapted in favor of lower material and production cost, without resulting in changes in composition: so higher vaporization temperatures for the raw material mixture in ratio amounts of 99.5 wt% CsBr and 0.5 wt% EuOBr provide the same result as before.

The preferred CsBr:Eu²⁺ phosphor, obtained after vapor deposition as a needle-shaped phosphor in the vapor depositing apparatus of the present invention, is characterized by voids between the needles. In order to fill those voids, measures can be taken as described in EP-A 1 347 460, wherein voids are partially filled with a polymeric compound; as in EP-A 1 349 177, wherein

vapor deposited pigments like the preferred β -Cu-phthalocyanine nanocrystalline dye compound are filling said voids or as in EP-Application No. 03 100 471, filed February 26, 2003, wherein the voids are at least partially filled with polymeric compounds selected from the group consisting of silazane and siloxazane type polymeric compounds, mixtures thereof and mixtures of said silazane or siloxazane type polymeric compounds with compatible polymeric compounds. More particularly with respect to the said dyes or pigments, vapor deposition thereof can be performed in the vacuum deposition chamber used in the configuration of the production method according to the present invention.

In order to prepare sheets or panel provided with the preferred CsBr:Eu²⁺ phosphor, the vapor depositing apparatus of the present invention starts with mixed raw materials in the crucible(s) comprising, as phosphor precursors, at least $Cs_xEu_yX'_{x+\alpha y}$, wherein the ratio of x to y exceeds a value of 0.25, wherein $\alpha \geq 2$ and wherein X' is a halide selected from the group consisting of Cl, Br and I and combinations thereof.

In another embodiment said mixture of raw materials comprises, as phosphor precursors, at least CsBr and $Cs_xEu_yX'_{x+\alpha y}$, wherein the ratio of x to y exceeds a value of 0.25, wherein $\alpha \geq 2$ and wherein X' is a halide selected from the group consisting of Cl, Br and I and combinations thereof. Methods for preparing and coating desired CsBr:Eu phosphors, wherein use is made of precursors as set forth, have been described in EP-Applications Nos. 04 100 675 and 04 100 678 respectively, both filed February 20, 2004.

At the moment of deposition, a preferred stimuable phosphor or scintillator layer, prepared in the vapor depositing apparatus of the present invention, is a binderless layer. This can be well understood, as at those high temperatures, presence of additional binders besides phosphors or scintillators raw materials in the

container(s) would not be practical. It is however not excluded to make use of polymers, showing ability to become vaporized, in order to serve as binder material e.g. between substrate and phosphor or scintillator layer or even between the preferred phosphor or scintillator needles in the coated layer. Moreover when laminating a polymer layer onto the deposited layer, it is not excluded that polymer material is filling, at least in part, the voids between those needles. Furtheron it is not excluded to provide the phosphor or scintillator sheets or panels, before or after cutting in desired formats, with a moisture-resistant layer, in order to protect the moisture-sensitive phosphor layer against deterioration. Particularly preferred layers are e.g. parylene (p-xylylene) layers as described in EP-A 1 286 364, whether or not overcoated with a transparent organic layer of silazane or siloxazane type polymeric compounds or mixtures thereof as described in EP-Application No. 03 100 472, filed February 26, 2003. In the method of applying a protecting parylene layer to phosphor or scintillator coatings as a "parylene layer" a halogen-containing layer was preferred. More preferably said "parylene layer" is selected from the group consisting of a parylene D, a parylene C and a parylene HT layer. In the particular case a cross-linked polymeric layer is advantageously formed on a phosphor screen material, wherein the said polymeric material layer has been formed by reaction of at least one component, thereby forming self-condensing polymers. Reactive monomers are provided in form of heated vapor in order to form the desired condensation polymer on the substrate, wherein said condensation polymer is in form of a p-xylylene or "parylene" layer on the phosphor screen substrate. Examples of these "parylene" layers are poly-p-xylylene (Parylene-N), poly-monochloro-p-xylylene (Parylene-C) and polydichloro-p-xylylene (Parylene-D). If desired a pigment can be integrated into a thin film of a poly-p-xylylene as has been described in JP-A 62-135520.

