

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4246887号
(P4246887)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月16日(2009.1.16)

(51) Int. Cl.	F I
G 2 1 K 4/00 (2006.01)	G 2 1 K 4/00 N
C 0 9 K 11/00 (2006.01)	G 2 1 K 4/00 M
C 0 9 K 11/61 (2006.01)	C 0 9 K 11/00 E
	C 0 9 K 11/61 C P F

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-158213 (P2000-158213)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成12年5月29日 (2000. 5. 29)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2001-337199 (P2001-337199A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成13年12月7日 (2001. 12. 7)	(74) 代理人	100074675
審査請求日	平成17年9月16日 (2005. 9. 16)		弁理士 柳川 泰男
		(72) 発明者	幸田 勝博
			神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地
			富士写真フイルム株式会社内
		審査官	林 靖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線像変換パネルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の工程からなる輝尽性蛍光体層に含有されている輝尽性蛍光体が、アスペクト比が1.5以上の針状粒子であって、蛍光体層の深さ方向に配向している放射線像変換パネルの製造方法：

1) アスペクト比が1.5以上の針状の輝尽性蛍光体粒子を流動性物質とともに一方に流動させて、輝尽性蛍光体粒子が一軸方向に配向した配向フィルムを多数枚形成する工程；

2) 配向フィルムを輝尽性蛍光体粒子の配向軸を一致させて多数枚積層し、加熱圧着して積層体ブロックを形成する工程；および

3) 積層体ブロックを積層面に沿って輝尽性蛍光体粒子の配向軸に垂直にスライスする工程。

【請求項2】

流動性物質が無機または有機溶剤、無機または有機高分子物質、もしくはこれらの混合物である請求項1に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項3】

工程1)において、針状の輝尽性蛍光体粒子と流動性物質とからなる分散液を狭い開口部から吐出させることにより、輝尽性蛍光体粒子を一方に流動させる請求項1または2に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項4】

工程 1) において、針状の輝尽性蛍光体粒子と流動性物質とからなる分散液を塗布し乾燥した後、得られた塗布フィルムを圧延処理することにより輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる請求項 1 または 2 に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 5】

工程 1) において、針状の輝尽性蛍光体粒子と流動性物質とからなる分散液を塗布し乾燥した後、得られた塗布フィルムを一方向に引き延ばすことにより輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる請求項 1 または 2 に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、輝尽性蛍光体の輝尽発光を利用する放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の放射線写真法に代わる方法として、輝尽性蛍光体を用いる放射線像記録再生方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（輝尽性蛍光体シートともいう）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、その後に輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得て、得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読み取りを終えた該パネルは、残存する画像の消去が行われた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用される。

【0003】

この放射線像記録再生方法では、放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる従来の放射線写真法の場合に比べて、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像記録再生方法では放射線像変換パネルを繰り返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

【0004】

放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその上に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。ただし、輝尽性蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。また、輝尽性蛍光体層の上面（支持体に面していない側の面）には通常、保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【0005】

輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものも知られている。また、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより、放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【0006】

10

20

30

40

50

放射線像記録再生方法は上述したように数々の優れた利点を有する方法であるが、この方法に用いられる放射線像変換パネルにあっても、できる限り高感度であってかつ画質（鮮鋭度、粒状性など）の良好な画像を与えるものであることが望まれている。

【0007】

例えば、特開平2-58000号公報には、感度および鮮鋭度、粒状性などの画質を高める目的で、気相堆積法により形成された、特定の傾きをもって独立した細長い輝尽性蛍光体の柱状結晶から構成される輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、およびその製造方法が記載されている。

【0008】

一方、針状の輝尽性蛍光体粒子に関しては、例えば本出願人による特開平7-233369号公報に、アスペクト比が2.0~5.0の範囲にある14面体型の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体を製造する方法が記載されている。また、アスペクト比が1.0~2.0の範囲にある蛍光体の製造方法も記載されている。このアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体は、上記放射線像記録再生方法用の輝尽性蛍光体として発光強度、残光などの発光特性は勿論のこと、化学的安定性の点でも優れているが、これまでこの蛍光体（のみならず、他の輝尽性蛍光体についても）の針状粒子を放射線像変換パネルの平面に垂直な方向に配向させる方法は見い出されていなかった。また、上記の気相堆積法ではこの蛍光体は、その母体が基本的に3つの元素からなる化合物であり、気相成長では立体配置を維持することが難しいために、針状に成長しにくい。

【0009】

また、本出願人による特願平11-317696号明細書には、鮮鋭度を高める目的で、平面方向に沿って一次元方向に細分区画するストライプ状の隔壁と該隔壁により区画された輝尽性蛍光体充填領域とからなり、かつ輝尽性蛍光体充填領域にはアスペクト比が2/1以上の柱状または針状の輝尽性蛍光体粒子が深さ方向に配向して含有されている輝尽性蛍光体シート、およびその製造方法が記載されている。輝尽性蛍光体粒子の配向は、蛍光体粒子と結合剤を含有する塗布液を一定速度で塗布乾燥することにより行われる。そして、得られた輝尽性蛍光体フィルムと隔壁形成用フィルムとを交互に多数枚積層して積層体ブロックを形成した後、その積層体ブロックを積層面に沿ってスライスすること（積層スライス法）により、輝尽性蛍光体シートが製造される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、画質、特に鮮鋭度および粒状性の優れた放射線画像を与える放射線像変換パネルを提供することにある。

