

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年6月1日(01.06.2023)



(10) 国際公開番号

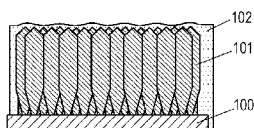
WO 2023/095632 A1

- (51) 国際特許分類:  
G01T 1/20 (2006.01) G21K 4/00 (2006.01)  
G01T 1/202 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/041932
- (22) 国際出願日: 2022年11月10日(10.11.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-190617 2021年11月24日(24.11.2021) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大池 智之(OIKE Tomoyuki); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (ABE Takuma et al.); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

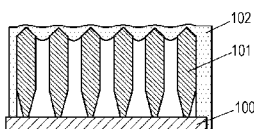
(54) Title: SCINTILLATOR PLATE, RADIATION DETECTOR, AND METHOD FOR MANUFACTURING SCINTILLATOR PLATE

(54) 発明の名称: シンチレータプレート、放射線検出器、およびシンチレータプレートの製造方法

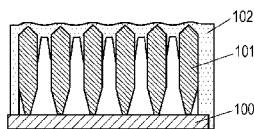
[図1A]



[図1B]



[図1C]



(57) Abstract: A scintillator plate having: a columnar crystal that is formed on a substrate, emits light corresponding to radiation with which the columnar crystal is irradiated, and has a prescribed column diameter; and a protective film that is provided so as to cover the columnar crystal, is used for protecting the columnar crystal from water vapor, and has a prescribed thickness. The scintillator plate is characterized in that the value of the arithmetic average roughness of the protective film is equal to or less than the value of the column diameter, and the value of the thickness of the protective film is no more than four times the value of the column diameter.

(57) 要約: 基板上に形成され照射された放射線に応じた光を発する所定の柱径を有する柱状結晶と、柱状結晶を覆うように設けられ柱状結晶を水蒸気から保護するための所定の厚さを有する保護膜と、を有するシンチレータプレートである。保護膜の算術平均粗さの値が柱径の値以下であり、かつ、保護膜の厚さの値が柱径の値の4倍以下であることを特徴とする。

WO 2023/095632 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,  
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：

シンチレータプレート、放射線検出器、およびシンチレータプレートの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、シンチレータプレート、放射線検出器、およびシンチレータプレートの製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 医療現場等でX線撮影に用いられているフラットパネルディテクタ（FPD）などでは、被写体を通過したX線を、基板上に形成した放射線検出材料である蛍光体（シンチレータプレート）で受け、その蛍光体が発した光を受光素子で検出している。その蛍光体の結晶部分には、発光した光を受光素子に効率よく伝達させるために、蒸着法にて作製された、例えばヨウ化セシウムなどのハロゲン化アルカリ金属の柱状結晶群、あるいは針状結晶群が用いられてきた。

[0003] 一般的にヨウ化セシウム柱状結晶の蒸着工程では、成膜初期に微細な結晶核が基板上に形成される。基板温度や圧力、成膜レートを選択することで、結晶核は $\langle 100 \rangle$ 方位で優先的に成長して柱状結晶となり、成膜後期には径のサイズがより大きな柱状結晶となる。柱状結晶群は各々の柱状結晶間に空隙が形成されており、例えばヨウ化セシウムの屈折率（約1.8）と空気の屈折率（1.0）の比により、高屈折率なヨウ化セシウム柱状結晶中で光が全反射を繰り返し、効果的に受光素子に導波する。

[0004] 柱状結晶群はアスペクト比が高く、通常の平面膜と比べて比表面積が非常に大きい。特に潮解性を有するハロゲン化アルカリ金属の柱状結晶群の場合、大気に含まれる水蒸気に暴露されると容易に潮解し、柱状結晶同士が融着したり、側壁の平面性が損なわれたりする。潮解したハロゲン化アルカリ金属では、発光した光が受光素子に届く前に柱状結晶間を伝搬したり、界面で

散乱したりする為、放射線検出器の空間分解能が低下する可能性がある。

[0005] 特許文献1には、柱状結晶群からなる蛍光体に対し、金属アルコキシドを原料とする第1保護層を柱状結晶の界面と化学結合させ、さらに第2保護層で封止する技術が開示されている。2つの保護層により、蛍光体と水蒸気の接触を防いで潮解を防ぎ、蛍光体の防湿性の低下防止と、空間分解能の低下抑制とを両立している。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2020-041820号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1のように、金属アルコキシドを原料とする第1保護層は化学結合により形成される為、厚さは単分子層相当と薄く、さらに未反応の原料も存在することから、恒久的な防湿機能を有することは難しい。そのため、所望の防湿性を実現する為には、第1保護層よりも厚い、ポリパラキシリレンなどの第2保護層で凹凸のある柱状結晶の表面を確実に被覆することが必要となる。そのため、光学距離や光学界面が増加したり、第1保護層と第2保護層の密着性が不足したりして、結果として放射線画像の画質が低下する可能性がある。

[0008] 本発明は、高い分解能と防湿性を両立することが可能となるシンチレータプレートを提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題は、基板上に形成され照射された放射線に応じた光を発する所定の柱径を有する柱状結晶と、前記柱状結晶を覆うように設けられ前記柱状結晶を水蒸気から保護するための所定の厚さを有する保護膜と、を有するシンチレータプレートであって、前記保護膜の算術平均粗さの値が前記所定の柱径の値以下であり、かつ、前記所定の厚さの値が前記所定の柱径の値の4

倍以下であることを特徴とするシンチレータプレートにより解決される。

### 発明の効果

[0010] 上記の特徴により、シンチレータプレートが高い分解能と防湿性を両立することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1A]本発明の実施形態に係る柱状結晶群が保護膜で覆われる様子を示す断面図である。

[図1B]本発明の実施形態に係る柱状結晶群が保護膜で覆われる様子を示す断面図である。

[図1C]本発明の実施形態に係る柱状結晶群が保護膜で覆われる様子を示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る柱状結晶群の表面側の断面SEM写真である。

[図3A]本発明の実施形態に係る柱状結晶の先端部を模式的に表した断面図である。

[図3B]本発明の実施形態に係る柱状結晶の先端部を模式的に表した断面図である。

[図4A]本発明の実施形態に係る放射線検出器の構成を示す断面図である。

[図4B]本発明の実施形態に係る放射線検出器の構成を示す断面図である。

[図5]本発明の実施形態に係る放射線検出器の空間分解能の経時変化を示す図である。

[図6]本発明の実施形態に係る放射線撮影装置の使用様態の例を説明する図である。

[図7]本発明の実施形態に係る柱状結晶群の先端部が保護膜で覆われる様子を示す断面SEM写真の一例である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施例および比較例の形態について記す。

