



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89101261.3

[51] Int.Cl<sup>4</sup>  
G03C 1/92

[43] 公开日 1989年12月6日

[22] 申请日 89.3.7

[30] 优先权

[32]88.3.7 [33]JP [31]053905/88

[32]88.6.3 [33]JP [31]137953/88

[71] 申请人 富士通株式会社

地址 日本神奈川

[72] 发明人 平野弘 岩濑信博

越野长明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部

代理人 王以平

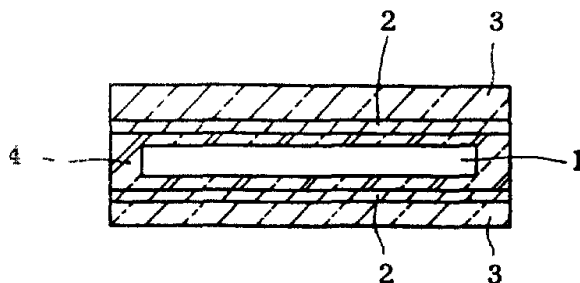
G03C 1/74

说明书页数: 33 附图页数: 4

[54] 发明名称 X 射线图像变换片和辉尽性荧光体及其制造方法

[57] 摘要

对 X 射线图像变换片的改进及其制造方法, 该方法包括: 通过灰化去除荧光物质中所含的粘结剂以改进发光强度; 烧结由石英片叠成的半成品以解决 X 射线图像变换片的翘曲; 为了把荧光体原材料中所含的三价铈全变成二价铈最终改进发光强度在还原气体中至少加入氮; 使用  $BaCl_2-xBaBr_2-yCaSi_2Eu^{2+}$  等络合物来增中 650~850nm 波长范围内的发光强度, 以便能使用半导体激光器作激励光。



<37>

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种 X 射线图像变换片, 其特征在于, 它是由特殊的 X 射线图像变换片制作方法制造的, 这种方法包括下列工序,

把至少包含碱土族金属的卤化物及 Eu 的卤化物的液态构成物涂在基板薄片上, 形成上述构成物层;

在还原性气体中烧制该构成的层;

形成由 2 价 Eu 激活卤化碱土族金属化合物组成的材料的辉尽性荧光体层;

2. 一种 X 射线图像变换片的制造方法, 其特征在于, 包括下列工序;

把至少包含碱土族金属的卤化物与 Eu 的卤化物的液态构成物涂在基板薄片上, 形成上述构成物层;

在还原性气体中烧制该构成物层;

形成由 2 价 Eu 激活卤化碱土族金属化合物组成的辉尽性荧光体层。

3. 如权利要求 2 所述的 X 射线图像变换片的制造方法, 其特征在于, 包括如下工序;

待上述辉尽性荧光体层形成以后, 在该辉尽性荧光体层上放上平坦的石英板或陶瓷板;

再在上述还原性气体中加热, 以修正上述辉尽性荧光体层的翘曲度。

4. 一种 X 射线图像变换片, 其特征在于, 它是由特殊的 X 射线图像变换片的制造方法制造的, 该制造方法包含如下工序,

在还原性气体中烧制至少包含碱土族金属的卤化物与 Eu 的卤化

物的构成物，把上述构成物转化成由2价Eu激活卤化碱土族金属组成的辉尽性荧光体，

把该辉尽性荧光体与粘结剂的液态混合物涂在基板薄片上，形成上述辉尽性荧光体膜，

把上述辉尽性荧光体涂敷膜与上述基板薄片分离，

待加热去除上述粘结剂后，再在还原性气体环境中进行烧制，以形成上述辉尽性荧光体的烧结体膜片。

5。一种X射线图像变换片的制造方法，其特征在于，包括如下工序：

在还原性气体中烧制至少包含碱土族金属的卤化物与Eu的卤化物的构成物，把上述构成物转化成由2价Eu激活卤化碱土族金属组成的辉尽性荧光体，

把该辉尽性荧光体与粘结剂的液态混合物涂在基板薄片上，形成上述辉尽性荧光体膜片，

使上述辉尽性荧光体膜片与上述胶片分离，

待加热去除上述粘结剂后，再在还原性气体环境中烧制，以形成上述辉尽性荧光体的烧结体膜片。

6。如权利要求5所述的X射线图像变换片的制造方法，其特征在于，包括如下工序：

待上述辉尽性荧光体层形成以后，在该辉尽性荧光体层上放置上平坦的石英板或陶瓷板，

再在上述还原性气体中加热，以修正上述辉尽性荧光体层的翘曲度。

7。如权利要求1所述的X射线图像变换片，其特征在于，上述

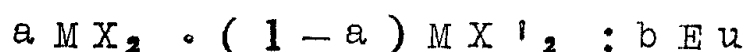
基板薄片是耐热性基板或陶瓷基板，

8. 如权利要求2所述的X射线图像变换片的制造方法，其中上述基板薄片是使用耐热性基板或陶瓷基板。

9. 一种X射线图像变换片，其特征在于，在由基板薄片上的2价Eu激活卤化碱土族金属形成的辉尽性荧光体层上，具有由树脂薄片形成的薄膜，

上述辉尽性荧光体层的上、下两面中至少有一面由长宽尺寸比上述辉尽性荧光体层大的金属氧化层或氧化硅层覆盖，上述辉尽性荧光体层的侧面由粘接材料覆盖。

10. 一种X射线图像变换片，其特征在于，它是由辉尽性荧光体的烧结体形成的，辉尽性荧光体的烧结体的组成式如下，



这里，M是从Mg、Ca、Sr、Ba中选择出来的元素，X，X' 分别从卤族选择出来的元素，a是小于1的正数，b是小于0.2的正数，式组成式为



这里，M是从IIa族选择出来的元素，X是从卤族选择出来的元素，A是Eu或钽，a是小于1的正数，

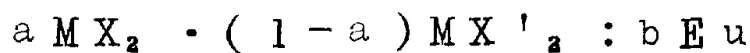
或组成式为



这里，M是从IIa族选择出来的元素，X、X' 是分别从卤族元素中选择出来的元素，B是氧化硅、氧化磷、Mg、Ca、Sr、Ba的硫化物或氧化钇，a是比1小的正数，b及c是小于0.2的正数。

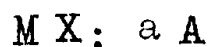
1 1。一种 x 射线图象变换片的制造方法，其特征在于：把两种卤族元素分别和一种 II a 族元素的化合物与铕和卤族元素的化合物的构成物、或 1 种卤族元素与 1 种 I a 族元素的化合物与铕或铯和卤族元素的化合物的构成物、或两种卤族元素分别与 1 种 II a 族元素的化合物与氧化硅、氧化磷：Mg、Ca、Sr、Ba 的硫化物或氧化钇及铕与卤族元素的化合物的构成物粒子与粘结剂混合制成构成物，使该构成物形成板状体，在氧化气体环境对该板状体进行加热，氧化去除上述粘结剂，然后在还原气体中加热，把上述构成物转化成为辉尽性荧光体。

1 2。一种 x 射线图象变换片的制造方法，其特征在于：制造由下列组成式



这里，M 是从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选择出来的元素，X、X' 是分别从卤族元素中选择出来的元素，a 是小于 1 的正数，b 是小于 0.2 的正数，

或组成式为



这里，M 是从 I a 族选择出来的元素，X 是从卤族选择出来的元素，A 是铕或铯，a 是小于 1 的正数；

或组成式为



这里，M 是从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选择出来的元素，X、X' 是分别从卤族元素中选择出来的元素，B 是氧化硅、氧化磷、Mg、Ca、Sr、Ba 的硫化物或氧化钇，a 是小于 1 的正数，b 及 c 是

小于0.2的正数,

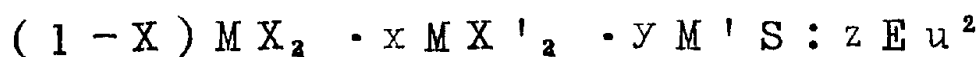
所示的辉尽性荧光体粒子与粘结剂的构成物,使该构成物形成为板状体,在氧化气体环境对该板状体进行加热,氧化去除上述粘结剂。

13.如权利要求12所述的x射线图象变换片的制造方法,其特征在于:待在氧化气体环境加热上述板状体,氧化去除上述高分子化合物后,再在还原气体环境中加热。

14.一种荧光体的制造方法,其特征在于:在还原性气体环境中,烧制至少包含碱土族金属的卤化物与铕的卤化物的混合物,辉尽性荧光体是由2价的铕激活卤化碱土族金属化合物形成的,

上述还原性气体是氨气与氢气的混合气体。

15.一种铕激活碱土族金属复合硫化卤化物荧光体,其特征在于:它具有下列组成式:



这里, M及M'是从Mg、Ca、Sr、Ba中选择的至少一种元素, X及X'是从F、Cl、Br及I中选择的元素,其中 $X \neq X'$ , x是在 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 范围内的数, y是在 $0 < y \leq 0.1$ 范围内的数, z是在 $0.0001 \leq z \leq 0.03$ 范围内的数。

16.如权利要求15所述的辉尽性荧光体,其特征在于:上述x是满足 $0.45 \leq x \leq 0.55$ 的数。

17.如权利要求15所述的荧光体,其特征在于:上述y是满足 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 的数。

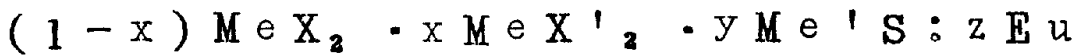
18.如权利要求15所述的荧光体,其特征在于:上述z是满足 $0.0001 \leq z \leq 0.01$ 的数。