また本発明は、高画質の放射線像変換パネルを製造する方法を提供することにもある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、放射線像変換パネルの画質の向上について検討した結果、輝尽性蛍光体として針状の粒子を用いて、それをパネルの平面方向にほぼ垂直に配向させることにより、光学的に異方化された放射線像変換パネルが得られることを見出した。これにより、必ずしも隔壁や間隙を形成しなくても、すなわち構造的に異方化しなくても、励起光の平面方向への広がりをも有効に防いで鮮鋭度および粒状性の優れた放射線画像を得ることができる。また、輝尽性蛍光体粒子を流動性物質と一緒に流動させて配向させることにより、公知の気相堆積法により得られた放射線像変換パネルに比べて、機械的強度が強く、また柔軟性があるために放射線画像読取装置内での曲げ搬送やスキャナーに対応した形状に変形可能な放射線像変換パネルが得られる。従って、読取装置の更なる小型化、低コストでの製造が可能となる。

【0012】

本発明は、輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層に含有されている輝尽性蛍光体が、アスペクト比（本明細書では平均値を意味している）が1.5以上の針状粒子であって、蛍光体層の深さ方向に配向している放射線像変換パネル

10

20

30

40

50

の製造方法にある。

【 0 0 1 3 】

本発明は、下記の工程からなる上記放射線像変換パネルの製造方法にある：

1) アスペクト比が1.5以上の針状の輝尽性蛍光体粒子を流動性物質とともに一方方向に流動させて、輝尽性蛍光体粒子が一軸方向に配向した配向フィルムを多数枚形成する工程；

2) 配向フィルムを輝尽性蛍光体粒子の配向軸を一致させて多数枚積層し、加熱圧着して積層体ブロックを形成する工程；および

3) 積層体ブロックを積層面に沿って輝尽性蛍光体粒子の配向軸に垂直にスライスする工程。

10

【 0 0 1 4 】

本発明の製造方法により得られる放射線像変換パネル（以下、簡略化して本発明の放射線像変換パネルということもある）の好ましい態様を以下に記載する。

(1) 針状の輝尽性蛍光体粒子のメジアン径が1～20 μmの範囲にある放射線像変換パネル。

(2) 針状の輝尽性蛍光体粒子のアスペクト比が2.0以上10.0以下である放射線像変換パネル。

(3) 輝尽性蛍光体層が、針状の輝尽性蛍光体粒子と該蛍光体粒子の配向を支持する結合剤とからなる放射線像変換パネル。

(4) 針状の輝尽性蛍光体粒子が希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体である放射線像変換パネル。

20

(5) 輝尽性蛍光体層の表面に保護膜が設けられている放射線像変換パネル。

(6) 輝尽性蛍光体層の裏面に支持体が設けられている放射線像変換パネル。

(7) 裏面に設けられた支持体が透明支持体であって、両面集光読取方法に使用可能である放射線像変換パネル。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の放射線像変換パネルの構成を添付図面を参照しながら説明する。

図1の(1)は、本発明の放射線像変換パネル10の代表的構成の概略断面図であり、(2)は、(1)の輝尽性蛍光体層部分の拡大図である。放射線像変換パネル10は、順に支持体11、接着層12、輝尽性蛍光体層13、および保護膜14から構成されている。輝尽性蛍光体層13は、その深さ方向に配向した針状の輝尽性蛍光体粒子15と、蛍光体粒子15の配向を支持する結合剤16とからなる。

30

【 0 0 1 6 】

本発明において、針状の輝尽性蛍光体粒子とは、アスペクト比が1.5以上、好ましくはアスペクト比が2.0以上10.0以下である蛍光体粒子である。蛍光体粒子のメジアン径は1～20 μmの範囲にあることが望ましい。また、蛍光体粒子が蛍光体層の深さ方向に配向するとは、輝尽性蛍光体層に含有されている蛍光体粒子の90%（重量%）以上が、パネルの平面に対して略垂直な方向に（90° ± 5°の角度で）配向していることを意味する。

40

【 0 0 1 7 】

なお、輝尽性蛍光体層は、必ずしも結合剤を含有している必要はなく、後述するように製造過程において流動性物質が溶剤である場合には乾燥時に消失するので、実質的に深さ方向に配向した輝尽性蛍光体粒子のみから構成されていてもよい。また、輝尽性蛍光体層が自己支持性である場合には、必ずしも支持体や保護膜が設けられていなくてもよい。蛍光体層の層厚は一般に50 μm乃至1500 μmの範囲にある。

【 0 0 1 8 】

本発明の放射線像変換パネルは、例えば添付図面に図示した方法によって製造することができる。

まず、針状の輝尽性蛍光体粒子と流動性物質とからなる分散液を調製する。

50

【0019】

輝尽性蛍光体としては、波長が400～900nmの範囲の励起光の照射により、300～500nmの波長範囲に輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が好ましい。そのような輝尽性蛍光体の例は、特開平2-193100号公報および特開平4-310900号公報に詳しく記載されている。好ましい輝尽性蛍光体としては、ユーロピウムあるいはセリウムによって付活されているアルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体（例、BaFBr:Eu、およびBaF(Br, I):Eu）、セリウム付活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体、アルカリハライド系蛍光体（例、CsBr:Tl、およびRbBr:Tl）を挙げることができる。