[0013] (蛍光体の表面粗さ)

図1Aは、基板上に形成される柱状結晶101の集合体からなる蛍光体を

示したものであり、また、図1Bはその断面を示したものである。本発明の一態様によれば、蛍光体の表面には、図1A、図1Bに示すように凹凸がある。一例として、図2の断面SEM写真から柱状結晶の先端角を測定すると、52度から89度まで広く分布しているが、多くは70度から79度の範囲であり、平均値を求めると75度である。なお、図2の図中の矢印は柱状結晶101の成長方向を示すものである。

[0014] 一般的に、表面の凹凸の平均値を基準線として、抜き取り区間の基準線からの距離の平均値を算術平均粗さ（Ra）と呼ぶ。Raは抜き取り区間Lの平均線の方向にx軸、縦倍率の方向にy軸を取り、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したときに以下の式（数1）で求められ、小さな値ほど表面が平らで滑らかであることを表す。

[0015] [数1]

$$Ra(\mu m) = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

[0016] 例えば、図3Aのように蛍光体の柱径301が $10\mu m$ 、凸部高さ302が $7\mu m$ 、先端角が71度で柱状結晶101が隙間無く並んでいる場合、Raは $1.75\mu m$ である。この表面が仮に図3Bのように、先端角104度、凸部高さ $3.9\mu m$ と図3Aより滑らかな形状となった場合、Raは約 $0.98\mu m$ と図3Aに示す蛍光体より小さな値となる。

[0017] 本発明の保護膜102を蛍光体表面上に形成し、保護膜の表面粗さの値を柱径の値以下とすることで、蛍光体表面の表面粗さが低減されてより滑らかになり、次工程のプロセスにおける安定性が向上する。より好ましくは、保護膜の表面粗さの値は、柱径の値の10%以下とするとよい。

[0018] 例えば、図4Aの間接型のフラットパネルディテクタを作製する場合、接着層401などを介して光センサ402との貼り付けにおいて、蛍光体表面の表面粗さが低減されている場合は密着性が向上する。同様に、図4Bの直

接型のフラットパネルディテクタを作製する場合、接着層401などを介する反射層403の形成において、密着性が向上する。

[0019] 本発明のように、蛍光体表面が完全に平滑化されていなくても、一般的な接着層401の厚さは数 $\mu\text{m}$ 以上ある為、保護膜102の表面粗さを十分に吸収することができる。なお、接着層401としては適宜、ホットメルト樹脂や粘着材等を用いても良い。

[0020] また、使用する接着層や構成部材の厚さの低減が可能となり、柱状結晶101の先端側から光センサ402側の面までの長さ（光路長）をより短くすることができるので、フラットパネルディテクタの空間分解能が向上する効果もある。

[0021] 本発明の保護膜102で蛍光体の表面粗さを低減できると、特に柱状結晶の先端側の凸部において、柱状結晶101と保護膜102との界面で光の屈折角がより小さくなり、導波する光が緩やかに柱状結晶成長方向へ向きを変える成分が多くなる。これにより、光センサ402へ入射する光の拡散を防止できる。

[0022] 表面粗さの計測は、接触式の触針式表面粗さ測定器や、非接触式の共焦点レーザー顕微鏡などで行うことが可能であるが、柱状結晶のように柔らかく脆い表面の計測には、非破壊で光照射で計測可能な後者を用いることがより好ましい。

[0023] （保護膜の厚さ）

例えば、蛍光体の柱状結晶101の柱径が $10\mu\text{m}$ 、先端角が $89^\circ$ である場合、凸部の高さは $5.09\mu\text{m}$ であり、これは柱径の約0.5倍である。この値は、保護膜102が柱状結晶101の先端部分から側壁部分に至る範囲を覆う際の下限の目安となる。保護膜102が下限の目安よりも薄いと、柱状結晶101の先端部の被覆が不十分となり、柱状結晶101の防湿性が低下する可能性があり好ましくない。

[0024] また、蛍光体の柱状結晶101の柱径が $10\mu\text{m}$ 、先端角が $52^\circ$ である場合、凸部の高さは $10.3\mu\text{m}$ である。これは柱径と同程度であり、保護

膜102が柱状結晶101の先端部分から側壁部分に至る範囲を覆う際の上  
限の目安となる。保護膜102が上限の目安より厚く、柱状結晶101の隙  
間に充填されると、複数の柱状結晶101の間で発光が導波したり散乱され  
たりすることになり、空間分解能が低下して好ましくない。

[0025] 実際には、柱状結晶101の柱径は様々なサイズが混在しており、数 $\mu\text{m}$   
から数十 $\mu\text{m}$ の分布を有することから、上限は柱径の4倍以下が好ましい。  
以上のことから、保護膜102の厚さの値は、柱径の値の0.5倍以上かつ  
4倍以下であるのが好適である。

[0026] (保護膜の被覆範囲)

本発明の保護膜の、蛍光体の膜厚方向への被覆範囲について以下に説明す  
る。例えば蒸着法などの手段で基板上に柱状結晶を形成する場合、微細径の  
結晶核から成長する柱状結晶同士が徐々に淘汰と融合を経て柱状結晶群を形  
成するため、柱状結晶の柱径は膜厚が増えるに連れて増加する。一方、柱状  
結晶同士の柱間は、微細な結晶核同士では極めて小さいが、膜厚が増す毎に  
柱間の分離が進み、ある程度の膜厚からは凡そ一定の間隔で維持される。

[0027] 微細径の結晶核から成る蒸着初期の領域に本発明の保護層102を形成す  
ると、柱状結晶101同士の隙間に保護膜102が充填されて隙間が無くな  
ることになり、導波する光が散乱し、空間分解能が低下する。したがって、  
図1Cのように、保護膜102の被覆範囲は、柱状結晶101同士の分離が  
十分に進んで隙間が明瞭で、保護膜102で柱状結晶101の側壁を被覆し  
ても、柱状結晶101同士の隙間を維持できる領域であることが望ましい。  
好ましくは、柱状結晶の先端側の側壁に、蛍光体の厚さの50%以下を被覆  
する。

[0028] (保護膜の原料)

本発明で用いる保護膜102の原料は、例えば、パーヒドロポリシラザン  
をはじめとするケイ素、窒素、水素から成るポリシラザン系の無機ポリマー  
を含み、有機溶媒で濃度調整され、適宜、種々の触媒が添加された液体を用  
いることで形成可能である。選択する原料の種類によっては、加水分解反応



