

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3987469号
(P3987469)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007.7.20)

(51) Int. Cl.	F I
G 2 1 K 4/00 (2006.01)	G 2 1 K 4/00 N
C O 9 K 11/00 (2006.01)	G 2 1 K 4/00 M
C O 9 K 11/61 (2006.01)	C O 9 K 11/00 B
C O 9 K 11/85 (2006.01)	C O 9 K 11/61 C P F
G O 1 T 1/00 (2006.01)	C O 9 K 11/85

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-303468 (P2003-303468)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成15年8月27日(2003.8.27)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-69991 (P2005-69991A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年3月17日(2005.3.17)	(74) 代理人	100074675
審査請求日	平成18年3月2日(2006.3.2)		弁理士 柳川 泰男
		(72) 発明者	磯田 勇治
			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
		(72) 発明者	細井 雄一
			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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に気相堆積法により形成された蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層が、支持体上に二個以上の球状結晶粒子が垂直方向に数珠状に融着してなる凝集体からなる球状結晶構造を有する下層と柱状結晶構造を有する上層とから構成され、かつ球状結晶構造を有する下層の厚みと柱状結晶構造を有する上層の厚みの比(前者/後者)が0.01以上、0.5以下であることを特徴とする放射線像変換パネル。

【請求項2】

球状結晶構造を有する下層の球状結晶の平均球径が1乃至10μmの範囲にある請求項1に記載の放射線像変換パネル。

【請求項3】

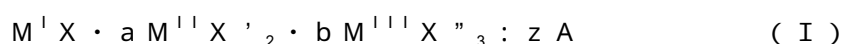
蛍光体層の下層側に支持体が設けられ、該下層の厚みが10乃至100μmの範囲にある請求項1または2に記載の放射線像変換パネル。

【請求項4】

蛍光体が蓄積性蛍光体である請求項1乃至3のいずれかの項に記載の放射線像変換パネル。

【請求項5】

蓄積性蛍光体が、基本組成式(I)：



【ただし、 M^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を表し； M^{II} はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCd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又は二価金属を表し； M^{III} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し；X、X'及びX''はそれぞれ、F、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し；AはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mg、Cu及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表し；そしてa、b及びzはそれぞれ、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < z < 1.0$ の範囲内の数値を表す】
を有するアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体である請求項4に記載の放射線像変換パネル。

10

【請求項6】

基本組成式(I)において M^I がCsであり、XがBrであり、AがEuであり、そしてzが $1 \times 10^{-4} < z < 0.1$ の範囲内の数値である請求項5に記載の放射線像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、蓄積性蛍光体を利用する放射線画像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

X線などの放射線が照射されると、放射線エネルギーの一部を吸収蓄積し、そののち可視光線や赤外線などの電磁波(励起光)の照射を受けると、蓄積した放射線エネルギーに応じて発光を示す性質を有する蓄積性蛍光体(輝尽発光を示す輝尽性蛍光体等)を利用して、この蓄積性蛍光体を含有するシート状の放射線像変換パネルに、被検体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線を照射して被検体の放射線画像情報を一旦蓄積記録した後、パネルにレーザー光などの励起光を走査して順次発光光として放出させ、そしてこの発光光を光電的に読み取って画像信号を得ることからなる、放射線画像記録再生方法が広く実用に供されている。読み取りを終えたパネルは、残存する放射線エネルギーの消去が行われた後、次の撮影のために備えられて繰り返し使用される。

30

【0003】

放射線画像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネル(蓄積性蛍光体シートともいう)は、基本構造として、支持体とその上に設けられた蛍光体層とからなるものである。ただし、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、蛍光体層の上面(支持体に面していない側の面)には通常、保護層が設けられていて、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。

【0004】

40

蛍光体層としては、蓄積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もの、気相堆積法や焼結法によって形成される結合剤を含まないで蓄積性蛍光体の凝集体のみから構成されるもの、および蓄積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ものなどが知られている。

【0005】

また、上記放射線画像記録再生方法の別法として特許文献1には、従来の蓄積性蛍光体における放射線吸収機能とエネルギー蓄積機能とを分離して、少なくとも蓄積性蛍光体(エネルギー蓄積用蛍光体)を含有する放射線像変換パネルと、放射線を吸収して紫外乃至可視領域に発光を示す蛍光体(放射線吸収用蛍光体)を含有する蛍光スクリーンとの組合せを用いる放射線画像形成方法が提案されている。この方法は、被検体を透過などした放

50

射線をまず、該スクリーンまたはパネルの放射線吸収用蛍光体により紫外乃至可視領域の光に変換した後、その光をパネルのエネルギー蓄積用蛍光体にて放射線画像情報として蓄積記録する。次いで、このパネルに励起光を走査して発光光を放出させ、この発光光を光電的に読み取って画像信号を得るものである。このような放射線像変換パネルも、本発明に包含される。