【0020】

これらのうちでも、

基本組成式： $M^{II}FX:zLn$ (I)

で代表される希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は特に好ましい。ただし、 M^{II} はBa、Sr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表し、LnはCe、Pr、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Nd、Er、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表す。XはCl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表す。zは $0 < z \leq 0.2$ の範囲内の数値を表す。

【0021】

上記基本組成式(I)中の M^{II} としては、Baが半分以上を占めることが好ましい。Lnとしては、特にEu又はCeであることが好ましい。また、基本組成式(I)では表記上F:X=1:1のように見えるが、これはBaFX型の結晶構造を持つことを示すものであり、最終的な組成物の化学量論的組成を示すものではない。一般に、BaFX結晶においてX⁻イオンの空格子点であるF⁺(X⁻)中心が多く生成された状態が、600～700nmの光に対する輝尽効率を高める上で好ましい。このとき、FはXよりもやや過剰にあることが多い。

【0022】

なお、基本組成式(I)では省略されているが、必要に応じて下記のような添加物を基本組成式(I)に加えてもよい。

$bA, wN^I, xN^{II}, yN^{III}$

ただし、AはAl₂O₃、SiO₂及びZrO₂などの金属酸化物を表す。 $M^{II}FX$ 粒子同士の焼結を防止する上では、一次粒子の平均粒径が0.1μm以下の超微粒子で $M^{II}FX$ との反応性が低いものを用いることが好ましい。 N^I は、Li、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属の化合物を表し、 N^{II} は、Mg及び/又はBeからなるアルカリ土類金属の化合物を表し、 N^{III} は、Al、Ga、In、Tl、Sc、Y、La、Gd及びLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属の化合物を表す。これらの金属化合物としては、特開昭59-75200号公報に記載のようなハロゲン化物を用いることが好ましいが、それらに限定されるものではない。

【0023】

また、b、w、x及びyはそれぞれ、 $M^{II}FX$ のモル数を1としたときの仕込み添加量であり、 $0 < b \leq 0.5$ 、 $0 < w \leq 2$ 、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.3$ の各範囲内の数値を表す。これらの数値は、焼成やその後の洗浄処理によって減量する添加物に関しては最終的な組成物に含まれる元素比を表しているわけではない。また、上記化合物には最終的な組成物において添加されたままの化合物として残留するものもあれば、 $M^{II}FX$ と反応する、あるいは取り込まれてしまうものもある。

【0024】

その他、上記基本組成式(I)には更に必要に応じて、特開昭55-12145号公報に記載のZn及びCd化合物；特開昭55-160078号公報に記載の金属酸化物であるTiO₂、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Y₂O₃、La₂O₃、In₂O₃、GeO₂、SnO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、ThO₂；特開昭56-116777号公

10

20

30

40

50

報に記載の Z r 及び S c 化合物；特開昭 5 7 - 2 3 6 7 3 号公報に記載の B 化合物；特開昭 5 7 - 2 3 6 7 5 号公報に記載の A s 及び S i 化合物；特開昭 5 9 - 2 7 9 8 0 号公報に記載のテトラフルオロホウ酸化合物；特開昭 5 9 - 4 7 2 8 9 号公報に記載のヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸、及びヘキサフルオロジルコニウム酸の 1 価もしくは 2 価の塩からなるヘキサフルオロ化合物；特開昭 5 9 - 5 6 4 8 0 号公報に記載の V、C r、M n、F e、C o 及び N i などの遷移金属の化合物などを添加してもよい。さらに、本発明においては上述した添加物を含む蛍光体に限らず、基本的に希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体とみなされる組成を有するものであれば如何なるものであってもよい。

【 0 0 2 5 】

ただし、本発明の放射線像変換パネルに用いる輝尽性蛍光体粒子は、アスペクト比が 1 . 5 以上（好ましくは、2 . 0 ~ 1 0 . 0 ）である針状の蛍光体粒子である。そして、好ましくは、粒子サイズのメジアン径（D m）が 1 ~ 2 0 μ m（より好ましくは、2 ~ 7 μ m）の範囲にあり、粒子サイズ分布の標準偏差をとしたときの / D m が 5 0 % 以下（より好ましくは、4 0 % 以下）のものである。

【 0 0 2 6 】

アスペクト比が 1 . 5 以上の針状の輝尽性蛍光体粒子は、例えば上記の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体については前記特開平 7 - 2 3 3 3 6 9 号公報に詳細に記載されているように、ハロゲン化アンモニウムおよび希土類ハロゲン化物等を含む水溶液に無機弗化物の水溶液とハロゲン化バリウムの水溶液を添加して蛍光体前駆体結晶を沈殿させた後、沈殿物を水溶液から分離し、次いで焼結を避けながら焼成することにより、製造することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明に係る流動性物質は、上記の輝尽性蛍光体粒子を流動させることが可能な物質であり、無機溶剤（例、水）、有機溶剤、無機高分子物質（例、シリコン）および有機高分子物質などの液体もしくは粘性体である。常温では固体であっても、加温により軟化または融解して流動性を生ずる物質であってもよい。また、流動性物質はこれらの溶剤および高分子物質の混合物であってもよい。