やシリカガラスへの転化反応時に適宜加熱を施しても良いが、より簡便には前記反応が室温で生じる原料を選択することが好ましい。

[0029] (保護膜の形成方法)

形成手段としては、スピコート、スプレーコート、ディップコート、フローコート、バーコートなど液体を用いた手法を適宜選択することで、例えば気相成長の手法と比べ、柱状結晶101への所望の厚さのコーティングを容易に得ることが可能となる。また、液体原料を用いることで、柱状結晶101の群の表面の、特に凹部へ原料を多く供給することが容易となるため、柱状結晶101の表面の凹凸による表面粗さを低減することが可能となる。

[0030] 例えばスピコート法を用いれば、塗布される原料溶液が回転による遠心力で柱状結晶101の先端部分に留まる時間が長くなることから、柱状結晶101の先端部への保護膜102の形成が容易となって好ましい。また、複数の柱状結晶101の間への保護膜102の形成を必要最低限に抑制することも可能である。

[0031] また、スプレーコート法を用いれば、大面積基板への原料溶液の塗布量を均一化できたり、ディップコート法を用いれば、一度に基板の両面へ原料溶液を厚く塗布したりすることが可能となる。

[0032] さらに、原料の塗布時や乾燥時に柱状結晶101の先端部を鉛直下向きに保持することで、複数の柱状結晶101の間への保護膜102の形成を抑制することも可能である。必要に応じて化学反応を促進するために、適宜、原料供給や塗布時、さらには保護膜102の形成後に昇温や加熱、柱状結晶101が潮解しない程度の加湿を行ってもよい。

[0033] さらに、柱状結晶に対し、平坦化処理を行ってもよい。平坦化処理の方法としては、平板やローラーで蛍光体の表面を一様に加圧する方法や、異常結晶成長部分を除去する方法を用いるのが好適であるが、蛍光体の表面粗さが低減できれば、手段を限定するものではない。

[0034] 本発明の保護膜を形成する前には、次工程の処理完了までの時間や保管期間の特性低下の低減措置として、蛍光体成膜後にケイ酸エチルなどの金属ア

ルコキシドなどで蛍光体の被覆処理を行ってもよい。

[0035] (蛍光体の原料)

蛍光体の母材は、例えばヨウ化セシウムや臭化セシウムなど、柱状結晶 101 の群が形成可能なハロゲン化アルカリ金属化合物から選択可能である。母材に十分な発光機能を付与するには、賦活材として、例えばヨウ化タリウムや臭化タリウムなどを母材に含んでも良い。本発明の蛍光体の作製は、例えば蒸着法などの一般的な真空成膜の手段で形成可能である。

[0036] (評価)

作製した蛍光体の柱状結晶 101 の柱径 301 の形状の評価は、走査型電子顕微鏡 (SEM) などで行うのが好適である。また、分解能特性の評価は、変調伝達関数 (MTF) を測定すれば定量的に比較することができる。また、検出量子効率 (DQE) の評価は、電荷結合素子 (CCD) や相補型金属酸化膜半導体 (CMOS) など、様々な受光素子やカメラなどの光検出器を用いて評価可能である。また、蒸着膜の化学組成は例えば蛍光 X 線分析や誘導結合プラズマ分析、結晶性は例えば X 線回折分析などで評価が可能である。

[0037] (放射線検出器、放射線撮影装置への利用)

本発明のシンチレータプレートを用いた放射線検出器としては、例えば図 4A のように、反射層付き基板 404 の上に蛍光体を形成し、接着層 401 を介して光を電荷へと変換する光センサ 402 と組み合わせる構成の間接型の放射線検出器がある。それ以外にも、例えば図 4B のように、光センサ付き基板 405 上へ蛍光体を形成し、接着層 401 を介して反射層 403 と組み合わせる構成の直接型の放射線検出器としても良い。

[0038] 上述の放射線検出器は、放射線に基づく画像を撮影する放射線撮影装置に適用されうる。放射線には、典型的には X 線が用いられるが、アルファ線やベータ線等が用いられてもよい。

[0039] 図 6 は、放射線撮影装置の使用態様の一例を示す。放射線源 610 が発生した放射線 611 は、患者 620 の胸部 621 を透過し、放射線撮影装置 6

30に入射する。装置630に入射した放射線611には患者620の体内の情報が含まれており、装置630は、放射線611に応じた電気的情報を取得する。この電気的情報は、デジタル信号に変換された後、例えばイメージプロセッサ640によって所定の信号処理が為される。

[0040] 医師等のユーザは、この電気的情報に応じた放射線画像を、例えばコントロールルームのディスプレイ650で観察することができる。ユーザは、放射線画像又はそのデータを、所定の通信手段660により遠隔地へ転送することができ、この放射線画像を、他の場所であるドクタールームのディスプレイ651で観察することもできる。また、ユーザは、この放射線画像又はそのデータを所定の記録媒体に記録することもでき、例えば、フィルムプロセッサ670によってフィルム671に記録することもできる。

[0041] 以下、本発明の比較例および実施例について説明する。

[0042] (比較例1)

本比較例は、真空蒸着装置を用いて、ヨウ化セシウムを母材、ヨウ化タリウムを賦活材とする柱状結晶構造の蛍光体を形成した後、ケイ酸エチルで保護膜を形成したものである。

[0043] まず、蒸着母体原料として、ヨウ化セシウムを充填した材料供給源、蒸着賦活剤原料としてヨウ化タリウムを充填した材料供給源、基板を真空蒸着装置内に配置した。基板はガラス基板上にアルミニウム反射層を厚さ100nm、二酸化ケイ素を厚さ50nm積層したものをを用いた。

[0044] 蒸着装置内を0.01Pa以下になるまで真空排気した後、各々の材料供給源に電流を徐々に流して加熱し、設定温度に達したところで、基板回転を行いつつ、基板と材料供給源の間に設けられたシャッターを開けることで成膜を開始した。なお、基板温度は80℃から160℃まで徐々に昇温した。成膜の様子を確認しつつ、所望の膜厚が形成されたところでシャッターを閉じて成膜を終了した。基板と材料供給源を室温まで冷却後、速やかに蒸着膜に気相成長法でケイ酸エチルを接触させ、保護膜で被覆した。

[0045] 蒸着膜を走査型電子顕微鏡で観察すると、図2のような柱状結晶群の形成

が確認できた。蒸着膜の成膜表面をCMOS光検出器にFOP (Fiber Optic Plate) を介して密着させて、基板側から国際規格の線質RQA5に準じたX線を照射して画像を取得した。また、放射線検出材料の分解能の指標である、空間周波数が $2\text{ Lp/mm}$ でのMTF (2) をタングステン製のナイフエッジを用いたエッジ法により求めた。