【0006】

放射線画像記録再生方法（および放射線画像形成方法）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。

10

【0007】

感度および画質を高めることを目的として、放射線像変換パネルの蛍光体層を気相堆積法により形成する方法が提案されている。気相堆積法には蒸着法やスパッタ法、化学蒸着（CVD）法などがあり、例えば蒸着法は、蛍光体またはその原料からなる蒸発源を抵抗加熱器や電子線の照射により加熱して蒸発源を蒸発、飛散させ、金属シートなどの基板表面にその蒸発物を堆積させることにより、蛍光体の柱状結晶からなる蛍光体層を形成するものである。

【0008】

気相堆積法により形成された蛍光体層は、結合剤を含有せず、蛍光体のみからなり、蛍光体の柱状結晶と柱状結晶の間には空隙が存在する。このため、励起光の進入効率や発光光の取出し効率を上げることができるので高感度であり、また励起光の平面方向への散乱を防ぐことができるので高鮮鋭度の画像を得ることができる。

20

【0009】

特許文献2には、蛍光体層の柱状結晶性を高めるために、気相堆積法により、蛍光体の母体からなる柱状結晶構造を形成し、次いで該柱状結晶構造の上に該蛍光体からなる柱状結晶構造を積層する（母体柱状結晶上に蛍光体の柱状結晶を一対一で対応させて成長させる）ことによって蛍光体層を形成する工程を含む放射線像変換パネルの製造方法が開示されている。

【0010】

特許文献3には、鮮鋭度および感度を共に改善するために、輝尽性蛍光体の柱状結晶が配列されてなる輝尽性蛍光体層と、該輝尽性蛍光体層の輝尽励起光入射側とは反対側に設けられた非滑面の光散乱層とを有する放射線像変換パネルが開示されている。光散乱層の材料としては、顔料、多孔質金属、砂目立金属、セラミック、摺ガラスおよびオパールガラスが記載されている。

30

【0011】

【特許文献1】特開2001-255610号公報

【特許文献2】特開2003-050298号公報

【特許文献3】特許2514322号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0012】

本発明は、感度の向上した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、高感度であって、かつ蛍光体層と支持体との接着性が良好な放射線像変換パネルを提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、気相堆積法により形成した蛍光体層について検討を重ねた結果、蛍光体層を蛍光体の柱状結晶のみから構成しないで、上側の柱状結晶部分と下側の球状結晶部分とから構成することによって、下側の球状結晶部分に光反射特性を持たせて、上側の柱状結晶部分の表面から取り出される発光量を増加させ、これにより放射線像変換パネルの感度

50

を高めることができることを見出し、本発明に至ったものである。さらに、支持体上にこのような構成の蛍光体層を設けることにより、支持体と蛍光体層との接着性も改善できることを見出した。

【0014】

本発明は、支持体上に気相堆積法により形成された蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層が、支持体上に二個以上の球状結晶粒子が垂直方向に数珠状に融着してなる凝集体からなる球状結晶構造を有する下層と柱状結晶構造を有する上層とから構成され、かつ球状結晶構造を有する下層の厚みと柱状結晶構造を有する上層の厚みの比（前者/後者）が0.01以上、0.5以下であることを特徴とする放射線像変換パネルにある。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明の球状結晶構造の下層と柱状結晶構造の上層とから構成された蛍光体層を有する放射線像変換パネルは、下層が光反射特性を有し、かつ気相堆積過程で上層の柱状性を良好にするために、感度が顕著に向上する。また、下層側に支持体を有する場合には、蛍光体層と支持体との接着性も改善される。さらに、従来のように、光反射層を別工程で付設する必要がなく、少ない工程数で容易にかつ安価に放射線像変換パネルを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の放射線像変換パネルの好ましい態様は以下の通りである。

20

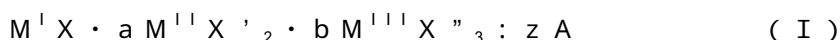
(1) 球状結晶構造を有する下層の球状結晶の平均球径が1乃至10 μ mの範囲にある。

(2) 蛍光体層の下層側に支持体が設けられ、該下層の厚みが10乃至100 μ mの範囲にある。

(3) 蛍光体が蓄積性蛍光体であり、特に好ましくは、下記基本組成式(I)を有するアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体である。

(4) 基本組成式(I)においてM^IはCsであり、XはBrであり、AはEuであり、そしてzは1 \times 10⁻⁴ z 0.1の範囲内の数値である。

【0017】



30

【0018】

[ただし、M^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を表し；M^{II}はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCd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又は二価金属を表し；M^{III}はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し；X、X'及びX''はそれぞれ、F、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し；AはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mg、Cu及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表し；そしてa、b及びzはそれぞれ、0 < a < 0.5、0 < b < 0.5、0 < z < 1.0の範囲内の数値を表す]

40

【0019】

以下に、本発明の放射線像変換パネルについて、添付図面を参照しながら詳細に述べる。

【0020】

図1は、本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を概略的に示す部分断面図である。図1において、放射線像変換パネルは気相堆積法により形成された蛍光体層1からなり、蛍光体層1は、球状結晶構造を有する下層1aと柱状結晶構造を有する上層1bとからなる。なお、放射線画像情報の読み取りは一般に上層1b側から行われる。