【 0 0 2 8 】

有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、n - ブタノール等の低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライド等の塩素原子含有炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル；およびそれらの混合物を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

有機高分子物質の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；およびポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステル、熱可塑性エラストマー等のような合成高分子物質を挙げることができる。なお、これらの高分子物質は架橋剤によって架橋されたものであってもよい。

【 0 0 3 0 】

上記針状の輝尽性蛍光体粒子、流動性物質、および必要により溶剤を十分に混合して、分散液を調製する。分散液における流動性物質と輝尽性蛍光体との混合比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、流動性物質の種類、流動手段などによっても異なるが、一般には 1 : 1 乃至 1 : 1 0 0（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に 1 : 8 乃至 1 : 4 0（重量比）の範囲から選ぶのが好ましい。なお、分散液には、該分散液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤や、形成後における流動性物質（蒸発しないで固化した

10

20

30

40

50

場合には結合剤となる)と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。

【0031】

次いで、この分散液を用いて分散液中の輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させて、針状の蛍光体粒子が一軸方向に配向した配向フィルムを形成する。

輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる方法としては第一に、図2に示すように、ノズルなどの口径の小さな開口部から分散液を吐出させる方法がある。

【0032】

図2は、分散液をノズルから吐出させて一方向に流動させる方法の例を示す概略図である。図2において、ストックタンク21に注入された分散液20は、プランジャーポンプ22を通過して一定の圧力でノズル23から吐出する。一般に、ノズルの内径は0.1~10mmの範囲にあり、吐出時の圧力は2~100kg/cm²の範囲にある。ノズルの断面形状は円形でも四角形でもよい。吐出後、分散液20は空気中で連続的に乾燥しながらローラ24a、24b、24cを通過してフィルム状となり、巻取器25により巻き取られる。この分散液がノズルから吐出して流れる際に、液中の輝尽性蛍光体粒子にはせん断力が働いて、せん断力が最小となるように流れの方向に平行に配向する。これを高速で乾燥、薄膜化することにより、蛍光体粒子が平面方向に一軸に配向した配向フィルムが得られる。

10

【0033】

あるいは、点状のノズルの代わりに、図3に示すように、線状のスリットを用いてもよい。図3において、ポンプ(図示なし)を通過した分散液20は、容器26の線状のスリット27から一定の圧力で吐出して、矢印方向に移動している仮支持体28上に塗膜29を形成する。この塗膜29を直ちに乾燥することにより、輝尽性蛍光体粒子が平面方向に一軸に配向した配向フィルムが得られる。

20

なお、分散液中の流動性物質が溶剤である場合には、乾燥過程で蒸発して消失するので、実質的に輝尽性蛍光体粒子のみからなる配向フィルムが得られる。

【0034】

輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる第二の方法としては、分散液を塗布し乾燥して塗布フィルムを得た後、図4に示すように、塗布フィルムを圧延処理する方法がある。

【0035】

図4は、塗布フィルムを一对のローラで圧延して一方向に流動させる方法の例を示す概略断面図である。図4において、塗布フィルム30は、矢印の方向に搬送されて一对の対向ローラ31a、31bの間を通過する。このとき、下側の駆動ローラ31aは一定の速度で回転しているのに対して、上側の対向ローラ31bにはブレーキ32によりブレーキが掛かって回転が遅くなっている。一般に、駆動ローラの線速度は0.1~10m/分の範囲にあり、対向ローラの線速度はその30~95%の範囲に抑えられる。ローラは加温されていてもよい。そして、塗布フィルムには0.1~10kg/cm(フィルムの幅当たりに換算した値)の範囲の圧力が掛かるようにされている。また、塗布フィルム30は離型剤処理された支持体(仮支持体、圧延後に剥ぎ取られる)と一緒に圧延されることにより、均一な圧延を実施することができる。なお、仮支持体は必ずしも必要ではない。これにより、ローラ間を通過する際に塗布フィルムにはずれ応力が働いて圧延され、そしてこの上方からの圧力によって輝尽性蛍光体粒子が平面方向に一軸に配向する。

30

40

【0036】

輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる第三の方法としては、分散液を塗布し乾燥して塗布フィルムを得た後、図5に示すように、塗布フィルムを引き延ばす(延伸処理する)方法がある。

【0037】

図5は、塗布フィルムを二対のローラで引き延ばして一方向に流動させる方法の例を示す概略断面図である。図5において、塗布フィルム40は、矢印の方向に搬送されてまず、一定温度に保たれた第一ゾーン41にて二対のパスローラ42、43を順に通過する。こ

50

のとき、先方のローラ43はローラ42よりも回転が速くなっていて、これにより塗布フィルム40には張力が働いて延伸され、そしてこの延伸張力によって輝尽性蛍光体粒子が平面方向に一軸に配向する。第一ゾーン41を通過した塗布フィルム40は次に、同様の構造の第二ゾーン44にて二対のパスローラ45、46を通過し、得られた配向フィルムは巻取器47により巻き取られる。一般に、第一ゾーンおよび第二ゾーンの温度は、温風を送り込むことにより40～200の範囲に保持される。また、塗布フィルムには、0.1～50kg/cm(フィルムの幅当たりに換算した値)の範囲の張力が掛かるようにされている。