19.如权利要求15所述的荧光体,其特征在于:上述M是

B a。

20。如权利要求15所述的荧光体，其特征在于：上述M'是C a。

21。一种铕激活碱土族金属复合硫化卤化荧光体的制造方法，其特征在于：按与下列组成式：



这里Me及Me'是从Mg、Ca、Sr、Ba中选择的至少1种元素，X及X'是从F、Cl、Br及I中选择的卤族元素，且X ≠ X'，x是0.4 ≤ x ≤ 0.6范围内的数，y是0 < y ≤ 0.1范围内的数，z是0.0001 ≤ z ≤ 0.03范围内的数。

对应的相对系数配制荧光体原料混合物，在弱还原性气体环境中，以500至1100℃范围的高温烧制该混合物。

22。如权利要求21所述的荧光体的制造方法，其特征在于：上述x是满足0.45 ≤ x ≤ 0.55的数。

23。如权利要求21所述的荧光体的制造方法，其特征在于：上述y是满足0.001 ≤ y ≤ 0.05的数。

24。如权利要求21所述的荧光体的制造方法，其特征在于：上述z是满足0.0001 ≤ z ≤ 0.01的数。

25。如权利要求21所述的荧光体的制造方法，其特征在于：上述Me是Ba。

26。如权利要求21所述的荧光体的制造方法，其特征在于：上述Me'是Ca。

27。如权利要求4所述的x射线图象变换片，其特征在于：上述基板薄片是高分子化合物薄片。

28. 如权利要求5所述的x射线图象变换片的制造方法, 其特征在于: 上述基板薄片是使用高分子化合物薄片。

29. 如权利要求5所述的x射线图象变换片的制造方法, 其特征在于: 把上述辉尽性荧光体涂膜放置在耐热性基板上, 加热除去该涂膜中的上述粘结剂。

30. 如权利要求11、12所述的x射线图象变换片的制造方法, 其特征在于: 把上述板状体放在耐热性基板上, 加热除去该板状体中的上述粘结剂。

31. 如权利要求29、30所述的x射线图象变换片的制造方法, 其特征在于: 上述耐热性基板是石英板。

32. 如权利要求5、11、13所述的x射线图象变换片的制造方法, 其特征在于: 把加热除去了上述粘结剂的半烧结体膜片放在石墨基板上, 在还原性气体环境中烧制。

33. 如权利要求1、4、7、9、10所述的x射线图象变换片, 其特征在于: 在辉尽性荧光体的烧结体膜片的一面, 用耐热性基板或玻璃基板, 在另一面用玻璃薄片或树脂薄片夹住。

34. 一种放射性图象变换方法, 其特征在于: 使透过被检测物体或由被检测物体放出的放射线, 由权利要求1、4、7、9、10、33所述的x射线图象变换片或权利要求15所述的荧光体吸收, 接着对该x射线图象变换片或该荧光体照射500~900nm波长区的电磁波, 使存储在该荧光体内的放射线能量以荧光方式释放出来, 然后测出这个荧光。



## X 射线图像变换片和辉尽性荧光体及其制造方法

本发明涉及X射线图像变换片、X射线图像变换片的制造方法、辉尽性荧光体及辉尽性荧光体的制造方法的改进。特别涉及下述一些情况的改进，即可提高X射线图像变换片的发光强度和耐湿性、可修正X射线图像变换片的翘曲度、可提高辉尽性荧光体的发光强度、可使辉尽性荧光体的激励频率与半导体激光器的发光频率范围一致，从而可利用半导体激光器来读出用这种辉尽性荧光体制成的X射线图像变换片上所存储的X射线图像。

利用X射线的吸收系数差，X射线可广泛应用于人体等动物的诊断和其他物质的不可见部分的状态判别等方面。

但是，由于X射线的辐射会破坏动物的组织，所以希望遭受少量的辐射能来读取动物组织的X射线吸收区的图形，以尽量少的X射线照射来判读X射线吸收区的图形，此外，希望研制成像的装置。

以往技术所涉及的无荧光屏型X射线用照相胶片具有下述缺点，即在灵敏度与分辨力之间存在着倒易律，若摄像时以较少的X射线照射量来提高灵敏度，则分辨力下降。

因此，为了消耗这种缺点，研制了X射线图像变换片，这种X射线图像变换片利用下述性质，即当辉尽性荧光体受到X射线能的照射时，将该X射线能蓄积在内部，用激光等光进行照射，可使所蓄积的能转换成为可见波长区域的荧光或适合卤化银等感光的波长区域的荧

光，并进行再放射。

例如，这种辉尽性荧光体可以采用下述辉尽性荧光体，即碱土金属和2价Eu结合的2价Eu激活卤化碱土金属构成的辉尽性荧光体等，如BaClBr和2价Eu结合，以化学式BaClBr:Eu<sup>2+</sup>表示，称为2价Eu激活氯化溴化钡的辉尽性荧光体等。

2价Eu激活氯化溴化钡构成的辉尽性荧光体(BaClBr:Eu<sup>2+</sup>)的能带图如图1所示。图中C<sub>1</sub>、V<sub>1</sub>分别为BaClBr的导带和价带，C<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>分别表示Eu<sup>2+</sup>的激励状态和基态，T为负离子脱离BaClBr而形成的晶格缺陷即空穴，具有彩色中心的功能。

若X射线照射在具有这样能带图的辉尽性荧光体上，则处于2价Eu的基态上的电子被激励，并向BaClBr的导带C<sub>1</sub>移动，若X射线的照射停止，则能量立即消失，并被X射线照射区域附近的彩色中心T所俘获，稳定地停留在此处。

这种状态意味着，X射线照射区域的2价Eu的电子，从几何学上来说处于同一区域，但已向激励所需能量较小的彩色中心移动，这还意味着，X射线能量被蓄积起来，以便以较少的能量例如以波长为500~900nm左右的光来照射，可发生使无荧光屏型X射线用照相胶片感光的荧光。

因此，若用激光等照射在辉尽性荧光体上(该荧光体中的上述2价Eu的电子其几何学位置未移动，但向彩色中心T(以较少能量可发生荧光的能级)移动)，则彩色中心T内的电子吸收激光等的能量，并被激励到碱土金属的导带C<sub>1</sub>。此时，若停止激光等能量的供给，则受激电子经过Eu的激励状态C<sub>2</sub>而降到基态V<sub>2</sub>。在此情况

下，发生波长对应于2价Eu激励状态 $C_2$ 和基态 $V_2$ 的电平差的荧光，其强度与彩色中心I所俘获的电子量成正比。

采用这种辉尽性荧光体的X射线图像变换片，从理论上来说，仅用辉尽性荧光体的片状体就可以构成，但在工业上一般的制造方法是在聚乙烯对酞酸盐膜（以下称为聚酯膜）等透明树脂膜构成的基体膜上形成辉尽性荧光体（参照图3）。换言之，例如在聚酯膜等透明树脂膜上，在还原性气体如氢和氮的混合气体或一氧化碳和二氧化碳的混合气体中，焙烧原子量大而X射线吸收能也大的碱土金属卤化物和Eu卤化物的混合物，将3价Eu还原转换成2价Eu，制造2价Eu激活卤化碱土金属构成的辉尽性荧光体层，把这种辉尽性荧光体层做成粉剂，制造聚甲基丙烯酸甲酯等高分子化合物粘合剂和甲苯等溶剂的混合液，如图3所示，在厚度约为 $70\mu\text{m}$ 的聚酯等基本膜5上涂敷，形成厚度为 $250\sim 300\mu\text{m}$ 的辉尽性荧光体的片状体1，并在其上贴附厚度约为 $10\mu\text{m}$ 的聚酯等薄膜6。图中4为粘合剂。

使用这样制成的X射线图像变换片时，可以有两种不同的方法。

一种方法是在照相胶片上成像的方法，在此方法中，将较弱的X射线通过人体等被照体照射在X射线图像变换片上，并将被照体的X射线吸收区域的图形存储在构成X射线图像变换片的辉尽性荧光体的彩色中心内，其次，使X射线图像变换片与荧光感光性膜粘附起来，并照射激光（例如，波长 $630\text{nm}$ 的He-Ne激光），将彩色中心内存储的被照体X射线吸收区域的图形转移到胶片上即可。

另一种方法是使激光（例如，波长 $630\text{nm}$ 的He-Ne激光）扫描，使各微小像素区域顺次发生荧光，利用光电子倍增管等，

将以荧光代表的被照体X射线吸收区域的图形作为电信号串加以拾取，并在阴极射线管等上显示图像。

无论是在哪一种方法中，X射线图像变换片的灵敏度都与彩色中心的俘获电子量成正比。

如上所述，在以往的技术中，使用波长约630nm的He-N激光作为读出光，但由于He-N激光器具有所谓大型的缺点，所以希望能够使用小型半导体激光器，例如，发光波长为830nm的AlGaAs激光器等。

但是，已经知道，若读出用激光的波长较长，则辉尽性荧光体的发光强度会减少，因此，可以确认存在着这样一个缺点，即难于使用小型半导体激光器，例如发光波长830nm的AlGaAs激光器等。

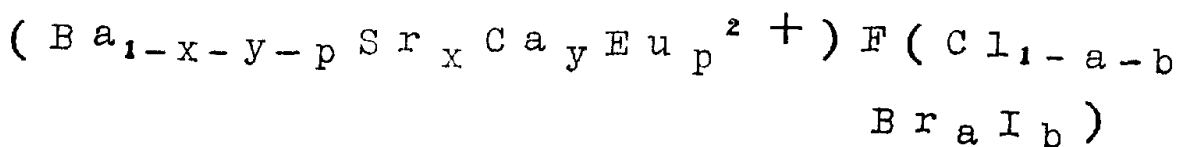
其次，如上所述，X射线图像变换片是将辉尽性荧光体和粘合剂的混合物夹在聚酯等基体膜之间而构成的，因此可以确认存在着这样的缺点，即由于老化而发光强度会减少，特别是随着湿度的增加而发光强度会减少。