Apart from a stimuable phosphor layer, a prompt emitting luminescent phosphor can be coated in the vapor depositing apparatus of the present invention. Such a luminescent phosphor is suitable

for use e.g. in intensifying screens as used in screen/film radiography.

With respect to the specific application, related with CR and DR, it is clear that in view of image quality, and more particularly in view of sharpness, binderless phosphor or scintillator layers as described hereinbefore are preferred. With respect thereto it is clear that vaporization of raw materials in the vapor depositing apparatus of the present invention, in order to build the desired scintillator or phosphor layers is a preferred technique, provided that, according to the present invention the layers have been deposited on a flexible substrate, wherein it is envisaged to deform the flexible support in order to get a flat sheet or panel, ready-for-use, suited for specific CR and DR applications. Other hygroscopic phosphor or scintillator layers besides the preferred CsBr:Eu phosphor that are advantageously prepared according to the method of the present invention are e.g. BaFCl:Eu, BaFBr:Eu and GdOBr:Tm, used in intensifying screens; CsI:Na applied in scintillator panels and storage phosphors suitable for use in computed radiography (CR) as e.g. BaFBr:Eu, BaFI:Eu, (Ba,Sr)F(Br,I):Eu, RbBr:Tl, CsBr:Eu, CsCl:Eu and RbBr:Eu; or CsI:Tl, Lu₂O₂S:xM and Lu₂O₅Si:xM, wherein M is selected from the group of rare earth elements consisting of Eu, Pr and Sm and wherein x is from 0.0001 to 0.2, which is particularly suitable for use in DR-cassettes as disclosed in EP-Applications Nos. 04 102 984 and 04 102 985 respectively, both filed June 28, 2004.

While the present invention will hereinafter be described in connection with preferred embodiments thereof, it will be understood that it is not intended to limit the invention to those embodiments.

Examples

Example 1

A CsBr:Eu photostimulable phosphor screen having a flexible anodized aluminum was prepared in a vacuum chamber by means of a thermal vapor deposition process, starting from a mixture of CsBr and EuOBr as raw materials. Said deposition process onto said flexible anodized aluminum support was performed in such a way that said support was moving so that the momentary magnitude of the velocity was constant over its whole area.

Referring to Fig. 2 the cylindrical vacuum chamber (1) with a diameter of 1.4 m and a length of 1.75 m was containing an electrically heated oven (2) and a refractory tray or boat (3) in which 4 kg of a mixture (4) of CsBr and EuOBr as raw materials in a 99.5%/0.5% CsBr/EuOBr percentage ratio by weight were present to become vaporized.

Crucible (3) was an elongated boat having a length of 1 m and a width of 4 cm composed of "tantalum" having a thickness of 0.5 mm, composed of 3 integrated parts: a crucible container (25), an internally heated chimney (26) and a controllable outlet (27). The longitudinal parts are folded from one continuous tantalum base plate in order to overcome leakage and the head parts are welded. The chimney was provided with 3 linear IR quartz heaters with a diameter of 11 mm (28) in order to heat the chimney in order to overcome condensation of vaporized materials. Moreover the chimney heaters (28) were positioned in a baffled way in order to overcome spatter of molten or vaporized material onto the substrate into an uncontrolled and unlimited way. A lip opening of 5 mm as controllable outlet (27) was used. A heat shield (41) with slit opening was further shielding heat in order to avoid escape of heat and loss of energy, required to provoke vapor escape and deposit onto the continuously moving substrate support in a controlled and uniform way.

Under vacuum pressure (a pressure of 2×10^{-1} Pa equivalent with 2×10^{-3} mbar) maintained by a continuous inlet (42) of argon gas into the vacuum chamber (1), and at a sufficiently high temperature of the vapor source (760°C) and the chimney (26) the obtained vapor was directed towards the moving sheet support (5) and was deposited thereupon successively while said support was moving along the vapor stream (16). Said temperature of the vapor source was measured by means of thermocouples (43) present outside and pressed under the bottom of said crucible and tantalum protected thermocouples (44) present in the crucible and in the chimney (26).