【0038】

次に、図6の(1)に示すように、配向フィルムを多数枚積層して積層体を形成する。このとき、配向フィルムは、輝尽性蛍光体粒子の配向軸が同じ方向に揃うようにして積層する。得られた積層体を圧力をかけながら加熱して隣接するフィルム間を密着させて、図6の(2)に示すように、積層体ブロックを形成する。

10

【0039】

次に、図6の(3)に示すように、積層体ブロックを積層面に沿って輝尽性蛍光体粒子の配向軸に垂直にスライスする。これにより、針状の蛍光体粒子が平面に垂直な方向に配向した蛍光体シート(輝尽性蛍光体層)が得られる。

【0040】

なお、放射線画像の鮮鋭度を更に高める目的で、輝尽性蛍光体層にはその平面方向に沿って細分区画する隔壁を設けてもよい。隔壁は一般に、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化イットリウムなどの低光吸収性微粒子と、ポリウレタン、ポリアクリル、ポリエチレンなどの高分子物質とから構成される。まず、これらの物質を分散含有する塗布液を調製し、塗布、乾燥して隔壁形成用フィルムを得た後、上記の配向フィルムと隔壁形成用フィルムとを交互に多数枚積層して積層体ブロックを形成する。次いで、積層体ブロックをスライスすることにより、配向フィルムの細片と隔壁形成用フィルムの細片とが交互に並んだ構成、すなわち隔壁が一次元方向にストライプ状に設けられた輝尽性蛍光体層が得られる。また、この積層およびスライス工程をもう一度繰り返すことにより、隔壁が二次元方向に格子状に設けられた輝尽性蛍光体層を得ることもできる。隔壁およびその付設方法については、本出願人による特願平11-68963号および前記特願平11-317696号明細書に詳細に記載されている。

20

30

【0041】

このようにして形成された輝尽性蛍光体層の表面には、放射線像変換パネルの搬送や取扱い上の便宜や特性変化の回避のために、支持体および保護膜を設けることが望ましい。

【0042】

支持体は、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができる。さらに、支持体は透明であってもよく、その場合には輝尽性蛍光光の取り出しを放射線像変換パネルの両側から行う両面集光方式による読取方法に適している。公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と輝尽性蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質(鮮鋭度、粒状性)を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明で用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面(支持体の蛍光体層側の表面に下塗層(接着性付与層)、光反射層あるいは光吸収層などの補助層が設けられている場合には、それらの補助層の表面であってもよい)には微小な凹凸が形成されていてもよい。

40

【0043】

保護膜は、励起光の入射や輝尽性蛍光光の出射に殆ど影響を与えないように、透明であるこ

50

とが望ましく、また外部から与えられる物理的衝撃や化学的影響から放射線像変換パネルを十分に保護することができるように、化学的に安定でかつ高い物理的強度を持つことが望ましい。保護膜としては、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、有機溶媒可溶性フッ素系樹脂などのような透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を輝尽性蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、保護膜中には酸化マグネシウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、アルミナ等の光散乱性微粒子、パーフルオロオレフィン樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末等の滑り剤、およびポリイソシアネート等の架橋剤など各種の添加剤が分散含有されていてもよい。保護膜の膜厚は一般に約0.1~20μmの範囲にある。

10

【0044】

保護膜の表面にはさらに、保護膜の耐汚染性を高めるためにフッ素樹脂塗布層を設けてもよい。フッ素樹脂塗布層は、フッ素樹脂を有機溶媒に溶解（または分散）させて調製したフッ素樹脂溶液を保護膜の表面に塗布し、乾燥することにより形成することができる。フッ素樹脂は単独で使用してもよいが、通常はフッ素樹脂と膜形成性の高い樹脂との混合物として使用する。また、ポリシロキサン骨格を持つオリゴマーあるいはパーフルオロアルキル基を持つオリゴマーを併用することもできる。フッ素樹脂塗布層には、干渉むらを低減させて更に放射線画像の画質を向上させるために、微粒子フィラーを充填することもできる。フッ素樹脂塗布層の層厚は通常は0.5μm乃至20μmの範囲にある。フッ素樹脂塗布層の形成に際しては、架橋剤、硬膜剤、黄変防止剤などのような添加成分を用いることができる。特に架橋剤の添加は、フッ素樹脂塗布層の耐久性の向上に有利である。

20

【0045】

上述のようにして本発明に係る放射線像変換パネルが得られるが、本発明のパネルの構成は、公知の各種のバリエーションを含むものであってもよい。たとえば、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、上記の少なくともいずれかの層を、放射線蛍光体からの発光光を吸収し輝尽発光光は殆ど吸収しないような着色剤によって着色してもよい（特公昭59-23400号公報参照）。

なお、上記においては、支持体および保護膜を有する放射線像変換パネルについて説明したが、蛍光体層が自己支持性である場合には、本発明の放射線像変換パネルは必ずしも支持体や保護膜を備えている必要はない。

30

【0046】

【実施例】

[実施例1]