第三，X射线图像变换片的传统制造方法是将已烧结的辉尽性荧光体粉碎，将此粉状辉尽性荧光体与粘合剂的混合物涂敷在聚酯等的树脂膜上，使溶剂干燥后，在其上粘附聚酯等的树脂膜，但可以确认，在这种传统的方法中存在着灵敏度和析像清晰度都不充分的缺点。若减少粘合剂的含量比而增大辉尽性荧光体的含量比，则可避免这种缺点，但是，若粘合剂的含量比过小，则难于在聚酯等的树脂膜上平坦地进行涂敷，从而可以确认随之产生这样的缺点，即读取用激光发生散射而析像清晰度会降低。此外，由于辉尽性荧光体在其粉碎

时会受到损伤，所以从这一点来说也存在着灵敏度下降的缺点。

第4，为了修复粉碎时受到的损伤，减少粘合剂的含量比而增大辉尽性荧光体的含量比，同时提高灵敏度和析像清晰度，研究出这样一种方法，即将粉状辉尽性荧光体和粘合剂的混合物涂敷在聚酯等的树脂膜上，使溶剂干燥后，将辉尽性荧光体从聚酯等的树脂膜上剥离下来，在还原性气氛中在800~900℃的温度下进行烧结，但可以确认存在着这样的缺点，即，采用这种方法时在X射线图像变换片上会产生翘曲。

本发明所涉及的X射线图像变换片采用以2价Eu激活的碱土金属卤化物辉尽性荧光体，但是，Eu激活碱土金属复合卤化物辉尽性荧光体 $Ba_x X X' \cdot Eu$ （但X，X'是从F、Cl、Br和I族中选择的至少1种卤族元素）是已知的，这种辉尽性荧光体用X射线、电子束、紫外线等放射线激励后，若用可见乃至红外线区域的电磁波激励，则可表现出近紫外线发光性（辉尽发光性），可以作为放射线图像变换方法中所采用的辉尽性荧光体。例如，其组成式为，



但是，

x、y、p、a和b为满足以下条件的数，

$$x + y + p \leq 1,$$

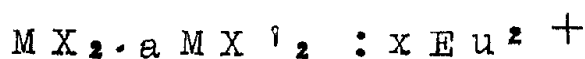
$$y \leq 0.20,$$

$$0.001 \leq p \leq 0.20,$$

$$a + b \leq 1.$$

上式表示的2价Eu激活2价金属卤化物荧光体是已知的。这种辉尽性荧光体若用X射线、紫外线、电子束等激励，则可表现出在390nm附近具有发射光谱分布峰值的近紫外线发光性。特别是这种辉尽性荧光体对X射线的吸收效率较高，并且，由于上述近紫外线发光性符合X射线膜的光谱灵敏度，所以可实际用作为X射线敏化纸用的荧光体。此外，感应上述近紫外线发光性的激励光谱分布在580nm附近具有峰值，主要用He-Ne激光器来激励（参照图7）。

上述辉尽性荧光体和类似的荧光体已知具有如下的组成式，



但是，

M是从Ba、Sr和Ca族中选择的至少1种碱土金属元素，X和X'是从Cl、Br和I族中选择的至少1种卤族元素， $X \neq X'$ ，

a是0.1 ≤ a ≤ 10.0范围的数值，

x是0 < x ≤ 0.2范围的数值。

特别是BaClBr:Er辉尽性荧光体若用X射线、紫外线、电子束等激励，则表现出在410nm附近具有发射光谱分布峰值的紫外线发光性。此外，感应这种近紫外线发光性的激励光谱在580nm附近和700nm附近具有峰值，利用He-Ne激光器或半导体激光器也可以激励（参照图8）。

将荧光体原料在600至1000℃的温度下焙烧适当时间后，即可得到上述辉尽性荧光体。

但是，上述辉尽性荧光体特别是BaClBr:Eu辉尽性荧光

体，在激励光谱的可见光区域具有较大的峰值，半导体激光器的发光效率区域内的灵敏度较差。换言之，在读出用激光的频带（700nm附近）内灵敏度较低，因而具有缺乏实用性的缺点。

本发明的目的在于消除上述的种种缺点。

第1个目的在于提供发光强度较大的X射线图像变换片及其制造方法。

第2个目的在于提供耐湿性较大而老化较少的X射线图像变换片及其制造方法。

第3个目的在于提供辉尽性荧光体的含量比较大和发光强度较大的X射线图像变换片及其制造方法。

第4个目的在于提供不产生翘曲的X射线图像变换片的制造方法。

第5个目的在于提供发光强度较大的辉尽性荧光体及其制造方法。

第6个目的在于提供用发光波长为700nm左右的半导体激光器也能读出的辉尽性荧光体及其制造方法。

达到第1目的的方法如下所述。

第1种方法，不是像在以往的技术中，采用焙烧法制成辉尽性荧光体，将其粉碎并添加粘合剂使之成形后，再次焙烧制成X射线图像变换片，而是采用一次焙烧工序来制造X射线图像变换片（对应于权利要求〔1〕、〔2〕）。

在该方法中，基体片采用耐热性基片或陶瓷基片是有利的（对应于权利要求〔7〕、〔8〕）。

第2种方法，采用焙烧法制成辉尽性荧光体后，将其粉碎并添加

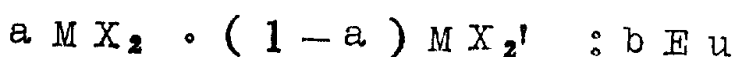
粘合剂使之在基体片上成形，形成辉尽性荧光体的片状体，然后，将该辉尽性荧光体的片状体从基体片上剥离下来，再重复进行焙烧以减少粘合剂的含量比（对应于权利要求〔4〕，〔5〕）。

在该方法中，基体片采用高分子化合物片是有利的（对应于权利要求〔27〕，〔28〕）。

达到第2个目的的方法是在辉尽性荧光体层的上下面形成树脂膜构成的保护膜，并且辉尽性荧光体层的上、下面至少在一面上形成  $\text{SiO}_2 \cdot \text{ITO}$  等的耐湿保强膜（对应于权利要求〔9〕）。

达到第3个目的的方法是具有下述工序的X射线图像变换片的制造方法，将辉尽性荧光体粒子与粘合剂混合起来，并将形成的片状体在氧化性气氛中加热，通过粘合剂的氧化消除来增加辉尽性荧光体的含量比，同时在上述混合中辉尽性荧光体受到的损伤得到恢复（对应于权利要求〔10〕~〔13〕），具体地来说，制造下列合成物，即两种卤族元素分别与IIa族元素中1种的化合物和Eu与卤族元素的化合物的合成物，或是卤族元素中的1种与Ia族元素中的1种的化合物和Eu或铯与卤族元素的化合物的合成物，或是卤族元素中的两种分别与IIa族元素中的1种的化合物和氧化硅、氧化磷、Mg、Ca、Sr、Ba的硫化物或氧化钇、钇与卤族元素的化合物的合成物粒子和粘合剂的合成物，将此合成物形成片状体，将此片状体在氧化气氛中加热，将上述的粘合剂进行氧化去除，在还原气体中加热，将上述合成物转换成辉尽性荧光体。

一方面，通常其组成式为，



但是，



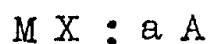
M 为从 Mg、Ca、Sr、Ba 族中选择的元素。

X、X' 为从卤族中分别选择的元素，

a 为小于 1 的正数，

b 为 0.2 以下的正数。

或者组成式为：



但是，

M 为从 Ia 族中选择的元素，

X 为从卤族中选择的元素，

A 为铊或铊，

a 为小于 1 的正数。

或者组成式为：



但是，

M 为从 Mg、Ca、Sr、Ba 族中选择的元素，

X、X' 为从卤族中分别选择的元素，

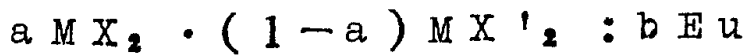
B 为氧化硅、氧化磷、Mg、Ca、Sr、Ba 的硫化物，或是氧化钇，

a 为小于 1 的正数，

b 和 c 为 0.2 以下的正数。

制造以上列组成式表示的辉尽性荧光体粒子与粘合剂的合成物，将该合成物形成片状体，将该片状体在氧化气氛中加热，对上述粘合剂进行氧化消除，X 射线图像变换片的制造方法具有上述工序，利用该制造方法所制造的辉尽性荧光体烧结而成的 X 射线图像变换片，其组成

式为：



但是，

M 为从 Mg、Ca、Sr、Ba 族中选择的元素，

X、X' 为从卤族中分别选择的元素，

a 为小于 1 的正数，

b 为 0.2 以下的正数。

或者，组成式为：



但是，

M 为从 Ia 族中选择的元素，

X 为从卤族中选择的元素，

A 为 Eu 或铊，

a 为小于 1 的正数。

或者，组成式为



但是，

M 为从 IIa 族中选择的元素，

X、X' 为从卤族元素中分别选择的元素，

B 为氧化硅、氧化磷、Mg、Ca、Sr、Ba 的硫化物，或是氧化钇，

a 为小于 1 的正数，

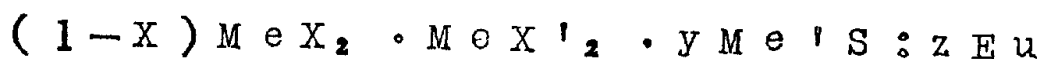
b 和 c 为 0.2 以下的正数。

达到第 4 个目的的方法是具有下述工序的 X 射线图像变换片的制

造方法(对应于权利要求〔3〕、〔6〕),形成辉尽性荧光体层之后,在该辉尽性荧光体层上放置平坦的石英片或陶瓷片,在上述还原性气体中再次加热,修正上述辉尽性荧光体层的翘曲。