[0046]  $25^{\circ}\text{C}$ 湿度50%の環境下で保管し、経過日数毎にMTF測定を行った。5日経過後のMTF (2) の値を1とすると、図5のグラフの比較例1に示すような経時変化曲線が得られた。MTF (2) 相対値は、徐々に低下し、30日後では0.76となり、空間分解能の低下が見られた。

[0047] (比較例2)

本比較例は、真空蒸着装置を用いて、ヨウ化セシウムを母材、ヨウ化タリウムを賦活材とする柱状結晶構造の蛍光体を形成した後、ケイ酸エチルで保護膜を形成し、さらにその上にポリパラキシリレンを保護膜として形成したものである。

[0048] 反射膜付きの基板の上に蒸着膜、ケイ酸エチルで保護膜を形成するところまでは比較例1と同様に行い、基板取り出し後、ポリパラキシリレン成膜装置にセットした。真空排気後、原料のジパラキシリレンを熱活性化したラジカルパラキシリレンを成膜室へ導入し、表面に厚さ $15\ \mu\text{m}$ のポリパラキシリレンの保護膜を形成した。

[0049] 比較例1と同様にして、MTF (2) の経時変化を測定したところ、比較例1の5日後のMTF (2) の値を1とすると、図5のグラフの比較例2に示すような経時変化曲線が得られた。ポリパラキシリレンの保護膜が厚い為、5日後の本比較例のMTF (2) 相対値は0.79と低かった。しかし、その後30日後まで分解能の低下はほとんど見られず、防湿性を有することが分かった。

[0050] (実施例1)

本実施例1は、本発明におけるシンチレータプレートの製造方法の一例である。真空蒸着装置を用いて、ヨウ化セシウムを母材、ヨウ化タリウムを賦

活材とする柱状結晶101の集合体からなる蛍光体を形成した後、パーヒドロポリシラザンで保護膜102を形成する。

[0051] まず、準備工程として、反射膜付きの基板上に蛍光体の蒸着膜を形成する。蒸着膜の形成は比較例1と同様に行う。

[0052] 次に、保護膜の形成工程として、基板取り出し後、速やかにスピコートにセットした。ジブチルエーテル溶媒にパーヒドロポリシラザンが微量に含まれる溶液原料を用いてスピコート法で保護膜102を形成し、25℃湿度50%環境下にて24時間乾燥した。

[0053] 蒸着膜を走査型電子顕微鏡で観察した一例として、図7のように、柱状結晶101の集合体からなる蛍光体の表面が一体となった保護膜102で覆われている様子を確認できた。比較例1と同様にして、MTF(2)の経時変化を測定したところ、比較例1の5日後のMTF(2)の値を1とすると、図5のグラフの実施例1に示すような経時変化曲線が得られた。これにより、比較例1よりも高分解能かつ、30日後まで分解能の劣化はほとんど見られず、高い分解能と防湿性が両立できることが分かった。

[0054] (実施例2)

本実施例2は、本発明におけるシンチレータプレートの製造方法の一例である。真空蒸着装置を用いて、ヨウ化セシウムを母材、ヨウ化タリウムを賦活材とする柱状結晶101の集合体からなる蛍光体を形成し、ケイ酸エチルで保護膜を形成する。その後、異常結晶成長部分に平坦化処理を施した後、さらにパーヒドロポリシラザンで保護膜102を形成した。

[0055] まず、準備工程として、反射膜付きの基板上に蛍光体の蒸着膜を形成し、さらにケイ酸エチルで保護膜を形成するところまでは比較例1と同様である。

[0056] その後、平坦化工程として、蛍光体の異常結晶成長部分を平坦化するために、基板取り出し後、基板を厚さ2mmのガラス板の間に挟んで真空加圧装置にセットし、0.1MPaで加圧した。

[0057] 次に、保護膜の形成工程として、ジブチルエーテル溶媒にパーヒドロポリ

シラザンが微量に含まれる溶液原料を用いてスプレーコート法で保護層を形成し、50℃で3時間乾燥した。

[0058] 比較例1と同様にして、MTF(2)の経時変化を測定したところ、比較例1の5日後のMTF(2)の値を1とすると、図5のグラフの実施例2に示すような経時変化曲線が得られた。これにより、分解能を維持しつつ、30日後まで分解能の劣化はほとんど見られず、高い分解能と防湿性が両立できることが分かった。

[0059] 以上では幾つかの好適な例を示したが、本発明はこれらに限られるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲でその一部が変更されてもよい。また、本明細書に記載された個々の用語は、本発明を説明する目的で用いられたものに過ぎず、本発明は、その用語の厳密な意味に限定されるものでないことは言うまでもなく、その均等物をも含むうる。

[0060] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0061] 本願は、2021年11月24日提出の日本国特許出願特願2021-190617を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

## 請求の範囲

- [請求項1] 基板上に形成され照射された放射線に応じた光を発する所定の柱径を有する柱状結晶と、  
前記柱状結晶を覆うように設けられ前記柱状結晶を水蒸気から保護するための保護膜と、を有するシンチレータプレートであって、  
前記保護膜の算術平均粗さの値が前記所定の柱径の値以下であり、かつ、前記保護膜の厚さの値が前記所定の柱径の値の4倍以下であることを特徴とするシンチレータプレート。
- [請求項2] 前記保護膜は算術平均粗さの値が前記所定の柱径の値の10%以下であり、かつ、前記保護膜の厚さの値が前記所定の柱径の値の0.5倍以上かつ4倍以下であることを特徴とする請求項1に記載のシンチレータプレート。
- [請求項3] 前記保護膜は、前記柱状結晶の側壁を、前記柱状結晶の先端から前記柱状結晶の高さの50%以下の領域で被覆していることを特徴とする請求項1または2に記載のシンチレータプレート。
- [請求項4] 前記保護膜は、シリカからなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のシンチレータプレート。
- [請求項5] 前記柱状結晶は、ハロゲン化アルカリ金属化合物からなることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のシンチレータプレート。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載のシンチレータプレートと、  
前記シンチレータプレートからの光を電荷へと変換する光センサと、  
を有すること  
を特徴とする放射線検出器。
- [請求項7] 基板上に形成される柱状結晶の集合体からなる蛍光体を準備する準備工程と、  
保護膜の原料を塗布および乾燥して前記蛍光体を覆うように前記保護膜を形成する形成工程と、を行うシンチレータプレートの製造方法