1) 平均アスペクト比約3.0、メジアン径5μmの針状の輝尽性蛍光体粒子(BaFBr:Eu)1000g、熱可塑性高分子量ポリエステル樹脂(パイロン300、東洋紡(株)製)の50%メチルエチルケトン溶液250g、およびメチルエチルケトンを混合し、プロペラミキサーにより分散させて粘度100PSの分散液を調製した。この分散液を図2に示したように、ストックタンク21に注入し、プランジャーポンプ22により圧力10kg/cm²にてノズル23(内径2mm)から吐出させた。吐出後、分散液を空气中で連続的に乾燥しながらローラ24a、24b、24cを順に通過させた後、線速度3m/秒にて巻取器25により巻き取って、厚み250μmの配向フィルムを得た。得られた配向フィルムを電子顕微鏡にて観察した結果、流動方向に針状蛍光体粒子が配向していることが確認された。

40

【0047】

[実施例2]

実施例1の分散液を、図3に示したステンレス容器26の線状スリット27(スリット幅300mm)から、圧力20kg/cm²にて剥離性表面を有する仮支持体上に吐出させた後、乾燥して、厚み250μmの配向フィルムを得た。得られた配向フィルムを電子顕

50

微鏡にて観察した結果、流動方向に針状蛍光体粒子が配向していることが確認された。

【0048】

[実施例3]

実施例1の分散液にメチルエチルケトンを更に添加して、粘度20PSの分散液を調製した。この分散液をドクターブレードにより剥離性表面を有する仮支持体(厚み250 μ m)上に塗布し、100にて10分間乾燥して、厚み500 μ mの塗布フィルムを得た。得られた塗布フィルムを、図4に示したように、ステンレス製の一对の対向ローラ(直径200mm)31a、31bの間を通過させた。このとき、下側の駆動ローラ31aの線速度は0.5m/分であり、上側の対向ローラ31bは非駆動でブレーキ32を掛けることによりその線速度は0.25m/分であり、そして両ローラの温度120であった。これにより、塗布フィルムは圧力1kg/cm(フィルムの幅当たり)にて圧延され、この圧延による伸びとカレンダー効果による圧縮とにより厚みが250 μ mに減少した配向フィルムを得た。得られた配向フィルムを電子顕微鏡にて観察した結果、流動方向に針状蛍光体粒子が配向していることが確認された。

10

【0049】

[実施例4]

実施例3と同様にして厚み500 μ mの塗布フィルムを得た。得られた塗布フィルムを、図5に示したように、温度120に保たれた第一ゾーン41中の二対のパスローラ42、43を順に通過させた。このとき、先方のローラ43の回転をローラ42の回転よりも速くすることにより、塗布フィルムに張力2kg/cm(フィルムの幅当たり)が掛かるように制御して引き延ばしを行った。次いで、塗布フィルムを同様の構造の第二ゾーン44を通過させた後、巻取器47により巻き取って、厚み250 μ mの配向フィルムを得た。得られた配向フィルムを電子顕微鏡にて観察した結果、流動方向に針状蛍光体粒子が配向していることが確認された。

20

【0050】

[実施例5]

実施例2で得られた配向フィルムを配向軸が同じになるようにして1000枚重ねて、厚み25cmの積層体を得た後、積層体を温度120のホットプレス機内で圧力100kgにて10分間加熱圧着して、積層体ブロックを形成した。この積層体ブロックを冷却した後、スライス機によりスライスして、厚み500 μ mの蛍光体シート(輝尽性蛍光体層)を得た。

30

【0051】

次に、厚み30 μ mの接着層(熱可塑性高分子量ポリエステル樹脂)が付設されたポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体、厚み250 μ m)の上に、蛍光体シートを載せ、ラミネート機を用いて温度90にて貼り合わせて支持体上に輝尽性蛍光体層を設けた。さらに、この蛍光体層の上に、厚み1.5 μ mの接着層(熱可塑性高分子量ポリエステル樹脂)が付設された透明なポリエチレンテレフタレートフィルム(保護膜、厚み7 μ m)を接着層側を下にして載せ、ラミネート機を用いて同様に貼り合わせて保護膜を設けた。このようにして、順に支持体、接着層、輝尽性蛍光体層、および保護膜から構成された放射線像変換パネルを得た(図1参照)。

40

【0052】

[実施例6]

実施例5において、実施例3で得られた配向フィルムを用いたこと以外は実施例5と同様にして、蛍光体シートを得た後、接着層付き支持体および保護膜を付設して、放射線像変換パネルを得た。

【0053】

[実施例7]

実施例5において、実施例4で得られた配向フィルムを用いたこと以外は実施例5と同様にして、蛍光体シートを得た後、接着層付き支持体および保護膜を付設して、放射線像変換パネルを得た。

50

【 0 0 5 4 】

[実施例 8]

実施例 2 で得られた配向フィルムに更に、実施例 3 と同様にして圧延処理を行って輝尽性蛍光体粒子の配向度を高めた。得られた配向フィルムを用いて、実施例 5 と同様にして、蛍光体シートを得た後、接着層付き支持体および保護膜を付設して、放射線像変換パネルを得た。

【 0 0 5 5 】

[実施例 9]

実施例 2 と同様にして厚み 1 0 0 μm の配向フィルムを得た後、更に実施例 3 と同様にして圧延処理を行って輝尽性蛍光体粒子の配向度を高めて、厚み 5 0 μm の配向フィルムを得た。