达到第5个目的的方法是在氮和氢的混合气体形成的还原气体中进行辉尽性荧光体的制造工序(使Eu或铈还原的焙烧工序)(对应于权利要求〔4〕)。

达到第6个目的的方法是利用如 $BaCl_2 \cdot xBaBr_2 \cdot yCaS : zEu^{2+}$ 等来制造辉尽性荧光体(对应于权利要求〔15〕~〔26〕),较详细地来说,其组成式为:



但是,

Me和Me'为从Mg、Ca、Cr、Ba族中选择的至少一种元素,

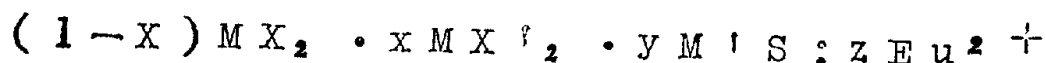
X和X'为从F、Cl、Br和I族中选择的卤素,  $X \neq X'$ ,

x为 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 范围的数,

y为 $0 < y \leq 0.1$ 范围的数,

z为 $0.0001 \leq z \leq 0.03$ 范围的数。

为了得到与此对应的相对比,调整荧光体原料混合物,将该混合物在弱还原性气氛中在 $500 \sim 1100^\circ C$ 范围的温度下进行焙烧, Eu激活碱土金属复合硫化卤化物荧光体的制造方法具有上述工序,利用该制造方法所制造的Eu激活碱土金属复合硫化卤化物荧光体可用下列组成式表示,



但是,

M和M'为从Mg、Ca、Sr、Ba族中选择的至少1种元素，

X和X'为从F、Cl、Br、I族中选择的元素， $X \neq X'$ ，

x为 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 范围的数，

y为 $0 < y \leq 0.1$ 范围的数，

z为 $0.0001 \leq z \leq 0.03$ 范围的数。

附图的简单说明如下。

图1为说明辉尽性荧光体工作的能带图。

图2a为达到本发明第2个目的的方法的第1例X射线图像变换片层结构图。

图2b为达到本发明第2个目的的方法的第2例X射线图像变换片层结构图。

图3为作为图2a、图2b的比较例的现有技术的X射线图像变换片层结构图。

图4说明达到本发明第2目的的方法的耐湿性提高效果，是信号强度/耐湿时间的关系图，其中，7为图2a所示结构的试验结果，8为图2b所示结构的试验结果，9为现有技术的试验结果，10为图2b所示结构但周边的遮蔽不完全结构的试验结果。

图5为达到本发明第1目的的方法中表示A(2)实施例效果的辉尽发光强度/激励波长关系图。

图6为表示本发明X射线图像变换片使用状态的说明图。

图7为现有技术所涉及的BaFCl:Eu<sup>2+</sup>的激励光谱。

图8为现有技术所涉及的BaClBr:Eu<sup>2+</sup>的激励光谱。

图9为达到本发明第6目的的手段所涉及的 $BaCl_2 \cdot xBaBr_2 \cdot yCaS : zEu^{2+}$ 的激励光谱。

最佳实施例的详细说明如下。

下面对本发明的几个实施例进行详细说明。

A. 达到第1个目的的方法的实施例

(1) 对应于权利要求〔1〕、〔2〕的实施例

本实施例是不粉碎烧结体构成的辉尽性荧光体而直接用烧结体作为X射线图像变换片的实施例。

$BaCl_2$	.....	208.246	克
$BaBr_2$	.....	297.148	克
$EuBr_3$	.....	0.783	克
P M M A	.....	40	克
酞酸二丁酯	.....	30	克
甲苯	.....	400	克

将上列物质用球磨机搅拌一昼夜后调制涂敷液，用涂敷器将此溶液厚度均匀地涂敷在氧化铝基片上。

然后，用干燥器在 $50^{\circ}C$ 的温度下加热干燥7小时，随后用电炉在大气中加温到 $600^{\circ}C$ ，在此温度下保持1小时，使粘合剂飞散之后，在 $H_2$ 和 $N_2$ 的混合气体中于 $895^{\circ}C$ 下加热1小时进行还原焙烧，得到厚度为 $300\mu m$ 的 $BaClBr : Eu^{2+}$ 的烧结体片。

其次，在该烧结体片的两面用环氧树脂附加厚度为 $0.5mm$ 的透明玻璃片，制成X射线图像变换片。

其次，作为比较，用现有技术的方法在厚度为 $250\mu m$ 的聚酯片上制成以粘合剂的混合物形成的厚 $300\mu m$ 的辉尽性荧光体层，

在其上贴附厚度50  $\mu\text{m}$  的聚酯膜，制成X射线图像变换片。

然后进行测定，在120KV、200mA、加电时间0.05秒的条件下，使发光的X射线透过模拟人体（模型）照射在X射线图像变换片上之后，用半导体激光器（波长830nm、10mW）进行照射，并用光电倍增管来测定发光亮度。

表1为将现有技术的情况作为100所表示的结果。

表 1

类别	信号强度
烧结体片	360
以往的片	100

## (2) 对应于权利要求〔4〕、〔5〕) 的实施例

本实施例如下所述, 即将辉尽性荧光体和粘合剂的片在基体片上形成之后, 将辉尽性荧光体和粘合剂的片从基体片上剥离下来, 再将粘合剂加热消除, 增大辉尽性荧光体的含量比。

制作辉尽性荧光体, 在此粉末中作为粘合剂采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)进行混合, 在聚酯膜上形成荧光体层。干燥之后, 仅将辉尽性荧光体层从聚酯膜上剥离下来, 并将其放入 $N_2 : O_2 = 10 : 1 \sim 1 : 5$ 的气氛炉中, 在 $600^\circ C$ 的温度下放置 $1 \sim 40$ 小时, 使粘合剂飞散之后, 在 $H_2 + N_2$ 的混合气体中在 $850^\circ C$ 下加热1小时进行还原焙烧, 制成膜厚 $300 \mu m$ 的片状烧结体。

然后, 在其两面上贴附石英玻璃, 制成X射线图像变换片。

与以往的情况相同, 将辉尽性荧光体粉末与PMMA粘合剂混合起来并进行涂敷, 与制成的膜厚 $300 \mu m$ 的片比较发光强度。

这种方法是在 $120KV$ 、 $200mA$ 、加电时间 $0.05$ 秒的条件下使发光的X射线透过模拟人体(模型)照射在X射线图像变换片上之后, 使半导体激光器(波长 $830nm$ 、 $10mW$ )进行照射, 并用光电倍增管来测定发光亮度。

表2为将现有技术的情况作为100所表示的结果。

表2

类别	信号强度
烧结体片	370
以往的片	100

根据该结果可以判断，烧结体片与现有技术制得的片相比，由于不用粘合剂而含非活性物质的活性物质的辉尽性荧光体含量比增加和由于晶体生长而晶体的损伤恢复可以减少散射量，因此，可以达到提高发光亮度的目的。

用80K、100mA的X射线照射按上述工艺制造的X射线图像变换片后，将500~900nm的激励光照射在该片上，用光电倍增管来接受产生的辉尽发光，并测定信号强度。

图5为激励波长与辉尽发光强度的关系图，虚线11为其特性图。

此外，在同图中实线12为在A(1)实施例中对于利用N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>混合气体烧成的荧光体粉末在同样的条件下辉尽发光信号强度的测定结果。此外，点划线13为利用现有技术的方法来制作BaFBr:Eu，在同样的条件下辉尽发光信号强度的测定结果。

从图中可以判断，本发明所涉及的X射线图像变换片对波长500~900nm的激励光具有优良的灵敏度。

因此，如图6所示，透过被照体14的X射线15被本发明X射线图像变换片16所吸收之后，照射波长为500~900nm的激励光17使之产生辉尽发光，利用集光系统18通过光检测器(光电倍增管)19可将其转换成电信号。

### B. 达到第2目的的方法的实施例

本实施例为了提高耐湿性，在具有树脂膜构成的保护层的X射线图像变换片上，再附加上SiO<sub>2</sub>·ITO等无机质绝缘性膜的保护层。

与上述A(1)的实施例相同，在厚50μm的聚酯构成的基体膜上形成厚300μm的辉尽性荧光体层。



然后，将干燥后的片裁断成A4尺寸之后，将基体膜剥离下来，将二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）、氧化铟锡（ITO）等蒸发膜附加的聚酯膜按A4尺寸在纵横各为5mm宽处切断，用粘合剂粘合在片的上、下两面上。

图2a为表示此状态的断面图，荧光体层1为中央部分，这种结构要从两面用粘合剂4通过SiO<sub>2</sub>膜2所附加的聚酯膜3加以密封。

在此情况下，粘合剂也会向侧面渗出，荧光体层1会被大气所遮断。

此外，在该实施例中，如图2b所示，也可以不将荧光体层从基体膜5上剥离下来而直接密封。在图2b中，从基体膜5附加的荧光体层1的上、下，使用SiO<sub>2</sub>膜2附加的聚酯膜3，以粘合剂4加以密封。

图4是耐湿试验的结果，所用试样为图2a和图2b所示本发明涉及的结构和在图3所示基体膜5上形成的荧光体层1上用粘合剂4附加保护膜（聚酯膜）6的以往结构的X射线图像变换片，试验条件为温度60℃，相对湿度90%。