The anodized aluminum substrate support (5) having a thickness of 280 μm , a width of 1.18 m and a length of 2.50 m, together with a protection foil (29) was mounted onto the anodized side around two cylindrical support rollers (6) and (20), both having a diameter of 40 cm and a length of 1.18 m. The said anodized side was positioned at the side whereupon the phosphor should be deposited. The support (5) was correctly positioned by means of the suction table (30) that was present in the machine. While positioning it is not required to work under vacuum conditions, but optionally use can be made thereof. The two ends of the support were glued together with a heat resistant adhesive and with a couple of rivets. The tension on the support was further controlled by regulating the pressure on two cylinders that push up the upper support roller (20). Such a system moreover avoids or compensates for a loss of tension during heating up the anodized aluminum support, due to thermal expansion of the support. The lower roller (6) was rotating in a controlled way by means of a motor around its axis, whereas the upper roller was rotating by means of the support, moving by the rotating lower roller (6). Under vacuum, during rotation, the position of the support on the rollers could be controlled by means of an optical positioning sensor (32) (placed in vacuum), coupled back to pressure regulating cylinder(s) (31) provided for pushing up the upper carrier roller (20). The anodized aluminum was moving with a constant linear velocity of 20 m per minute.

The lower cylindrical carrier roller (6) and the upper carrier roller (20) were thermally isolated from the substrate support sheet

(5) by means of a thermal isolation layer (7) and by means of heat-resistant coiled springs (8), that were mounted over the length of the cylinder in such a way that the coiled springs make an angle of 30° with a line, parallel with the axis of the cylinder.

The protection foil for the aluminum was removed once the support was on tension.

The temperature of the support (5) was maintained in the vicinity of 200°C ($\pm 10^\circ\text{C}$). The temperature was measured over the whole width of the roller with 5 pyrometers. In order to overcome misleading temperature measurements due to failures by measuring of heating effects by reflection of environmental heat radiation, use was made of lens based pyrometers with a parabolic reflector on top (38). In order to obtain a good reflection in the reflector a gold evaporated mirror was used. The focus of the parabolic reflector was directed in order to coincide with the focus of the pyrometer lens. The temperature of the substrate was regulated by means of regulable infrared heater(s) (9) and by an adressable cooling unit (39) installed along the support. As infrared heaters(9) used was made of quartz lamps. Those lamps were always adressed at full power in order to provide energy emission within a wavelength spectrum, matching the absorption spectrum of the aluminum substrate support. The effective heat radiation time was regulated by 7 pulse levels and the amount of radiation was determining regulation of the "on" and the "off" term of the lamps. Those lamps were placed horizontally along the support with a reflecting screen behind it. In addition two small quartz lamps with a reflecting screens behind it, were used at the edges, in order to reduce temperature differences between the middle and the edges of the plate. These lamps were arranged in such a way that an angle was made of 60° with the large longitudinal quartz lamp.

In order to provide efficient heating, the support was surrounded by a reflector cage (10) for reventing loss of heat radiation. That reflector cage (10) was made of reflecting material (aluminum in this case), taking into account spatial limitations and bypassing obstacles as much as possible.

In order to overcome excessive temperature increase while depositing vaporized phosphor or scintillator material, the substrate was cooled, by means of an addressable cooling unit (39), installed along and over the full width of the support. The cooling unit was addressable as it could be made effective or not by "switching" in an "on" or "off" position. Therefore it was build up of a black body cooling element, cooled with water at room temperature on the backside, and of an addressable (opened, closed) screen of louvers (multiple slats) on the front or support side. The slats were placed with their long side along the moving direction of the support, partly overlapping each other, providing ability to be reflective on the front side, and ability to become rotated altogether along their long axis. In the "cooling-off" position ("closed" position) the reflecting surface of the slats were directed towards the support in order to keep the heat preserved in the support, whereas in the "cooling-on" position the slats were rotated altogether over 90° in order to open the screen, so that the cool black body behind the screen could provide cooling of the support.