10

平均アスペクト比約 3 . 0、メジアン径 5 μm の輝尽性蛍光体粒子 (B a F B r : E u)、メジアン径 1 μm のアルミナ微粒子、および熱可塑性高分子量ポリエステル樹脂を重量比 4 0 : 2 0 : 3 で有機溶剤中に分散させて分散液を得た。この分散液を剥離性表面を有する仮支持体上に塗布し、乾燥した後、乾燥フィルムを仮支持体から剥ぎ取って厚み 8 μm のアルミナ含有フィルムを得た。

【 0 0 5 6 】

配向フィルムと隔壁形成用のアルミナ含有フィルムとを、配向フィルムの配向軸が同じになるようにして交互に合計 5 0 0 0 枚積層して積層体を得た。この積層体を用いて、実施例 5 と同様にして、積層体ブロックを形成した後スライスして、ストライプ状の隔壁を有する蛍光体シートを得た後、接着層付き支持体および保護膜を付設して、放射線像変換パネルを得た。

20

【 0 0 5 7 】

[比較例 1]

平均アスペクト比約 1 . 0、メジアン径 5 μm の 1 4 面体型輝尽性蛍光体粒子 (B a F B r : E u) 1 0 0 0 g と、熱可塑性高分子量ポリエステル樹脂の 5 0 % メチルエチルケトン溶液 2 5 0 g とをメチルエチルケトンに加え、プロペラミキサーにより分散させて粘度 2 5 P S の分散液を調製した。この分散液をドクターブレードを用いて剥離性表面を有する仮支持体上に塗布した後、温度 1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ にて 1 5 分間乾燥して、厚み 5 0 0 μm の蛍光体シートを得た。

30

得られた蛍光体シートを用いて、実施例 5 と同様にして接着層付き支持体および保護膜を付設して、放射線像変換パネルを得た。

【 0 0 5 8 】

[比較例 2]

実施例 3 において、平均アスペクト比約 5 . 0、メジアン径 5 μm の針状の輝尽性蛍光体粒子 (B a F B r : E u) を用いたこと以外は実施例 3 と同様にして、厚み 5 0 0 μm の塗布フィルムを得た。

得られた塗布フィルムに、実施例 5 と同様にして接着層付き支持体および保護膜を付設して、放射線像変換パネルを得た。

40

【 0 0 5 9 】

[放射線像変換パネルの性能評価]

実施例 5 ~ 9 および比較例 1、2 で得られた放射線像変換パネルに、C T F チャートを介して管電圧 8 0 k V p の X 線 (線量 1 0 m R) を照射した後、He - Ne レーザ光で走査して画像データを得、得られた画像データを画像再生装置により画像フィルムとして出力し、この出力フィルムから鮮鋭度を測定した。また別に、放射線像変換パネルに C T F チャートを介さないで上記 X 線 (線量 1 m R) を照射した後、上記と同様にして出力フィルムを得、この出力フィルムから粒状性を測定した。

得られた結果をまとめて図 7 に示す。

【 0 0 6 0 】

図 7 は、各種の放射線像変換パネルの鮮鋭度と粒状性との関係をプロットしたグラフであ

50

る。白丸は本発明の放射線像変換パネルであり、黒丸は比較のための放射線像変換パネルである。

【0061】

図7に示した結果から明らかなように、本発明の放射線像変換パネル（実施例5～8）は、球状の14面体型蛍光体粒子を含有する公知の放射線像変換パネル（比較例1）、および配向していない針状の蛍光体粒子を含有する比較のための放射線像変換パネル（比較例2）と比較して、粒状性は同等でありながら、鮮鋭度の向上した放射線画像を与えた。これらのうちでも配向度の高い実施例8のパネルは、特に高い鮮鋭度を示した。また、一次元ストライプ状の隔壁を有する本発明の放射線像変換パネル（実施例9）は、実施例8のパネルよりも更に高い鮮鋭度を示した。

10

【0062】

【発明の効果】

本発明の針状の輝尽性蛍光体粒子が蛍光体層の深さ方向に配向している放射線像変換パネルによれば、鮮鋭度および粒状性の優れた放射線画像を実現することができる。特に、蛍光体層の層厚を厚くし、X線など放射線の吸収を高めて粒状性を良化しても、鮮鋭度がそれほど低下せず従って従来よりも鮮鋭度の向上した高画質の画像を実現することができる。また、針状の蛍光体粒子の配向を流動性物質と一緒に流動させて実施することにより、公知の気相堆積法により得られた放射線像変換パネルに比べて、機械的強度が強く、また柔軟性があるために放射線画像読取装置内での曲げ搬送やスキャナーに対応した形状に変形可能な放射線像変換パネルが得られる。よって、読取装置の更なる小型化、低コストでの製造が可能となる。このため、特に医療用ラジオグラフィや電子顕微鏡用の記録媒体、あるいはその他の放射線記録媒体として使用した場合に、本発明の放射線像変換パネルは有利となる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】（1）は、本発明の放射線像変換パネルの構成を示す概略断面図であり、（2）は、（1）の輝尽性蛍光体層の部分拡大図である。