同图中，图2a所示结构的信号强度7和图2b所示结构的信号强度8与图3所示现有技术的结构的信号强度9相比，在耐湿性方面表现出显著的差别。

此外，虚线10示出，在图2b所示结构中，使聚酯膜3的大小与基体膜5相同，由于侧面荧光体层1的复盖不完全，所以湿气进入会导致信号强度减弱。

并且，在下述〔达到E. 第5目的的方法（权利要求〔14〕）〕

的实施例 ] 中，将详细叙述，使卤化碱土金属的卤化物和 Eu 的卤化物的混合物进行还原，并在制作辉尽性荧光体时，采用氮和氢的混合气体作为还原性气体，由于原子半径小，He 容易向晶体中扩散，实施有效地运用迅速驱出无用气体的效果后的辉尽性荧光体制造方法，为了提高采用此方法所制造的辉尽性荧光体的 X 射线图像变换片耐湿性，在具有树脂膜保护层的 X 射线图像变换片上，再附加 SiO<sub>2</sub> · ITO 等的无机质绝缘性膜保护层，除了 [ 达到 E、第 5 目的的方法 ( 权利要求 [ 14 ] ) 的本来效果之外，还能发挥提高耐湿性的效果，这两种效果具有相乘的功能，因此显著地提高了 X 射线图像变换片的性能。

C. 达到第 4 目的的方法 ( 对应于权利要求 [ 3 ] [ 6 ] ) 的实施例

本实施例是修正 X 射线图像变换片的翘曲的实施例。

BaCl <sub>2</sub>	.....	208.246 克
BaBr <sub>2</sub>	.....	297.148 克
EuBr <sub>3</sub>	.....	0.783 克
蒸馏水	.....	1000 克

将上列物质混合起来使之溶解，在约 80℃ 的热水中进行蒸发干固，将生成的干固物在 80℃ 下干燥之后进行粉碎，从而可得到混合物。

其次，利用电炉，在约 500℃ 的温度下于大气中加热 2 小时，粉碎后可得到粒子直径为 30~50 μm 的辉尽性荧光体粉末。

其次，对于荧光体粉末 500 克来说，将 PMMA 30 克、酞酸

二丁酯3克和甲苯150克放入球磨机用料罐中，搅拌一昼夜后制成涂敷液，将该溶液用刮浆刀法涂敷在聚酯膜上，干燥后剥离基体膜，从而制成膜厚400 $\mu\text{m}$ 的荧光体层片。

将该片放入电炉中，6小时内加温到600 $^{\circ}\text{C}$ 之后，在此温度中保持1小时，再在5小时内冷却到200 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度，从而可消除粘合剂，并制成翘曲较小的半烧结体片。

其次，将该半烧结体片放入电炉中，在 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 的混合还原气流中9小时内加温到900 $^{\circ}\text{C}$ 之后，在900 $^{\circ}\text{C}$ 中保持3小时，再在5小时内降温到200 $^{\circ}\text{C}$ ，从而可结束烧结。

但是，由于这种烧结体片有翘曲现象，所以在其上放置厚度为0.5 $\text{mm}$ 的石英片，在 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 的混合还原气体流中进行再烧结处理和相同条件的焙烧，从而可得到膜厚300 $\mu\text{m}$ 的平坦的烧结体片。

其次，为了防湿，用环氧树脂将厚50 $\mu\text{m}$ 的聚酯膜贴附在该烧结体片的两面，制成X射线图像片。

#### D. 达到第3目的的方法(对应于权利要求[10]~[13]) 的实施例

本实施例是将辉尽性荧光体粒子和粘合剂搅拌混合起来，并将形成的片状体在氧化性气氛中加热而对粘合剂进行氧化消除，从而可增加辉尽性荧光体的含量比，同时可恢复上述搅拌混合中所发生的辉尽性荧光体的损伤。举例如下：

##### 第1例

$\text{BaCl}_2$	.....	208.246克
$\text{BaBr}_2$	.....	297.148克
$\text{EuCl}_3$	.....	0.652克

将上列原料用球磨机混合约6小时，将料罐盖打开，在约150℃下真空干燥约3小时之后，再用球磨机混合约6小时。

接着，利用电炉在约900℃的含有氢气的氮气还原气氛中，还原焙烧约2小时，从而可制成荧光体粉末。

对于500克上述荧光体粉末来说，将PMA30克、酞酸二丁酯3克和甲苯150克放入球磨机用料罐中，混合约20小时后制成涂敷液，利用刮浆刀将此溶液涂敷在聚酯膜上，在约120℃的温度下干燥后，剥离聚酯膜，从而制成荧光体层片。

将荧光体层片放在石英片上并放入电炉中，在氧化气氛（大气中）中加温约达150℃之后，在此温度下保持约2小时，然后，使之升温到600℃，再保持约2小时之后，降温到100℃的温度以消除粘合剂，从而制成无翘曲的半烧结体片。

将此半烧结体片放在石墨片上并放入电炉中，在含有氢气的氮或氮气的还原气氛中加温到约800℃，保持约2小时之后，降温到100℃以下的温度，从而制成膜厚约300μm的烧结体片。

为了防湿，用环氧树脂将强化玻璃或石英玻璃贴附在烧结体片的一面，此外，将聚酯膜、强化玻璃或石英玻璃贴附在另一面上，从而制成X射线图像变换片。

在距X射线管焦点70cm的距离上，将管电压120KV、管电流50mA的X射线照射在X射线图像变换片上0.2秒，然后，用10mW的半导体激光（780nm）进行激励，并用光电倍增管测定了这种X射线图像变换片的发光强度，其结果为现有技术的X射线图像变换片发光强度的3.7倍。

## 第2例

B a C l <sub>2</sub> .....	2 0 8 · 2 4 6 克
B a B r <sub>2</sub> .....	2 9 7 · 1 4 8 克
E u C l <sub>3</sub> .....	0 · 6 5 2 克

用球磨机把上述原料混合约6小时，然后，打开罐盖，在大约150℃的环境下真空烘干约3小时后，再用球磨机混合约6小时。另外，当混合物吸潮后，要进行真空烘干或在空气中进行热处理。

对500g上述荧光体原料的混合物来说，再把30g PMMA (Polymethyl methacrylate)，3g 酞酸二丁酯及150g 甲苯放入球磨机用料罐内，混合约20小时，作成涂敷用溶液；再用刮浆刀把这种溶液涂到聚酯薄膜上，用大约120℃的高温烘干后，剥离开聚酯薄膜，作成荧光体层片。

把荧光体层片放在石英板上放进电炉内，在氧化环境中（空气中）把温度升高至150℃左右后、保持2小时左右，接着，再把温度升高至600℃并再保持2小时左右后，把温度降至100℃以下，随着粘合剂的除去，就制成了平整的半烧结体层片。

把这种半烧结体层片放在石墨板上放入电炉，在含有氢气的氮气或氩气还原气体环境中，把温度升高至约800℃，保持2小时左右后，把温度降至100℃以下，就制成了膜厚约300μm的烧结体片。

为了防潮，用环氧树脂在烧结体片的一面粘接上钢化玻璃或石英玻璃，在其另一面，粘接上聚脂薄膜、钢化玻璃或石英玻璃，这就完成了X射线图象变换片的制作。

在离X射线管球焦点70cm处，用管电压为120KV、管电

流为 50 mA 的 X 射线，对制成的 X 射线图象变换片照射 0.2 秒钟后，用 10 mW 的半导体激光 (780 nm) 激励，这时用光电倍增管测出的由片放射出的余辉的发光强度值，是用现有技术得到的 X 射线图象变换片的发光强度的 3.6 倍。

### 例 3

用球磨机把 164.4 g RbBr、0.568 g TlBr 原料混合约 6 个小时，然后，打开罐盖，在 150 °C 左右的环境下真空烘干约 3 个小时后，再用球磨机混合约 6 小时。

接着，使用电炉在含有氢气的氮气还原气体环境中，用大约 650 °C 的高温，还原烧制 2 个小时，制成荧光体粉末。

对 50.0 g 上述荧光体粉末，再在球磨机用料罐中加入 30 g PMMA、3 g 酞酸二丁酯及 150 g 甲苯，混合约 20 小时，制成涂敷用溶液，用刮浆刀把这种溶液涂在聚脂薄膜上，用约 120 °C 的高温烘干后，剥离开聚脂薄膜，制成荧光体层片。

把荧光体层片放在石英板上放入电炉，在氧化环境中（空气中）把温度升高至 150 °C 左右，并把该温度保持约 2 个小时后，再把温度升高至 550 °C 并保持约 2 小时，然后，把温度降至 100 °C 以下，随着粘合剂的除去，就制成了平整的半烧结体片。

把这个半烧结体片放在石墨板上放入电炉，在含有氢气的氮气或氮气还原气体环境中，把温度升至约 600 °C，并保持约 2 小时后，把温度降至 100 °C 以下，制成膜厚约 300 μm 的烧结体片。

为了防潮，用环氧树脂在烧结体膜片的一面粘接上钢化玻璃或石英玻璃，在其另一面，粘接上聚脂薄膜、钢化玻璃或石英玻璃，这样，

就完成了 X 射线图象变换片。

在距离 X 射线管球焦点 70 cm 处，用管电压为 120 kV、管电流为 50 mA 的 X 射线，对制成 X 射线图象变换片照射 0.2 秒钟后，用 10 mV 的半导体激光器（780 nm）激励，这时用光电倍增管测出的结果是：由上述变换片放射出的辉尽发光强度值是用原有技术所得的 X 射线图象变换片的发光强度的 3.7 倍。

#### 例 4

用球磨机把 164.4 g、RbBr、0.568 g TlBr 原料混合约 6 个小时，然后，打开罐盖，在 150℃ 的环境下真空烘干约 3 小时后，再用球磨机混合约 6 小时。另外，当混合物受潮后，则要进行真空烘干或在空气中进行热处理。

再将 500 g 上述荧光体原料的混合物放入球磨机用料罐中，加入 30 g PMMA、3 g 酞酸二丁酯、150 g 甲苯，混合 20 个小时左右，制成涂敷用溶液，用刮浆刀把该溶液涂在聚脂薄膜上，待用 120℃ 左右的高温烘干后，剥离去聚脂薄膜，制成荧光体层片。