50

【0021】

本発明において、球状結晶とは、結晶粒子の短径/長径の比が0.5より大きいものを用い、通常は、気相堆積法による結晶の成長方向に垂直な方向（すなわち、蛍光体層の面内方向）の直径と、結晶の成長方向（すなわち、蛍光体層の厚み方向）に沿った直径との比（前者/後者）が、0.5より大きく2より小さい結晶粒子を意味する。一般に、球状結晶粒子の平均球径は1乃至10 μm の範囲にある。球状結晶構造を有する下層1aは、球状結晶粒子の凝集体（二個以上の球状結晶粒子が数珠状に融着してなる凝集体）からなり、少なくとも上記球状結晶粒子が50%以上存在する層である。凝集体の粒径は、凝集単位となる球状結晶粒子を完全球とみなして求める。

【0022】

柱状結晶構造を有する上層1bは、各結晶が独立柱状に成長した層であり、各柱状結晶間には空隙が存在する。柱状結晶の平均柱径は一般に1乃至10 μm の範囲にある。通常、この下層1aと上層1bとからなる蛍光体層1は、蒸着法等の気相堆積法により連続的に形成され、図1に示したように球状結晶粒子が積み重なった上に柱状結晶が成長した形態を取る。

【0023】

球状結晶構造の下層1aは、後述するように、中程度の真空度（約0.05~10Pa）で蛍光体を気相堆積させることにより得られる。下層1aの球状結晶の形状やサイズ、充填密度は、真空度、基板温度、堆積速度、蛍光体の添加物（付活剤等）濃度などの気相堆積条件を調節することにより制御することができる。柱状結晶構造の上層1bも、この

【0024】

ような中真空度で蛍光体を気相堆積させることによって柱状性の良好な層とすることができる。球状結晶構造の下層1aは、蛍光体が蛍光体母体化合物と付活剤とからなる場合に、蛍光体母体化合物のみを気相堆積させて形成してもよい。ただし、通常は、気相堆積時の基板の加熱や気相堆積後の堆積膜の熱処理によって、上層1b中の付活剤等の添加物が下層1a中に拡散するために、付活剤等の添加物は蛍光体層の厚み方向に濃度分布を有する。同時に、球状結晶粒子同士、および球状結晶粒子とその上の柱状結晶とは互いに融着して

【0025】

いる。球状結晶構造の下層1aの厚みと柱状結晶構造の上層1bの厚みの比（前者/後者）は、0.01以上、0.5以下であることが好ましい。特に、図2に示すように支持体（基板）を設ける場合には、支持体と蛍光体層との接着性の点から下層1aの厚みは10乃至100 μm の範囲にあることが望ましい。下層1aと上層1bを合わせた蛍光体層1全体の層厚は、一般には100 μm ~1mmの範囲にあり、好ましくは200 μm ~700 μm の範囲にある。

【0026】

蛍光体層の下層をこのような球状結晶構造に形成することによって、球状結晶粒子間には空隙が存在するために得られた下層を光（特に励起光に対して）散乱性とすることができ、光反射機能を持たせることができる。また、下層の球状結晶構造の存在によって上層の柱状性がより一層良好になる。これらのことから、蛍光体層の上層表面から放出される発光量を増加させることができ、放射線像変換パネルの感度を高めることができる。

【0027】

図2は、本発明の放射線像変換パネルの構成の別の例を概略的に示す断面図である。図2において、放射線像変換パネルは気相堆積法により形成された蛍光体層1、および支持体（基板）2からなり、蛍光体層1は、球状結晶構造を有する下層1aと柱状結晶構造を有する上層1bとからなる。

【0028】

支持体2は通常は、気相堆積時の基板を兼ねるものであり、球状結晶構造の下層1aの存在によって支持体2と蛍光体層1との接着性を高めることができる。また、従来より公

10

20

30

40

50

知の光反射層または光反射性基板の上に気相堆積法により蛍光体層を形成した場合と比較して、熱処理時にその光反射性物質が蛍光体層中に移動してドーブされることがなく、不純物の混入による発光量の低下を回避することができる。

【0029】

図3～図6に、本発明の放射線像変換パネルの代表的な例の電子顕微鏡写真を示す。

図3は、放射線像変換パネルの切断面を示す写真である（倍率：150倍）。図3において、パネルは支持体（基板）および蛍光体層（球状結晶構造の下層と柱状結晶構造の上層）からなり、蛍光体層の層厚492μm、球状結晶粒子の平均球径約5μm、柱状結晶の柱径約5μmである。

図4は、図3の切断面の下側部分の拡大写真である（倍率：1500倍）。

10

図5は、図3の切断面上側部分の拡大写真である（倍率：1500倍）。

図6は、パネルの蛍光体層上層の表面状態を示す写真である（倍率：2000倍）。

【0030】

なお、本発明の放射線像変換パネルは、上記図面に示した構成に限定されるものではなく、例えば後述するように保護層や各種の補助層が付設されていてもよい。

【0031】

次に、本発明の放射線像変換パネルを製造する方法について、蛍光体が蓄積性蛍光体であり、気相堆積法として抵抗加熱方式による蒸着法を用いる場合を例にとって詳細に述べる。抵抗加熱方式は、中程度の真空度で蒸着を行うことができるため、柱状結晶の良好な蒸着膜を容易に得られる利点がある。