であって、

前記形成工程の前に、平坦化处理により前記柱状結晶の表面粗さを低減する平坦化工程を行うことを特徴とする製造方法。

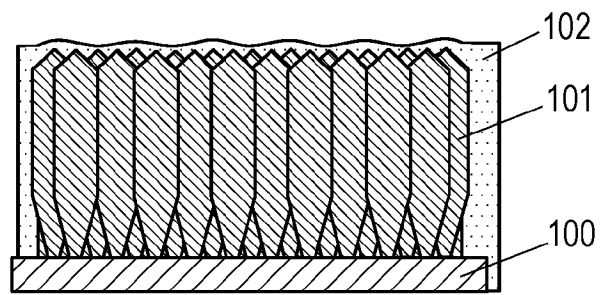
[請求項8] 前記形成工程は、スピンコート法により前記保護膜を形成することを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

[請求項9] 前記形成工程は、スプレーコート法により前記保護膜を形成することを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

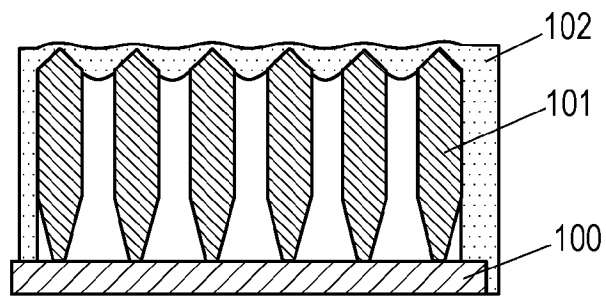
[請求項10] 前記形成工程は、前記保護膜の原料としてポリシラザンを含むことを特徴とする請求項7乃至9のいずれか一項に記載の製造方法。



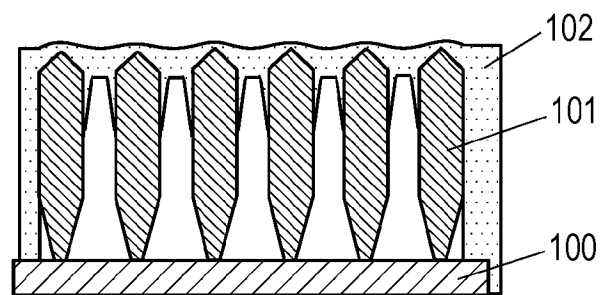
[図1A]



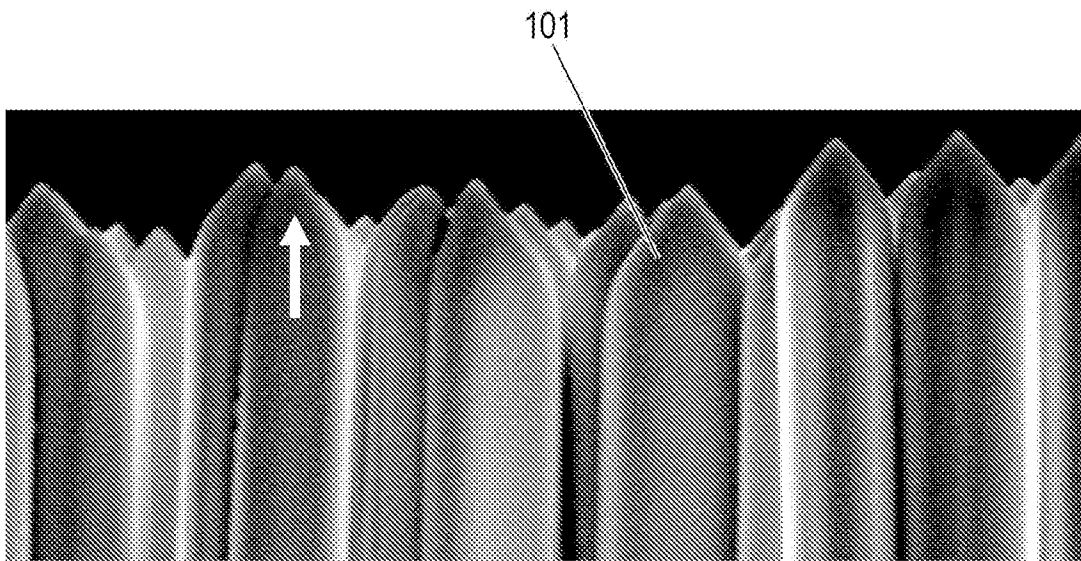
[図1B]



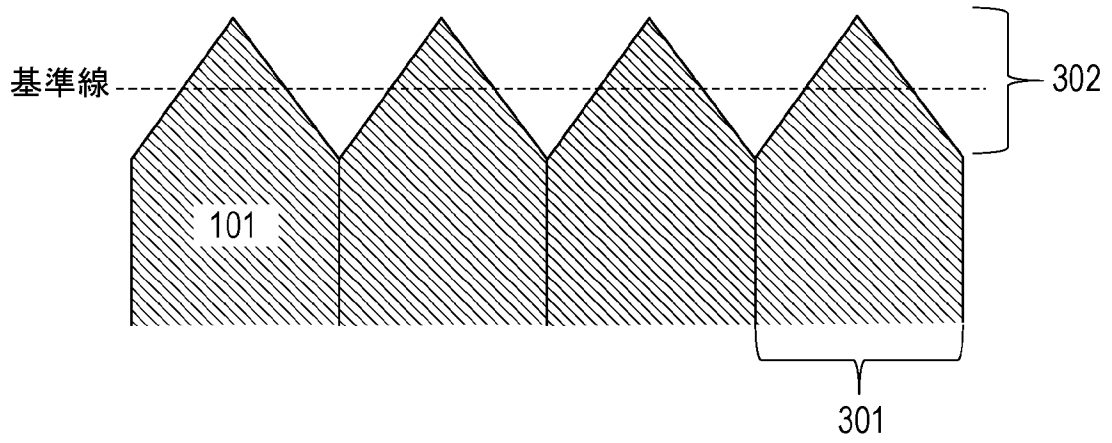
[図1C]