【図2】輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる第一の方法のひとつの例を示す概略図である。

【図3】輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる第一の方法の別の例を示す斜視図である。

30

【図4】輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる第二の方法のひとつの例を示す断面図である。

【図5】輝尽性蛍光体粒子を一方向に流動させる第三の方法のひとつの例を示す概略断面図である。

【図6】（1）～（3）はそれぞれ、配向フィルムを積層する工程、積層体ブロックに加工する工程、および積層体ブロックをスライスする工程を示す図である。

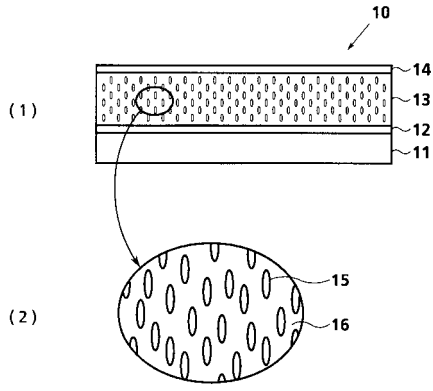
【図7】放射線像変換パネルの鮮鋭度と粒状性との関係をプロットしたグラフである。

【符号の説明】

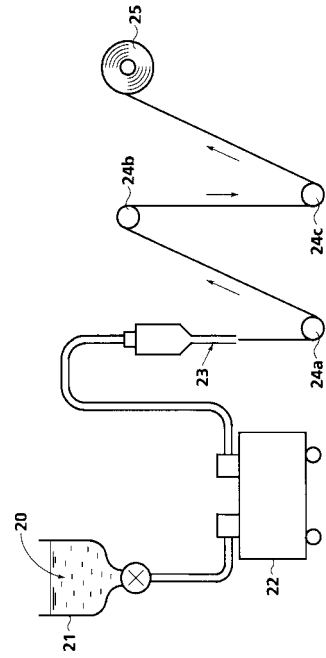
- 10 放射線像変換パネル
- 11 支持体
- 12 接着層
- 13 輝尽性蛍光体層
- 14 保護膜
- 15 輝尽性蛍光体粒子
- 16 結合剤

40

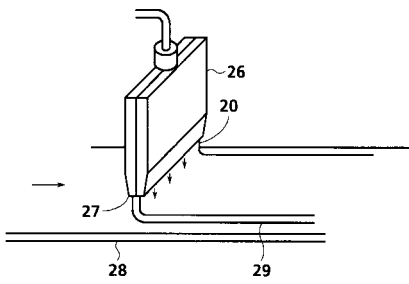
【 図 1 】



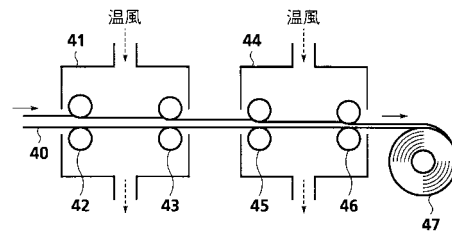
【 図 2 】



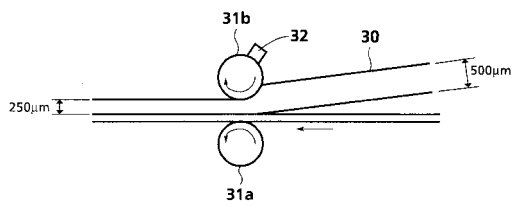
【 図 3 】



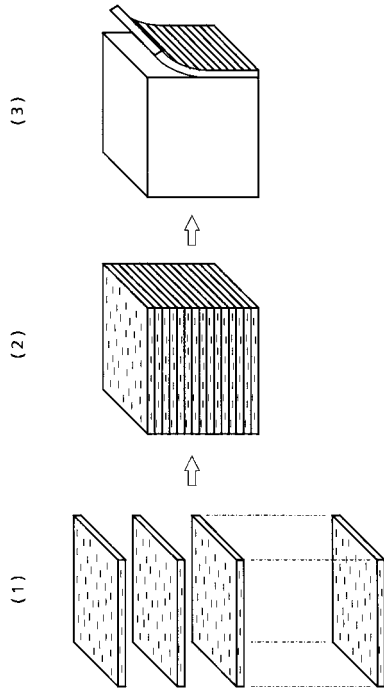
【 図 5 】



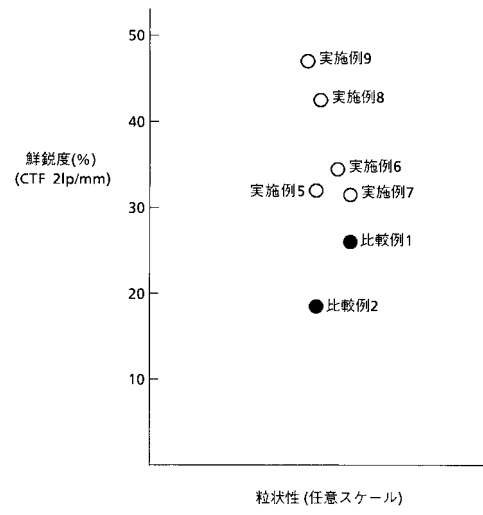
【 図 4 】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-278000(JP,A)
特開平07-233369(JP,A)
特開平09-297200(JP,A)
特開平05-249298(JP,A)
特開平07-318696(JP,A)
特開平11-167000(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21K 4/00