把该荧光体层片放在石英板上放入电炉，在氧化气体环境中（空气中）把温度升高至 150℃ 左右保持 2 个小时后，再把温度升高至 550℃ 并保持约 2 个小时，然后，把温度降至 100℃ 以下，随着粘结剂的除去，就制成了平整的半烧结体片。

把上述半烧结体片放在石墨板上放入电炉，在含有氢气的氮气或氮气还原气体环境中，把温度升高至 600℃ 左右，保持约 2 个小时后，把温度降至 100℃ 以下，制成膜厚约 300 μm 的烧结体片。

为了防潮，用环氧树脂，在烧结体片的一面粘接上钢化玻璃或石英玻璃，在其另一面，粘结上聚脂薄膜、钢化玻璃或石英玻璃，这样，就完成了 x 射线图象变换片。

在距离 x 射线管球焦点 70 cm 处，用管电压为 120 kV、管电流为 50 mA 的 x 射线，对完成的 x 射线图象变换片照射 0.2 秒钟后，用 10 mW 的半导体激光器（780 nm）激励，这时，用光电倍增管测得的结果是，由上述变换片放射出的辉尽的发光强度值是用原有技术得到的 x 射线图象变换片的发光强度值的 3.2 倍。



## 例5

用球磨机把208.246g BaCl<sub>2</sub>、297.148g BaBr<sub>2</sub>、0.652g EuCl<sub>3</sub>及0.721g CaS原料混合约6个小时，打开罐盖，在大约150℃的环境下真空烘干约3小时后，再用球磨机混合6个小时左右。

接着，用电炉，在含有氢气的氮气还原气体环境中，以大约900℃的高温还原烧制约2个小时，制成荧光体粉末。

将500g上述荧光体粉末，放入球磨机用料罐内，再加入30g PMMA、3g 酞酸二丁酯、150g 甲苯，混合约20小时，制成涂敷用溶液，使用刮浆刀，把该溶液涂到聚脂薄膜上，用约120℃的高温烘干后，剥离去聚脂薄膜，制成荧光体层片。

把该荧光体层片放在石英板上放入电炉，在氧化气体环境中（空气中）把温度升高至150°左右保持约2个小时，然后，再把温度升高至600℃并保持约2个小时后，把温度降至100℃以下，随着粘结剂的除去，就制成了平整的半烧结体片。

把上述半烧结体片放在石墨板上放入电炉，在含有氢气的氮气或氮气还原气体环境中，把温度升高到800℃左右，并保持2小时左右后，把温度降至100℃以下，这样就制成了膜厚为300μm的烧结体片。

为了防潮，用环氧树脂，在烧结体片的一面粘接上钢化玻璃或石英玻璃，在其另一面，粘接上聚脂薄膜、钢化玻璃或石英玻璃，这样，就完成了x射线图象变换片。

在距离x射线管球焦点70cm处，用管电压为120kV、管电流为50mA的x射线，对制成的x射线图象变换片照射0.2秒

钟后，用10mW的半导体激光器（780nm）激励，这时，用光电倍增管测得的结果是，由上述变换片放射的辉光强度是用原有技术得到的x射线图象变换片的发光强度值的3.6倍，并且，半烧结体片的发光强度是该值的1.8倍。

#### 例6

用球磨机，把208.246克BaCl<sub>2</sub>、297.148克BaBr<sub>2</sub>、0.652克EuCl<sub>3</sub>、0.721克CaS原料混合约6个小时，打开罐盖，在大约150℃的高温环境下真空烘干约3个小时后，再用球磨机混合约6个小时。另外，当混合物吸潮后，要进行真空烘干或在空气中进行热处理。

将500克上述荧光体原料的混合物放入球磨机用料罐内，再加入30克PMA、3克酞酸二丁酯、15克甲苯，混合20小时左右，制成涂敷用溶液，用刮浆刀把该溶液涂到聚脂薄膜上，在大约120℃的环境中烘干后，分离开聚脂薄膜，制成荧光体层片。

把荧光体层片放在石英板上放入电炉，在氧化气体环境（空气）中把温度升高至150℃左右保持约2个小时，然后，再把温度升高至600℃，并保持约2个小时后，把温度降至100℃以下，随着粘结剂的除去，就制成了平整的半烧结体片。

把上述半烧结体片放在石墨板上放入电炉，在含有氢气的氮气或氩气还原气体环境中，把温度升至800℃左右保持约2小时后，把温度降至100℃以下，就制成了膜厚约为300μm的烧结体层片。

为了防潮，用环氧树脂，在烧结体片的一面粘接上钢化玻璃或石英玻璃，在其另一面，粘接上聚脂薄膜、钢化玻璃或石英玻璃，这

就完成了x射线图象变换片。

在距离x射线管球焦点70cm处，用管电压为120kv、管电流为50mA的x射线，对完成的x射线图象变换片照射0.2秒钟后，用10mW的半导体激光器(780nm)激励，这时，用光电倍增管测得的结果是，由上述变换层片放射出来的辉光强度值是用原有技术所得的x射线图象变换层片的发光强度值的3.7倍。

#### 例7

用球磨机把208.246克BaCl<sub>2</sub>、297.148克BaBr<sub>2</sub>、0.652克EuCl<sub>3</sub>、2.259克Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料混合约6个小时。打开罐盖，在150℃的环境下真空烘干约3个小时后，再用球磨机混合约6个小时。

接着，在含有氢气的氮气还原气体环境中，用电炉，以大约900℃的高温还原烧制约2个小时，制成荧光体粉末。

将500克上述荧光体粉末放入球磨机用料罐内，再加入30克PMMA、3克酞酸二丁酯、150克甲苯、混合约20小时，作成涂敷用溶液，用刮浆刀将该溶液涂到聚脂薄膜上，待以大约120℃的高温烘干后，剥离去聚脂薄膜，制成荧光体层片。

把荧光体层片放在石英板上放入电炉，在氧化气体环境(空气中)把温度升高至150℃左右，保持该温度约2个小时，然后把温度升高至600℃，并保持约2小时后，把温度降至100℃以下，随着粘结物的去除，可制成平整的半烧结体片。

把该半烧结体层片放在石墨板上放入电炉，在含有氢气的氮气或氮气还原气体环境中，把温度升高至大约800℃，待保持2小时

后，把温度降至 $100^{\circ}\text{C}$ 以下，这就制成了膜厚约为 $300\mu\text{m}$ 的烧结体层片。

为了防潮，用环氧树脂，在烧结体层片的一面粘接上钢化玻璃或石英玻璃，在其另一面粘接上聚脂薄片，钢化玻璃或石英玻璃，完成x射线图象变换片。

在距离x射线管球焦点 $70\text{cm}$ 处，用管电压为 $120\text{kV}$ ，管电流为 $50\text{mA}$ 的x射线，对完成的x射线图象变换片照射 $0.2$ 秒钟后，用 $10\text{mW}$ 的半导体激光器（ $780\text{nm}$ ）激励，这时用光倍增管测得的结果是，由上述变换片放射出来的辉光强度是用原有技术所得的x射线图象变换片的 $3.6$ 倍，并且，半烧结体片的发光强度也为该值的 $1.7$ 倍。

#### 例8

用球磨机把 $208.246$ 克 $\text{BaCl}_2$ 、 $297.148$ 克 $\text{BaBr}_2$ 、 $0.652$ 克 $\text{EuCl}_3$ 、 $2.259$ 克 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 原料混合约 $6$ 个小时，打开罐盖，在大约 $150^{\circ}\text{C}$ 的环境下真空烘干约 $3$ 个小时后，再用球磨机混合约 $6$ 个小时。另外，当混合物吸潮后，要进行真空烘干或在空气中进行热处理。

将 $500$ 克上述荧光体原料的混合物放入球磨机用料罐内，再加入 $30$ 克 $\text{PMA}$ 、 $3$ 克酞酸二丁酯、 $150$ 克甲苯，混合 $20$ 小时左右，制成涂敷用溶液，用刮浆刀把该溶液涂到聚脂薄片上，待在约 $120^{\circ}\text{C}$ 的环境下烘干后，剥离开聚脂薄片，制成荧光体层片。

把荧光体层片放在石英板上放入电炉，在氧化气体环境（空气中）把温度升高至 $150^{\circ}\text{C}$ 左右，把这个温度保持约 $2$ 小时，然后，再把温度升高至 $600^{\circ}\text{C}$ 并保持 $2$ 小时后，把温度降至 $100^{\circ}\text{C}$ 以

下，随着粘结剂的去除，可制成平整的半烧结体片。

把这个半烧结体片放在石墨板上放入电炉在含有氢气的氮气或氩气还原气体环境中，把温度升高至 $900^{\circ}\text{C}$ 左右，待保持约2小时后，把温度降至 $100^{\circ}\text{C}$ 以下，就制成了膜厚约为 $300\mu\text{m}$ 的烧结体片。

为了防潮，用环氧树脂在烧结体片的一面粘接上钢化玻璃或石英玻璃，在其另一面粘接上聚脂薄片、钢化玻璃或石英玻璃，这就完成了x射线图象变换片。

在距离x射线管球焦点 $70\text{cm}$ 处，用管电压为 $120\text{kV}$ 、管电流为 $50\text{mA}$ 的x射线，对完成的x射线图象变换片照射 $0.2$ 秒钟后，用 $10\text{mW}$ 的半导体激光器( $780\text{nm}$ )激励，这时用光电倍增管测得的结果是，由上述变换片放射出的辉尽发光强度值是用原有技术得到的x射线图象变换片的 $3.5$ 倍。

另外，在上述任何一种情况下，只要把石英板放在烧结体片上，并在含有氢气的氮气或氩气还原气体环境中，把温度升高至 $800^{\circ}\text{C}$ — $900^{\circ}\text{C}$ 再烧制的话，片体就不弯曲了。