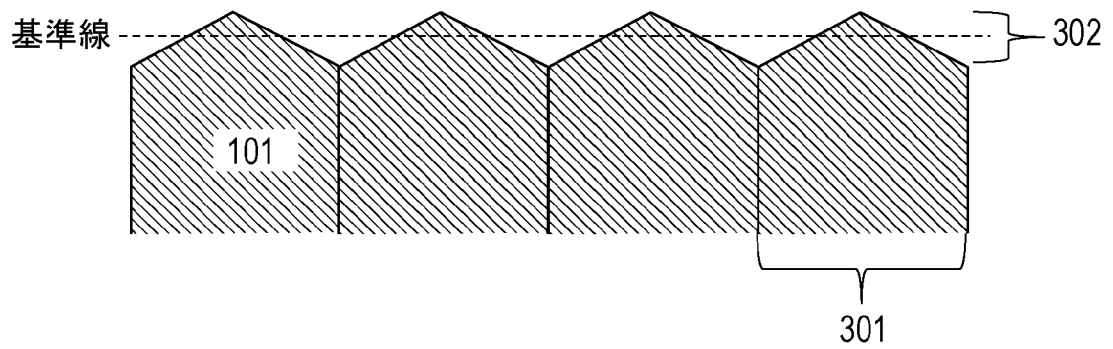
[図2]



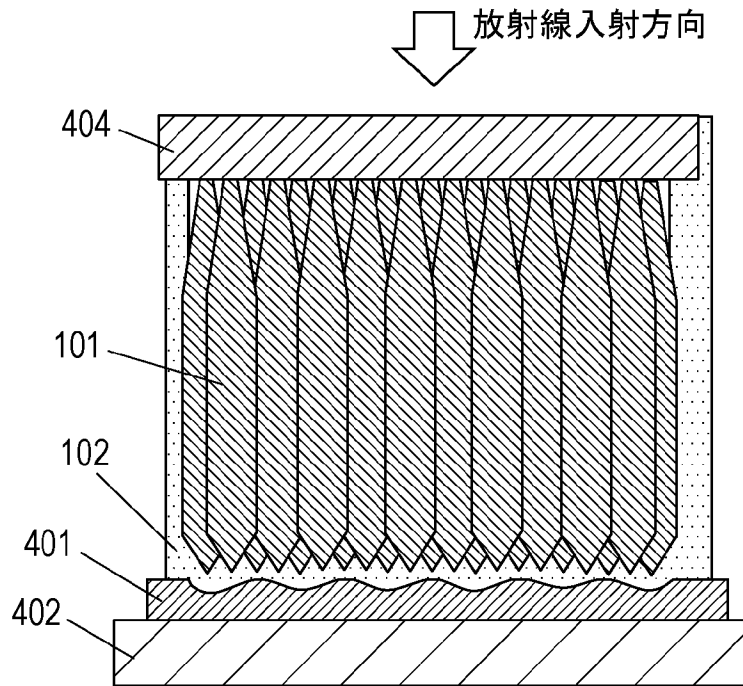
[図3A]



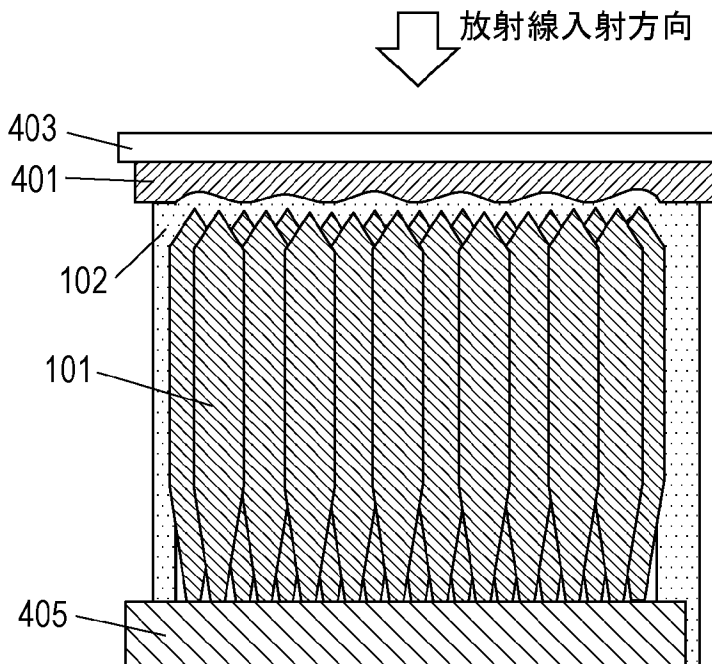
[図3B]



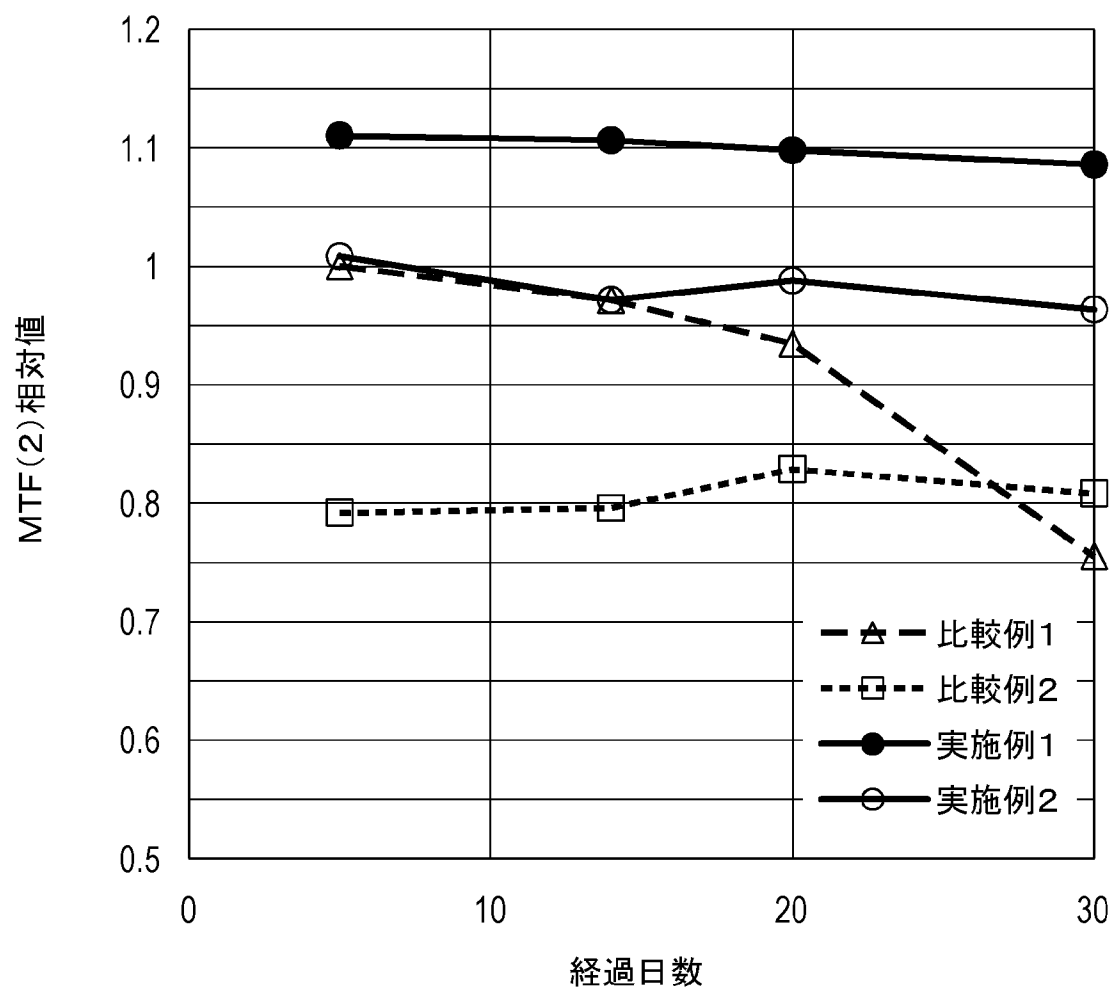
[図4A]