20

【0032】

蒸着膜形成のための基板は、放射線像変換パネルの支持体を兼ねるもので、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が、好ましい基板は、石英ガラスシート、サファイアガラスシート；アルミニウム、鉄、スズ、クロムなどからなる金属シート；アラミドなどからなる樹脂シートである。特に好ましいのはアルミニウム基板である。公知の放射線像変換パネルにおいて、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、二酸化チタンなどの光反射性物質を含む光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質を含む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基板についても、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、蒸着膜の柱状結晶性を高める目的で、基板の蒸着膜が形成される側の表面（基板の表面に下塗層（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。

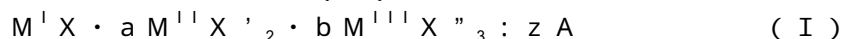
30

【0033】

蓄積性蛍光体としては、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。

【0034】

そのうちでも、基本組成式（I）：



40

で代表されるアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は特に好ましい。ただし、 M^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を表し、 M^{II} はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCd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又は二価金属を表し、 M^{III} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し、そしてAはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mg、Cu及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表す。X、X'およびX''はそれぞれ、F、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。a、bおよびzはそれぞれ、0

50

$a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < z < 1.0$ の範囲内の数値を表す。

【0035】

上記基本組成式(I)において、 z は $1 \times 10^{-4} < z < 0.1$ の範囲内にあることが好ましい。 M^I としては少なくともCsを含んでいることが好ましい。 X としては少なくともBrを含んでいることが好ましい。 A としてはEu又はBiであることが好ましく、そして特に好ましくはEuである。また、基本組成式(I)には、必要に応じて、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物を添加物として、 $M^I X$ 1モルに対して、0.5モル以下の量で加えてもよい。

【0036】

また、基本組成式(II)：



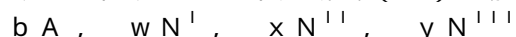
で代表される希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体も好ましい。ただし、 M^{II} はBa、Sr及びCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属を表し、 $L n$ はCe、Pr、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Nd、Er、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素を表す。 X は、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表す。 z は、 $0 < z < 0.2$ の範囲内の数値を表す。

【0037】

上記基本組成式(II)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。 $L n$ 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(II)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。

【0038】

なお、基本組成式(II)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一種もしくは二種以上を基本組成式(II)に加えてもよい。



ただし、 A は Al_2O_3 、 SiO_2 及び ZrO_2 などの金属酸化物を表す。 $M^{II} F X$ 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 $0.1 \mu m$ 以下の超微粒子で $M^{II} F X$ 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。

【0039】

また、 b 、 w 、 x 及び y はそれぞれ、 $M^{II} F X$ のモル数を1としたときの仕込み添加量であり、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < w < 2$ 、 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < y < 0.3$ 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、 $M^{II} F X$ と反応する、あるいは取り込まれてしまうものもある。

【0040】

その他、基本組成式(II)には更に必要に応じて、Zn及びCd化合物； TiO_2 、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ThO_2 等の金属酸化物；Zr及びSc化合物；B化合物；As及びSi化合物；テトラフルオロホウ酸化合物；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価又は2価の塩からなるヘ

10

20

30

40

50

キサフルオロ化合物；V、Cr、Mn、Fe、Co及びNi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。

【0041】

ただし、本発明において蛍光体は蓄積性蛍光体に限定されるものではなく、X線などの放射線を吸収して紫外乃至可視領域に（瞬時）発光を示す蛍光体であってもよい。そのような蛍光体の例としては、 $LnTaO_4$ ：(Nb, Gd)系、 Ln_2SiO_5 ：Ce系、 $LnOX$ ：Tm系（Lnは希土類元素である）、CsX系（Xはハロゲンである）、 Gd_2O_2S ：Tb、 Gd_2O_2S ：Pr, Ce、 $ZnWO_4$ 、 $LuAlO_3$ ：Ce、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ ：Cr, Ce、 HfO_2 等を挙げることができる。

【0042】

多元蒸着（共蒸着）により蒸着膜を形成する場合には、蒸発源として、上記蓄積性蛍光体の母体成分を含むものと付活剤成分を含むものからなる少なくとも二個の蒸発源を用意する。多元蒸着は、蛍光体の母体成分と付活剤成分の融点や蒸気圧が大きく異なる場合に、その蒸発速度を各々制御して蛍光体母体中に付活剤を均一に含有させることができるので好ましい。各蒸発源は、所望とする蓄積性蛍光体の組成に応じて、蛍光体の母体成分および付活剤成分それぞれのみから構成されていてもよいし、添加物成分などとの混合物であってもよい。また、蒸発源は二個に限定されるものではなく、例えば別に添加物成分などからなる蒸発源を加えて三個以上としてもよい。

【0043】

蛍光体の母体成分は、母体を構成する化合物それ自体であってもよいし、あるいは反応して母体化合物となりうる二以上の原料の混合物であってもよい。また、付活剤成分は、一般には付活剤元素を含む化合物であり、例えば付活剤元素のハロゲン化物や酸化物が用いられる。