E。达到第5个目的方法(权利要求14)的实施例。

本实施例，是在用还原卤化碱土族金属的卤化物与Eu的卤化物的混合物，制作辉尽性荧光体时，使用作还原性气体的氮与氢的混合气体的实施例。

把 $208.246$ 克 $\text{BaCl}_2$ 、 $297.148$ 克 $\text{BaBr}_2$ 、 $0.783$ 克 $\text{EuBr}$ 、 $1000$ 克蒸馏水放入反应容器内溶解，在大约 $80^{\circ}\text{C}$ 的温水中连续进行蒸发烘干6个小时，再放在 $80^{\circ}\text{C}$ 的干燥器内5小时，就得到了混合物。

把该混合物放入烧舟中，把舟放入混合气体的流量比为  $H_2 : He = 20 : 1 \sim 1 : 100$  的电炉内，以  $800^\circ C$  的高温连续还原烧制 30 分钟 ~ 1 小时，就得到了辉尽性荧光体。

这种状态的辉尽性荧光体可以原封不动地作为 x 射线图象变换片。但是，一般情况是把该荧光体粉碎后，用 30 克酞酸二丁酯作为粘结剂、400 克甲苯作为溶剂，以荧光体 : PMMA = 9.5 : 1 的混合比，制成涂敷用溶液，在厚度为  $250 \mu m$  的聚脂薄膜上，用刮浆刀法制成膜厚为  $300 \mu m$  的片状荧光层，待烘干后，用聚脂类粘接剂，在其表面粘接厚度为  $12 \mu m$  的聚脂薄膜，形成 x 射线图象变换片。

另外，作为比较，按原来的方法，用  $H_2$  和 Ar、或  $H_2$  和  $N_2$  的混合气体，以相同的混合以及烧制条件进行还原烧制，制成 x 射线图象变换片。

这里，除还原烧制的环境不同以外，其它制作条件都相同。

然后，用 He - Ne 激光（波长为  $630 nm$ 、 $10 mW$ ）与半导体激光（波长为  $830 nm$ 、 $10 mW$ ）照射，并用光电倍增管来测出由 x 射线（ $80 kV$ 、 $200 mA$ ）激励的发光强度。

表 3 是把使用  $H_2$  与  $N_2$  的混合气体的环境作为 100 比较所得的结果。

表 3

环境气体	He - Ne 激光	半导体激光
$H_2 + He$	160	55
$H_2 + Ar$	90	30
$H_2 + N_2$	100	30

按这种方法使用  $H_2 + He$  能够提高辉度的原因是由于  $H_0$  原子半径小，容易扩散入结晶中，并能迅速挤出无用的气体。

F. 达到第6个目的的方法（权利要求15~26）的实施例  
本实施例是为了使  $AlGaAs$  激光等半导体激光处在感应区域而改变构成成份的实施例。

作为1个例子，对  $BaCl_2 \cdot xBaBr_2 \cdot yCaS : zEu^{2+}$  进行说明。

秤出以下原料，用球磨机进行混合。

8.553克  $BaCl_2$ （99.999%、亚洲物性公司制）  
（48.0mol%）。

12.175克  $BaBr_2$ （99.999%、亚洲物性公司制）  
（48.0mol%）

0.2464克  $CaS$ （99.99%、高纯度化学公司制）  
（4.0mol%）将以上母体原料作为活化剂原料，对每1克分子母体原料加入0.004克分子（0.08820克）的  $EuCl_2$ （99.9%、Furuuchi化学制）及为了防止缺少  $CaS$  中的S（硫）而加入的与  $Ca$  同克分子量4mol（0.10942克）的S（99.999%）、Furuuchi化学制）混合在一起。并进行约12小时的混合。

把按上述方法配制的荧光体原料，放在石英舟上，放入管式炉中进行烧制。烧制是在含有20%氢气的氮气环境中，在以10升/分的流速流动的同时外加882℃的高温进行90分钟。烧制以后，以相同的气体环境，冷却至室温。把所得到的荧光体烧结体粉碎以后得到荧光体。这种荧光体的光谱如图9所示。

正如以上所说明的，如用本发明的荧光体在可见光区域的激励光谱减小了，与原有的荧光体相比较，对用半导体激光器的读出是有利的。

不管是用哪一种荧光体原料配制方法，都是在把原料充分混合后才作为荧光体原料使用的。混合可用各种混合机、球磨机、V型搅拌机、棒磨机等普通的混合机进行。另外，在把活化剂原料用作溶液的时候，最好预先把包含这种活化剂原料溶液的配制物弄干，然后再进行上述混合。另外，由于荧光体原料具有吸潮性，因此最好在干燥的环境或惰性气体环境中进行配制、混合。

接着，把上述荧光体原料放入氧化铝坩埚、石英坩埚、石英舟等耐热性容器内，再放入烧制炉进行烧制。烧制气体环境虽然可以采用大气环境（氧化性气体环境）、还原性气体环境，惰性气体环境等，但在空气环境中进行烧制时，由于荧光体会被氧化，所以最好是在还原性气体环境或惰性气体环境中进行。作为还原性气体环境，可以采用包含30%以下的氢气的惰性气体环境、氮气环境等。另外，作为惰性气体环境，可以采用氮气环境、氩气环境、氦气环境等。并且对本发明的铈激活碱土族复合硫化卤化物荧光体来说，由于是用2价的Eu作为活化剂的，所以在制作荧光体时，可用3价的Eu化合物作为活化剂原料，在烧制过程中，使其从3价向2价还原。因此，在制作以这种2价Eu作为活化剂的荧光体时，烧制环境有必要为还原性气体环境。

烧制温度虽随荧光体原料的种类、构成成份等不同而不同，一般来说，与原有的制作方法相同，在600℃~1000℃的范围就认为是合适的，但最好是在700℃~950℃的温度范围内进行。烧



制时间虽然也随荧光体原料的种类、构成成份放入装荧光体原料的耐热容器的放入量、烧制温度等不同而不同，但如在上述烧制温度范围内一般认为30分钟至48个小时是合适的，最好是在1至12个小时的范围。用上述方法烧制，由于荧光体会产生烧结现象，有必要在烧制后进行粉碎及分级。为了在粉碎及分级时防止吸潮，最好在干燥环境中或惰性气体环境中加工。

本发明的荧光体，在x射线，紫外线，电子射线等激励下，辉尽发光的激励光谱的峰值处在红外波长区，与图7或图8所示的原有的稀土元素激活的2价金属卤化物荧光体相比，在可见光区的发光强度小，光谱分布对用半导体激光的读出有利。例如，正如前面所述的，按图9所示，对 $\text{BaClBr}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 来说，光波长为630nm处的辉尽发光强度仅为780nm处的辉尽发光强度的60%。把这种荧光体用于x射线图象处理系统，读出光就可以把原来的He-Ne激光换成半导体激光，设备的小型化轻量化就成为可能。

图. 1

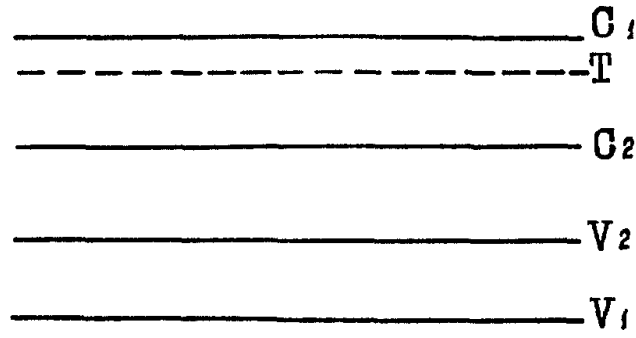


图. 2 a

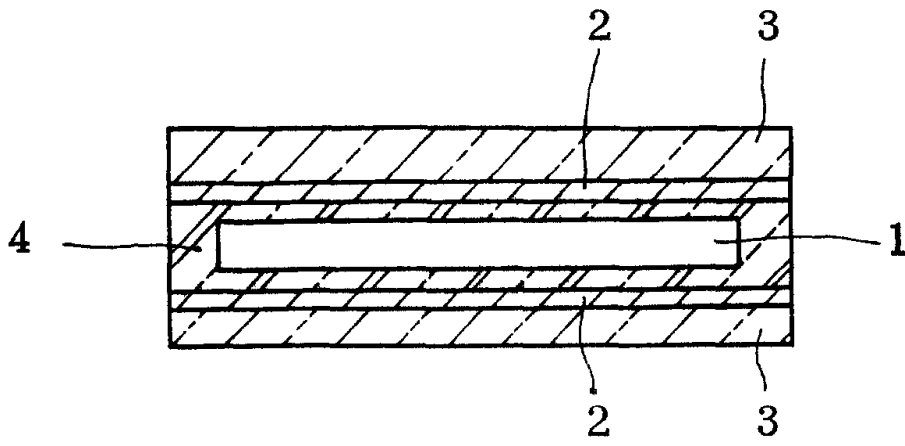
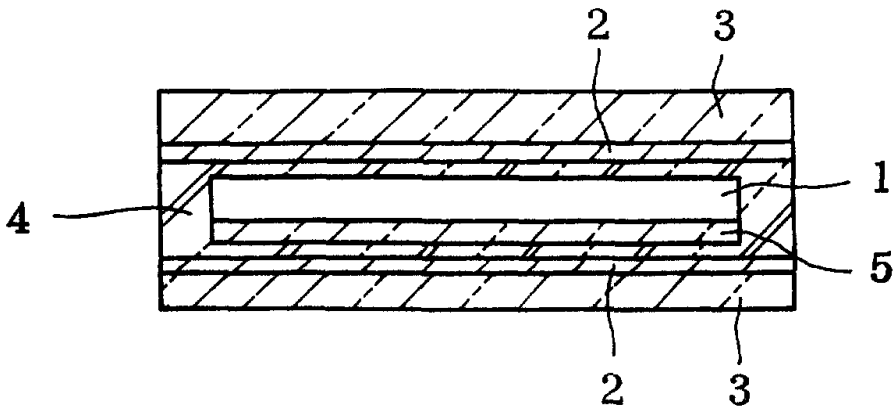
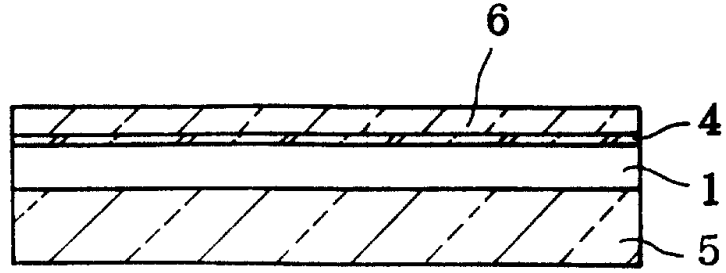