A CsBr:Eu stimuable phosphor layer having an average thickness of 400 μm was, within a time of 45 minutes, deposited over the entire length of the support in successive steps, during which the thickness of the deposited layer was increasing. Each site of the support was successively passing more times the vapor stream over the refractory boat or tray. The layer was thereby growing with an increasing thickness per each rotation, wherein said increasing thickness was measured on-line by a thickness measuring apparatus (22), based on capacitance measurements: changes in capacitance were introduced by the growing phosphor layer, measured between 2 electrodes (one of which, connected with the upper carrier roll was set on ground potential). As a result, in order to give an idea about homogeneity of the deposited layer onto the support, a variety in thicknesses in the range between 594 μm and 691 μm was obtained over the whole width thereof.

The stimuable phosphor layer was showing a blue luminescence under UV radiation again.

Panels having the desired size, as e.g. 35 cm x 45cm, were cut out of the above described large plate with a good edge quality. The cutted panels were then laminated against a rigid flat glass plate without damage of the layer, making use therefor of a transferable adhesive.

Having described in detail preferred embodiments of the current invention, it will now be apparent to those skilled in the art that numerous modifications can be made therein without departing from the scope of the invention as defined in the appending claims.

PARTS LIST

- (1) vacuum chamber
- (2) oven
- (3) crucible, tray or boat
- (4) mixture of raw materials
- (5) sheet
- (6) conveying carrier roller
- (7) thermal isolation layer
- (8) cylindrical springs
- (9) infrared heater
- (10) reflector cage
- (11) pyrometer
- (12) baffle
- (13) baffle
- (14) metallic raster
- (15) separation plates
- (16) vapor stream
- (17) baffle
- (18) evaporation part
- (19) heating part

- (20) upper conveying carrier roller
- (21) travelling pathway
- (22) thickness measuring system
- (23) unwinding roller (supplying laminate roller)
- (24) upwinding roller (collecting initial laminated protective foil on substrate)
- (25) crucible container
- (26) internally heated chimney
- (27) controllable slot outlet
- (28) chimney heaters
- (29) initial delaminated protection foil
- (30) (optionally vacuum) suction table
- (31) pressure regulating cylinder(s)
- (32) optical positioning sensor
- (33) delamination collecting roller for delaminate foil (for initial laminate on substrate, and, optionally for release layer of lamination package for laminating deposited phosphor or scintillator layer)
- (34) delamination forerunner
- (35) delamination rollers
- (36) *lamination unit to apply protection foil after vapor deposition*
- (37) protection foil to be laminated after vapor deposition step
- (38) pyrometers
- (39) cooling unit
- (40) heating system
- (41) heat shield with slit
- (42) gas inlet
- (43) thermocouples
- (44) protected thermocouples
- (45) guiding rollers
- (46) laminate release foil (optional)
- (47) chimney inlet

[CLAIMS]

1. A vapor deposition apparatus comprising
 - a) a crucible containing a mixture of raw materials;
 - b) a chimney having at least one inlet in communication with the said crucible and a linear slot outlet, having a width W and a length L ;
 - c) one or more linear heating elements, contained within said chimney;
 - d) an oven surrounding the crucible, containing heating elements, shielding elements and cooling elements.
2. Vapor deposition apparatus according to claim 1, wherein longitudinal parts of said crucible and chimney form one integrated part and are made out of one piece of material in order to prevent material losses at the interface thereof.
3. Vapor deposition apparatus according to claim 1 or 2, wherein at least one linear heating element is mounted in said chimney.
4. Vapor deposition apparatus according to any one of the claims 1 to 3, further comprising regulation means for said width W of said slot outlet of said chimney along its length L .
5. Vapor deposition apparatus according to any one of the claims 1 to 4, wherein said chimney slot outlet has an average width W_1 , said chimney inlet has an average width W_2 , and wherein a ratio of W_2/W_1 is more than 3.

[ABSTRACT]

A vapor deposition apparatus, developed in particular for on-line deposition of phosphor or scintillator material, wherein said vapor deposition apparatus comprises a crucible containing a mixture of raw materials, a chimney having at least one inlet in communication with the said crucible and a linear slot outlet, one or more linear heating elements, contained within said chimney, an oven surrounding said crucible, wherein said oven contains heating elements, shielding elements and cooling elements.