【0044】

付活剤がEuである場合に、付活剤成分のEu化合物における Eu^{2+} 化合物のモル比はできるだけ高いことが好ましい。所望する輝尽発光（あるいは瞬時発光）は、 Eu^{2+} を賦活剤とする蛍光体から発せられるからである。一般に、市販されているEu化合物には、酸素の混入のため、 Eu^{2+} と Eu^{3+} とが混合して含まれている場合が多いが、このような場合には、Brガス雰囲気中における溶融処理によって含有酸素を除去した $EuBr_2$ を作成してから用いることが好ましい。

【0045】

蒸発源は、その含水量が0.5重量%以下であることが好ましい。蒸発源となる蛍光体母体成分や付活剤成分が、例えばEuBr、CsBrのように吸湿性である場合には特に、含水量をこのような低い値に抑えることは突沸防止などの点から重要である。蒸発源の脱水は、上記の各蛍光体成分を減圧下で100～300の温度範囲で加熱処理することにより行うことが好ましい。あるいは、各蛍光体成分を窒素ガス雰囲気などの水分を含まない雰囲気中で、該成分の融点以上の温度で数十分乃至数時間加熱溶融してもよい。

【0046】

本発明において、蒸発源、特に蛍光体母体成分を含む蒸発源は、アルカリ金属不純物（蛍光体の構成元素以外アルカリ金属）の含有量が10ppm以下であり、そしてアルカリ土類金属不純物（蛍光体の構成元素以外アルカリ土類金属）の含有量が5ppm（重量）以下であることが望ましい。とりわけ、蛍光体が前記基本組成式（I）を有するアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体である場合には望ましい。このような蒸発源は、アルカリ金属やアルカリ土類金属など不純物の含有量の少ない原料を使用することにより調製することができる。

【0047】

上記複数の蒸発源および基板を蒸着装置内に配置し、装置内を排気して0.05～10Pa程度の中真空度とする。球状結晶構造の蒸着膜を形成する場合には、0.1～10P

aの真空度にすることが好ましい。柱状結晶構造の蒸着膜を形成する場合には、 $0.05 \sim 3 \text{ Pa}$ の真空度にすることが好ましい。あるいは、装置内を排気して $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 程度の高真空度とした後、Arガス、Neガス、 N_2 ガスなどの不活性ガスを導入して上記中真空度にする。これにより、装置内の水分圧や酸素分圧等を下げることができる。排気装置としては、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、クライオポンプ、ディフュージョンポンプ、メカニカルブースタ等を適宜組み合わせて用いることができる。

【0048】

次に、各抵抗加熱器に電流を流すことにより蒸発源を加熱する。蒸発源である蓄積性蛍光体の母体成分や付活剤成分等は加熱されて蒸発、飛散し、そして反応を生じて蛍光体を形成するとともに基板表面に堆積する。このとき、基板のサイズ等によっても異なるが、各蒸発源と基板との距離は一般に10乃至1000mmの範囲にあり、好ましくは10乃至200mmの範囲にある。また、各蒸発源間の距離は一般に10乃至1000mmの範囲にある。また、基板を加熱してもよいし、あるいは冷却してもよい。基板温度は、一般には20乃至350の範囲にあり、好ましくは100乃至300の範囲にある。各蒸発源の蒸着速度は、加熱器の抵抗電流などを調整することにより制御することができる。蛍光体の堆積する速度、すなわち蒸着速度は、一般には0.1乃至1000 $\mu\text{m}/\text{分}$ の範囲にあり、好ましくは1乃至100 $\mu\text{m}/\text{分}$ の範囲にある。

10

【0049】

上記の真空度、基板温度、蒸着速度、各蒸発源の割合など蒸着条件を好適に組み合わせることで調節することにより、基板上に球状結晶構造の蛍光体からなる蒸着膜を形成することができる。あるいは、蛍光体の母体成分を含む蒸発源のみを用いて、球状結晶構造の蛍光体母体化合物からなる蒸着膜を形成してもよい。

20

【0050】

続いて、蒸着条件を適宜変えて同様にして蒸発源を加熱、蒸発させて、球状結晶構造の蒸着膜表面に更に柱状結晶構造の蛍光体からなる蒸着膜を形成する。

【0051】

なお、抵抗加熱器による加熱を複数回に分けて行って二層以上の蛍光体層（上層）を形成することもできる。また、蒸着終了後には蒸着膜を熱処理（アニール処理）することが望ましい。熱処理は、一般には100乃至300の温度で0.5乃至3時間かけて行い、好ましくは150乃至250の温度で0.5乃至2時間かけて行う。熱処理雰囲気としては、不活性ガス雰囲気、もしくは少量の酸素ガス又は水素ガスを含む不活性ガス雰囲気が用いられる。

30

【0052】

一元蒸着の場合には、蒸発源として蛍光体自体または蛍光体原料混合物を用いてこれを単一の抵抗加熱器で加熱する。蒸発源は予め、所望の濃度の付活剤を含有するように調製する。もしくは、蛍光体母体成分と付活剤成分との蒸気圧差を考慮して、蒸発源に蛍光体の母体成分を補給しながら蒸着を行うことも可能である。