图. 2 b



图。 3



图。 4

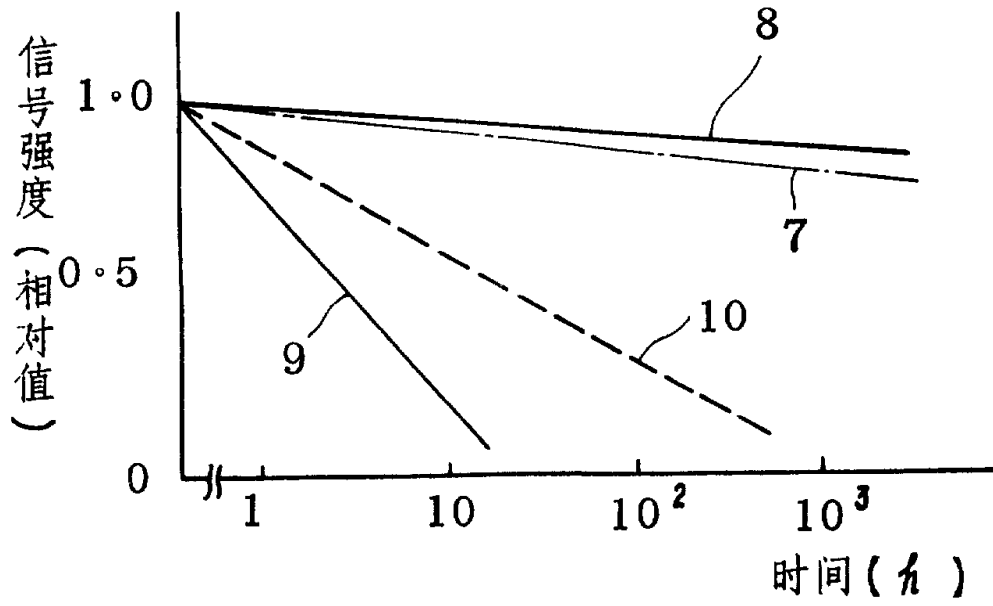


图. 5

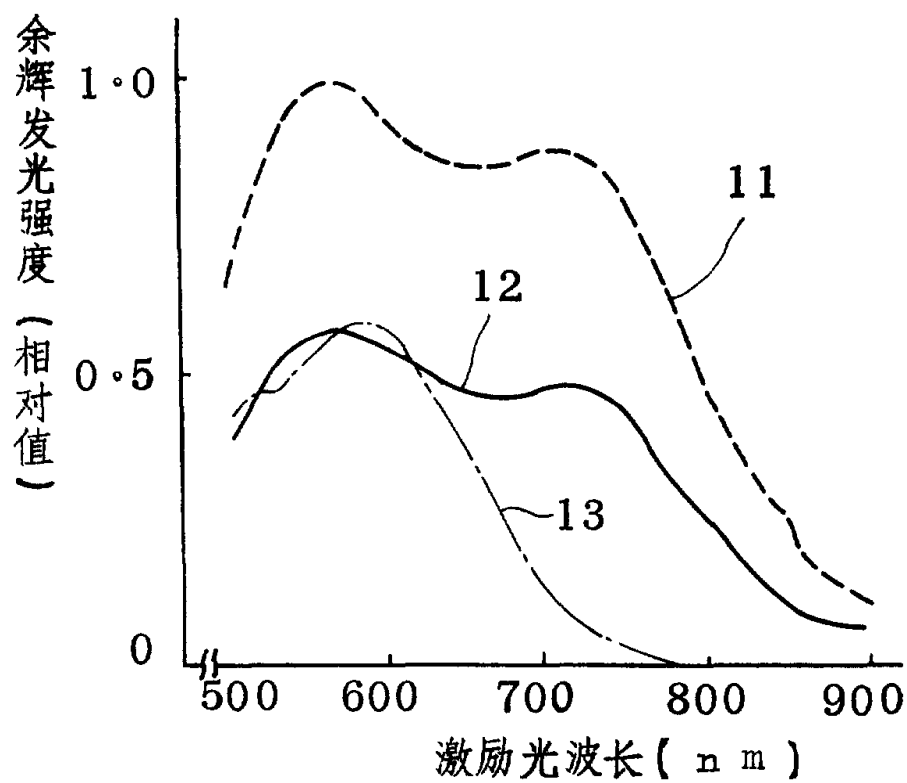


图. 6

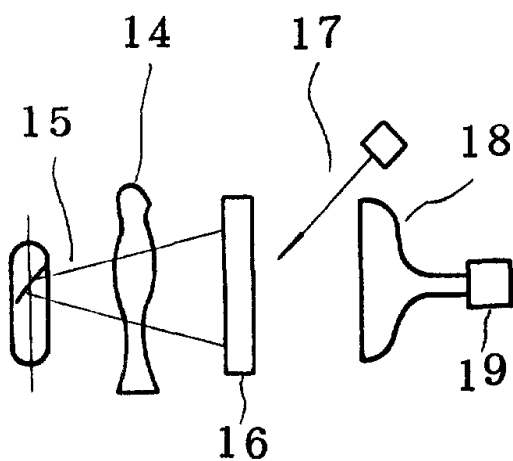


图. 7

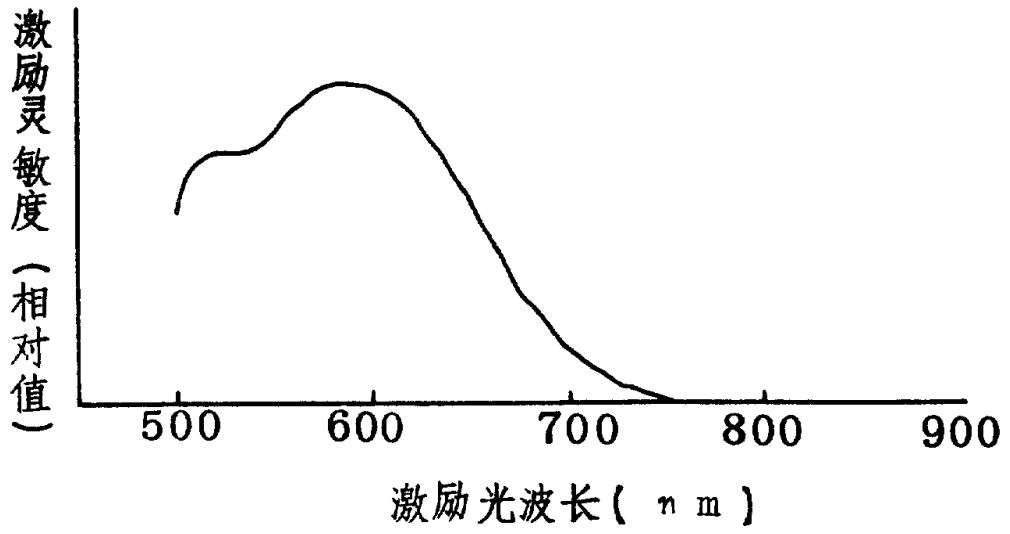


图. 8

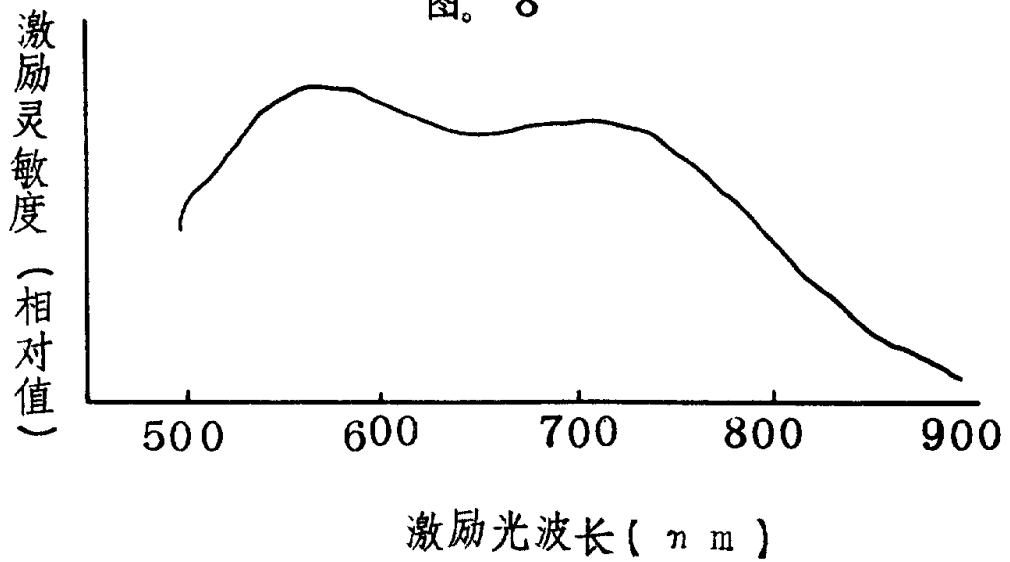


图. 9