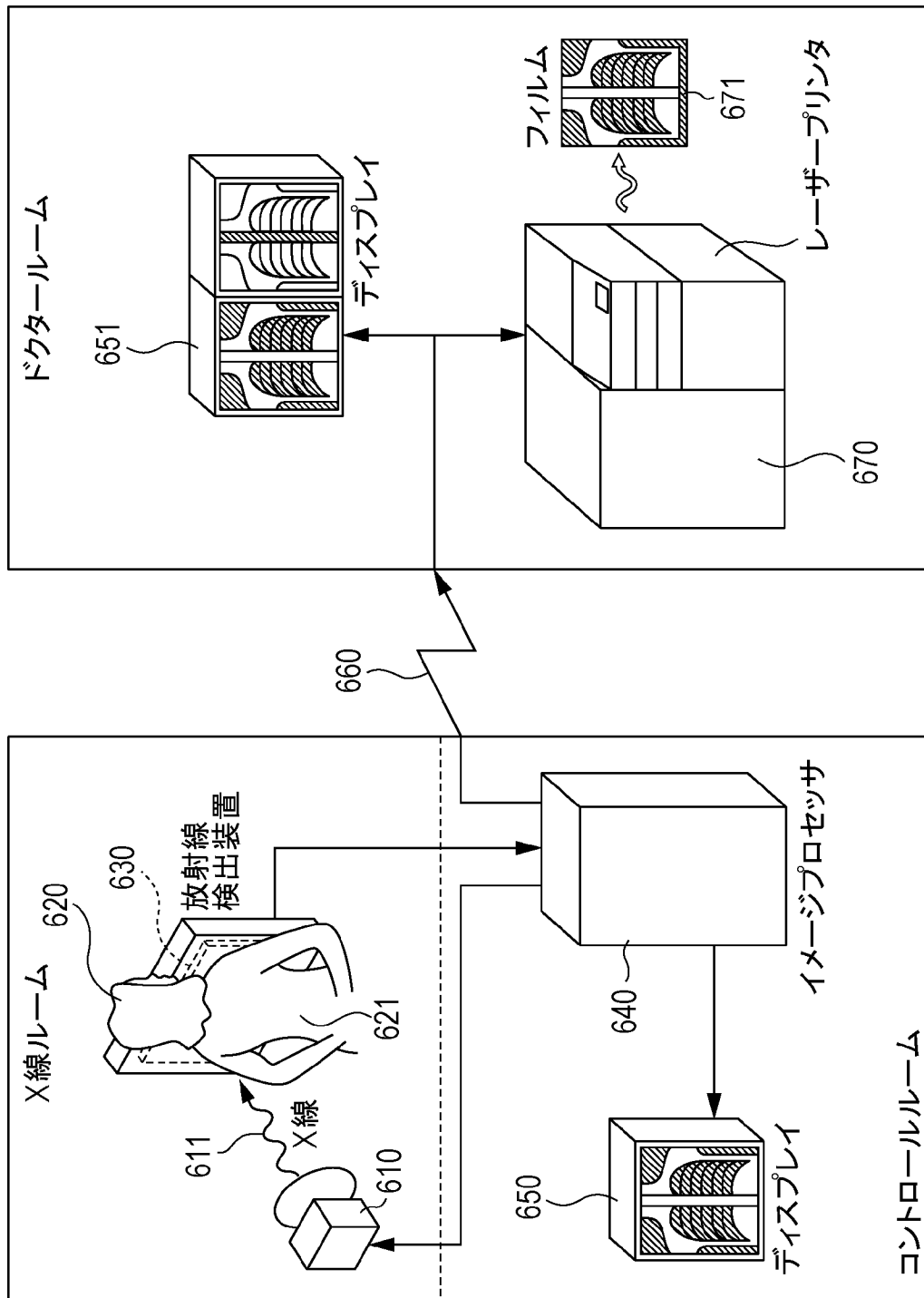
[図4B]



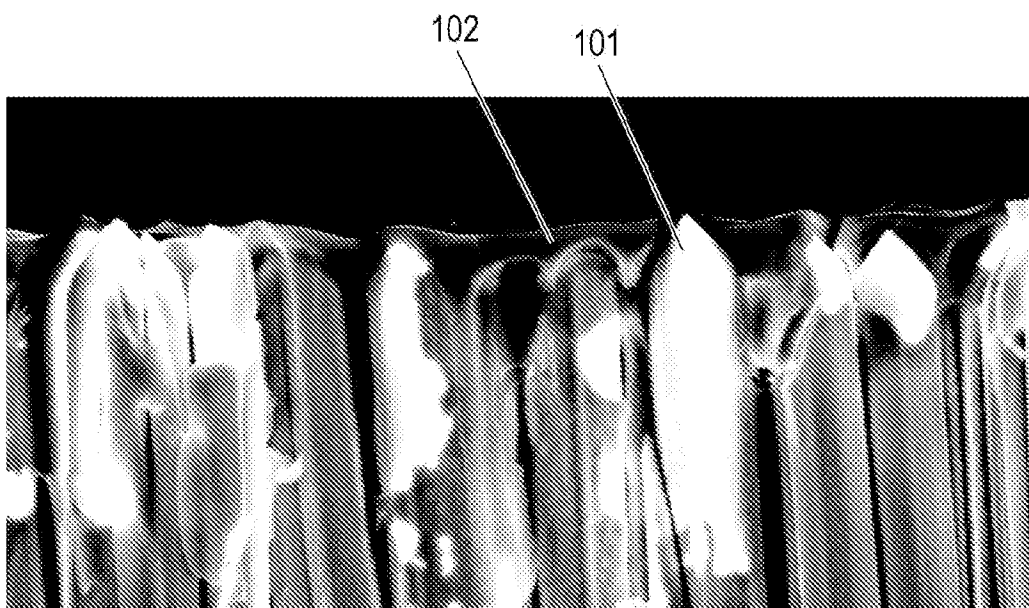
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/041932