【0053】

このようにして、蓄積性蛍光体（または蛍光体母体化合物）の球状結晶が凝集した下層と、蛍光体の柱状結晶がほぼ厚み方向に成長した上層とからなる蛍光体層が得られる。蛍光体層は下層、上層とも結合剤を含有せず、蛍光体のみからなり、蛍光体の球状結晶の凝集体には空隙があり、そして柱状結晶と柱状結晶の間には空隙が存在する。また、通常は、蒸着過程での基板の加熱や蒸着後の蒸着膜の熱処理によって上層中の付活剤等の添加物が下層中に拡散するために、付活剤等の添加物は蛍光体層の厚み方向に濃度分布を有する。

40

【0054】

本発明に用いられる気相堆積法は、上記の抵抗加熱方式による蒸着法に限定されるものではなく、電子線照射方式による蒸着法、スパッタ法、CVD法など公知の各種の方法を利用することができる。

【0055】

50

なお、基板は必ずしも放射線像変換パネルの支持体を兼ねる必要はなく、蛍光体層形成後、蛍光体層を基板から引き剥がし、別に用意した支持体上に接着剤を用いるなどして接合して、支持体上に蛍光体層を設ける方法を利用してよい。あるいは、蛍光体層に支持体（基板）が付設されていなくてもよい。

【0056】

蛍光体層の表面には、放射線像変換パネルの搬送および取扱い上の便宜や特性変化の回避のために、保護層を設けることが望ましい。保護層は、励起光の入射や発光光の出射に殆ど影響を与えないように、透明であることが望ましく、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、化学的に安定で防湿性が高く、かつ高い物理的強度を持つことが望ましい。

10

【0057】

保護層としては、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層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、保護層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。保護層の層厚は一般に、高分子物質からなる場合には約0.1 ~ 20 μmの範囲にあり、ガラス等の無機化合物からなる場合には100 ~ 1000 μmの範囲にある。

20

【0058】

保護層の表面にはさらに、保護層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層の表面に塗布し、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0.5 μm乃至20 μm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。

30

【0059】

上述のようにして本発明の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。例えば、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励起光を吸収し発光光は吸収しないような着色剤によって着色してもよい。

【実施例】

【0060】

40

[実施例1]

(1) 蒸発源

蒸発源として、純度4N以上の臭化セシウム(CsBr)粉末、および純度3N以上の臭化ユーロピウム(EuBr₂)粉末を用意した。各粉末中の微量元素をICP-MS法(誘導結合高周波プラズマ分光分析-質量分析法)により分析した結果、CsBr中のCs以外のアルカリ金属(Li、Na、K、Rb)は各々10ppm以下であり、アルカリ土類金属(Mg、Ca、Sr、Ba)など他の元素は2ppm以下であった。また、EuBr_m中のEu以外の希土類元素は各々20ppm以下であり、他の元素は10ppm以下であった。これらの粉末は、吸湿性が高いので露点-20以下の乾燥雰囲気を保ったデシケータ内で保管し、使用直前に取り出すようにした。

50

【0061】

(2) 蛍光体層の形成

支持体として、順にアルカリ洗浄、純水洗浄、およびIPA（イソプロピルアルコール）洗浄を施したガラス基板を用意し、蒸着装置内の基板ホルダーに設置した。上記CsBr蒸発源およびEuBr₂蒸発源を装置内の坩堝容器に充填した後、装置内を排気して 1×10^{-3} Paの真空度とした。このとき、真空排気装置としてロータリーポンプ、メカニカルブラスターおよびターボ分子ポンプの組合せを用いた。その後、装置内にArガスを導入して5 Paの真空度にした。基板の蒸着とは反対側に位置したシーズヒータで、基板を220℃に加熱した。基板と各蒸発源の間に設けられたシャッタを閉じた状態で、蒸発源それぞれを抵抗加熱器で加熱した後、まず、CsBr蒸発源側のシャッタだけを開いて、基板の表面にCsBr母体化合物を10 μm/分の速度で堆積させて、蛍光体層下層（厚み：5 μm）を形成した。

10

【0062】

続いて、装置内を排気して1 Paの真空度にしたのちEuBr₂蒸発源側のシャッタも開いて、下層表面にCsBr：Eu輝尽性蛍光体を10 μm/分の速度で堆積させて、蛍光体層上層（厚み：200 μm）を形成した。各加熱器の抵抗電流を調整して、輝尽性蛍光体におけるEu/Csモル濃度比が $2 \times 10^{-3} / 1$ となるように制御した。蒸着終了後、装置内を大気圧に戻し、装置からガラス基板を取り出した。

【0063】

次に、この基板を石英ポートの中に置き、石英ポートごとチューブ炉の炉芯内に挿入した。ロータリーポンプにより約10 Paまで真空に引いて蒸着膜に吸着している水分等を除去した後、この真空度を維持しながら、N₂ガス雰囲気中、200℃の温度で1時間蒸着膜を熱処理した。N₂ガス雰囲気中で基板を冷却し、十分に温度が下がった時点で炉芯内から基板を取り出した。基板上には、蛍光体母体化合物の球状結晶が凝集した構造の下層（球状結晶の平均球径：7 μm）と、蛍光体の柱状結晶がほぼ垂直方向に密に林立した構造の上層とからなる蛍光体層（層厚：205 μm、面積10 cm×10 cm）が形成されていた（図3～6参照）。

20

このようにして、共蒸着により支持体および蛍光体層からなる本発明の放射線像変換パネルを製造した。

【0064】

[実施例2～4]

実施例1の(2)蛍光体層の形成において、蒸着時間を変えて下層の厚みをそれぞれ表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、本発明の各種の放射線像変換パネルを製造した。

30

【0065】

[実施例5～7]

実施例1の(2)蛍光体層の形成において、基板温度を変えて、球状結晶粒子の平均球径をそれぞれ表1に示すように変更したこと、および蒸着時間を変えて下層の厚みを20 μmに変更したこと以外は実施例1と同様にして、本発明の各種の放射線像変換パネルを製造した。

40

【0066】

[比較例1]

実施例1の(2)蛍光体層の形成において、下層を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にして従来の放射線像変換パネルを製造した。

【0067】

[比較例2]

実施例1の(2)蛍光体層の形成において、蒸着時間を変えて下層の厚みを120 μmに変更したこと以外は実施例1と同様にして、比較のための放射線像変換パネルを製造した。

【0068】

50

【実施例 8 ~ 10】

実施例 1 の (2) 蛍光体層の形成において、CsBr 蒸発源側と EuBr₂ 蒸発源側の両方のシャッタを開いて CsBr : Eu 輝尽性蛍光体 (Eu / Cs モル濃度比 = $2 \times 10^{-3} / 1$) を 10 μm / 分の速度で堆積させて、下層をそれぞれ表 1 に示す厚みで形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明の各種の放射線像変換パネルを製造した。

【0069】

[比較例 3]

実施例 1 の (2) 蛍光体層の形成において、CsBr 蒸発源側と EuBr₂ 蒸発源側の両方のシャッタを開いて CsBr : Eu 輝尽性蛍光体を 10 μm / 分の速度で堆積させて、下層を 120 μm の厚みで形成したこと以外は実施例 1 と同様にして、比較のための放射線像変換パネルを製造した。

10

【0070】

[実施例 11 ~ 13]

実施例 1 の (2) 蛍光体層の形成において、ガラス基板の代わりにアルミニウム基板を用いたこと、および蒸着時間を変えて下層の厚みをそれぞれ表 1 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明の各種の放射線像変換パネルを製造した。

【0071】

[比較例 4]

実施例 1 の (2) 蛍光体層の形成において、ガラス基板の代わりにアルミニウム基板を用いたこと、および下層を形成しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして従来の放射線像変換パネルを製造した。

20

【0072】

[放射線像変換パネルの性能評価]

得られた各放射線像変換パネルについて、感度および接着性の評価を行った。

(1) 感度

放射線像変換パネルを室内光を遮蔽可能なカセットに収納し、これに管電圧 80 kVp、管電流 16 mA の X 線を照射した。次いで、パネルをカセットから取り出した後、パネルを He - Ne レーザ光 (波長 : 633 nm) で励起し、パネルから放出された輝尽発光をフォトマルチプライヤで検出し、その発光量 (比較例 1 を基準とした相対値) により感度を評価した。

30

【0073】

(2) 接着性

権田俊一監修、「薄膜の作成・評価とその応用技術ハンドブック」、フジテクノシステム、1984年、p.211に記載のスコッチテープ法を参考にして、放射線像変換パネルの蛍光体層表面に粘着テープ (ニチバン製セロハンテープ) を貼り付けた後、粘着テープを剥がして蛍光体層の支持体からの剥離の程度を観察し、接着性を以下の基準にて評価した。

AA : 極めて良好、 A : 良好、 B : やや不良、

C : 不良であって実用上問題がある

40

得られた結果をまとめて表 1 及び表 2 に示す。

【0074】

表 1

実施例	蛍光体層下層					蛍光体層上層					評価	
	材料	真空度 (Pa)	基板 温度 (°C)	蒸着 速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	球状 結晶径 (μm)	厚み (μm)	真空度 (Pa)	基板 温度 (°C)	蒸着 速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	厚み	感度	接着性
実施例 1	CsBr	3	220	10	7	5	1	220	10	200	115	A
実施例 2	CsBr	3	220	10	7	10	1	220	10	200	123	AA
実施例 3	CsBr	3	220	10	7	20	1	220	10	200	128	AA
実施例 4	CsBr	3	220	10	7	80	1	220	10	200	132	AA
実施例 5	CsBr	3	30	10	1	20	1	220	10	200	139	AA
実施例 6	CsBr	3	100	10	3	20	1	220	10	200	135	AA
実施例 7	CsBr	3	300	10	10	20	1	220	10	200	101	A
比較例 1	-	-	-	-	-	0	1	220	10	200	100	C
比較例 2	CsBr	3	220	10	7	120	1	220	10	200	132	B