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |   |  |
|--|---|--|
| <i>G01T 1/20</i> (2006.01)i; <i>G01T 1/202</i> (2006.01)i; <i>G21K 4/00</i> (2006.01)i<br>FI: G21K4/00 A; G01T1/20 L; G01T1/20 E; G01T1/20 G; G01T1/202  |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |   |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>G01T1/20; G01T1/202; G21K4/00   |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)   |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                          | Relevant to claim No.  |
| Y  | JP 2014-9991 A (FUJIFILM CORP) 20 January 2014 (2014-01-20)<br>paragraphs [0026], [0027], [0031], fig. 2-3  | 1-6  |
| Y  | JP 2017-36922 A (CANON KK) 16 February 2017 (2017-02-16)<br>paragraphs [0024]-[0029], fig. 1-3              | 1-6, 10  |
| X  |   | 7-9  |
| Y  | JP 2008-8741 A (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC INC) 17 January 2008<br>(2008-01-17)<br>paragraph [0021]   | 4  |
| Y  | JP 2009-34428 A (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC INC) 19 February 2009<br>(2009-02-19)<br>paragraph [0134] | 10   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>10 January 2023</b>  |   | Date of mailing of the international search report<br><b>24 January 2023</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>   |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                      |



**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2017-36922 A (CANON KK) 16 February 2017 (2017-02-16)

(Invention 1) Claims 1-6

Claims 1-6 have the special technical feature in that the “value of the arithmetic mean roughness of the protective film is no more than the predetermined column diameter value, and the thickness value of the protective film is no more than 4 times the predetermined column diameter value.”

(Invention 2) Claims 7-10

Claims 7-10 and claim 1 classified as invention 1 share the common technical feature of “reducing the roughness of the columnar crystal or the protective film.” However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of paragraphs [0026]-[0027] of document 1, and thus cannot be said to be a special technical feature. Furthermore, there are no other same or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claims 7-10 are not dependent on claim 1. Furthermore, claims 7-10 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 7-10 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 7-10 have the special technical feature in that “before the forming process, a planarization process for reducing the surface roughness of the columnar crystal by planarization is performed,” and are thus classified as invention 2.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/041932**

| Patent document cited in search report |            |   | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s)  | Publication date (day/month/year) |
|--|------------|---|-----------------------------------|--|-----------------------------------|
| JP                                     | 2014-9991  | A | 20 January 2014                   | US 2014/0001367 A1<br>paragraphs [0035], [0036],<br>[0040], fig. 2-3<br>TW 201400091 A |                                   |
| JP                                     | 2017-36922 | A | 16 February 2017                  | US 2017/0038482 A1<br>paragraphs [0032]-[0037], fig.<br>1-3<br>CN 106443756 A          |                                   |
| JP                                     | 2008-8741  | A | 17 January 2008                   | (Family: none)   |                                   |
| JP                                     | 2009-34428 | A | 19 February 2009                  | (Family: none)   |                                   |

|   |   |                          |
|---|---|--------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>G01T 1/20(2006.01)i; G01T 1/202(2006.01)i; G21K 4/00(2006.01)i<br>FI: G21K4/00 A; G01T1/20 L; G01T1/20 E; G01T1/20 G; G01T1/202  |   |                          |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>G01T1/20; G01T1/202; G21K4/00<br>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2023年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2023年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2023年  |   |                          |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）  |   |                          |
| C. 関連すると認められる文献   |   |                          |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求項の番号           |
| Y   | JP 2014-9991 A (富士フイルム株式会社) 20.01.2014 (2014-01-20)<br>[0026], [0027], [0031], 図2-3 | 1-6                      |
| Y   | JP 2017-36922 A (キヤノン株式会社) 16.02.2017 (2017-02-16)<br>[0024] - [0029], 図1-3         | 1-6, 10                  |
| X   |   | 7-9                      |
| Y   | JP 2008-8741 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 17.01.2008 (2008-01-17)<br>[0021]                  | 4                        |
| Y   | JP 2009-34428 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 19.02.2009 (2009-02-19)<br>[0134]                 | 10                       |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。   |   |                          |
| * 引用文献のカテゴリー<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの<br>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献<br>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |   |                          |
| 国際調査を完了した日  | 10.01.2023  | 国際調査報告の発送日<br>24.01.2023 |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号  | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>鳥居 祐樹 2G 4070<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3226               |                          |

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2017-36922 A（キヤノン株式会社）16.02.2017(2017-02-16)

（発明1）請求項1-6

請求項1-6は、「前記保護膜の算術平均粗さの値が前記所定の柱径の値以下であり、かつ、前記保護膜の厚さの値が前記所定の柱径の値の4倍以下である」という特別な技術的特徴を有しているため、発明1に区分する。

（発明2）請求項7-10

請求項7-10は、発明1に区分された請求項1と、「柱状結晶又は保護膜の粗さを低減する」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1の[0026]-[0027]段落の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項7-10は、請求項1の従属請求項ではない。また、請求項7-10は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項7-10は発明1に区分できない。

そして、請求項7-10は、「前記形成工程の前に、平坦化処理により前記柱状結晶の表面粗さを低減する平坦化工程を行う」という特別な技術的特徴を有しているため、発明2に区分する。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/041932

| 引用文献            | 公表日        | パテントファミリー文献  | 公表日 |
|-----------------|------------|--|-----|
| JP 2014-9991 A  | 20.01.2014 | US 2014/0001367 A1<br>[0035], [0036], [0040],<br>Figs. 2-3<br>TW 201400091 A |     |
| JP 2017-36922 A | 16.02.2017 | US 2017/0038482 A1<br>[0032]-[0037], Figs. 1-3<br>CN 106443756 A             |     |
| JP 2008-8741 A  | 17.01.2008 | (ファミリーなし)  |     |
| JP 2009-34428 A | 19.02.2009 | (ファミリーなし)  |     |