表 2

実施例	蛍光体層下層					蛍光体層上層					評価	
	材料	真空度 (Pa)	基板 温度 (°C)	蒸着 速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	球状 結晶径 (μm)	厚み (μm)	真空度 (Pa)	基板 温度 (°C)	蒸着 速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	厚み	感度	接着性
実施例 8	CsBr:Eu	2	220	10	7	10	1	220	10	200	127	AA
実施例 9	CsBr:Eu	2	220	10	7	30	1	220	10	200	132	AA
実施例 10	CsBr:Eu	2	220	10	7	80	1	220	10	200	135	AA
比較例 3	CsBr:Eu	2	220	10	7	120	1	220	10	200	135	B
実施例 11	CsBr	3	220	10	7	5	1	220	10	200	175	A
実施例 12	CsBr	3	220	10	7	10	1	220	10	200	181	A
実施例 13	CsBr	3	220	10	7	20	1	220	10	200	185	AA
比較例 4	-	-	-	-	-	0	1	220	10	200	100	C

表 1 及び表 2 の結果から、球状結晶構造の下層と柱状結晶構造の上層とからなる蛍光体層を有する本発明の放射線像変換パネル（実施例 1 ~ 4、8 ~ 10）はいずれも、柱状結晶構造のみからなる蛍光体層を有する従来の放射線像変換パネル（比較例 1）に比べて、感度が増加していることが明らかである。また、実施例 5 ~ 7 の結果から、下層の球状結晶の球径は 1 ~ 10 μm であるのが好ましいことが分かる。下層の厚みが 100 μm を越える比較例 2、3 のパネルでは、感度は増加したものの、支持体との接着性が不十分であった。さらに、支持体としてガラス基板の代わりにアルミニウム基板を用いた場合には、本発明の放射線像変換パネル（実施例 11 ~ 13）はいずれも、従来の放射線像変換パネル（比較例 4）に比べて感度がより一層増加することが明らかである。

【図面の簡単な説明】

10

【0077】

【図 1】本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略部分断面図である。

【図 2】本発明の放射線像変換パネルの構成の別例を示す概略断面図である。

【図 3】本発明の放射線像変換パネルの一例の切断面の電子顕微鏡写真である。

【図 4】図 3 の切断面の下側部分を拡大した電子顕微鏡写真である。

【図 5】図 3 の切断面の下側部分を拡大した電子顕微鏡写真である。

【図 6】放射線像変換パネルの蛍光体層表面を示す電子顕微鏡写真である。

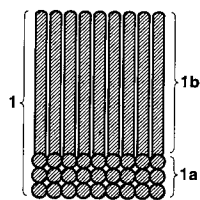
【符号の説明】

【0078】

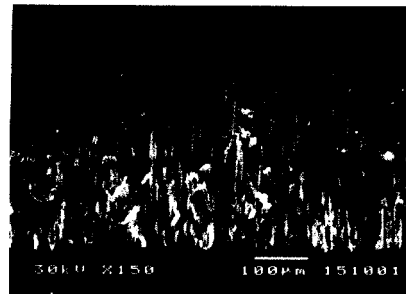
- 1 蛍光体層（1a：下層、1b：上層）
- 2 支持体

20

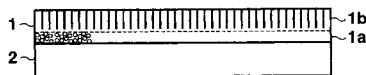
【図 1】



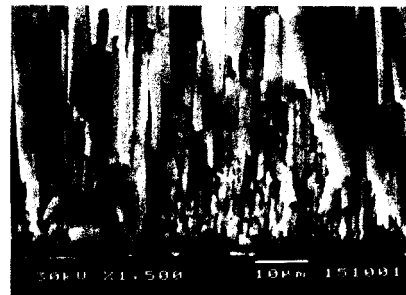
【図 3】



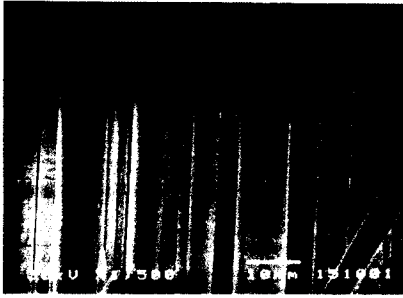
【図 2】



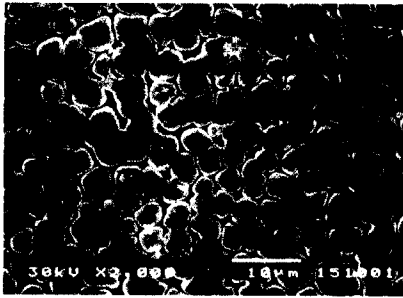
【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 1 T 1/00 B

(56) 参考文献 特開昭 6 1 - 2 4 5 1 0 0 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 8 9 9 5 2 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 5 0 2 9 8 (J P , A)
特開昭 5 0 - 1 5 7 0 5 4 (J P , A)
特開昭 6 1 - 2 4 5 0 9 9 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 3 1 5 0 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 2 1 K 4 / 0 0
C 0 9 K 1 1 / 0 0
C 0 9 K 1 1 / 6 1
C 0 9 K 1 1 / 8 5
G 0 1 T 1 / 0 0