

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-340928

(P2004-340928A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G21K 4/00	G21K 4/00 M	2G083
C09K 11/00	G21K 4/00 N	2H013
C09K 11/61	C09K 11/00 B	4H001
GO1T 1/00	C09K 11/61 C P F	
GO3B 42/02	GO1T 1/00 B	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L 外国語出願 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-49163 (P2004-49163)	(71) 出願人	591023136
(22) 出願日	平成16年2月25日 (2004.2.25)		アグファ・ゲヴェルト・ナムロゼ・ベン
(31) 優先権主張番号	03100472.4		ノートチャップ
(32) 優先日	平成15年2月26日 (2003.2.26)		AGFA-GEVAERT NAAML
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ZE VENNOOTSCHAP
			ベルギー国モートゼール、セプテストラ
			ト 27
		(74) 代理人	100103816
			弁理士 風早 信昭
		(74) 代理人	100120927
			弁理士 浅野 典子
		(72) 発明者	ルディ・ヴァン・デン・ペルー
			ベルギー国モートゼール、セプテストラ
			ト 27 アグファ・ゲヴェルト・ナム
			ロゼ・ベンノートチャップ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貯蔵燐光体パネル、放射線像センサー及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】像品質の低下を避けるために耐湿性のX線記録システムに有用な燐光体スクリーンを提供する。

【解決手段】入射放射線を可視光に変換するために適応された刺激性燐光体が貯蔵燐光体パネル中の支持体の一つの表面上に形成され、そこでは燐光体、所望により前記支持体の表面はポリパラキシリレンフィルムでカバーされ、フィルム形成シラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物は燐光体側上のポリパラキシリレンフィルムの最外表面をカバーする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 放射線透明性支持体；
- 前記支持体上に形成された刺激性燐光体層；
- 前記刺激性燐光体層をカバーする第一透明有機フィルム；及び
- 前記第一透明有機フィルム上に形成された第二透明フィルム

を含む刺激性燐光体スクリーンにおいて、

前記第二透明フィルムがシラザン及びシロキサザンタイプのポリマー、それらの混合物及び前記シラザン又はシロキサザンタイプのポリマーと相溶性のフィルム形成ポリマーの混合物からなる群から選択されたポリマーを含有するポリマーフィルムであることを特徴とする刺激性燐光体スクリーン。

10

【請求項 2】

前記支持体と前記刺激性燐光体層の間に中間透明有機フィルムをさらに含む請求項 1 に記載の刺激性燐光体スクリーン。

【請求項 3】

前記有機フィルムがポリパラキシリレンフィルムである請求項 1 又は 2 に記載の刺激性燐光体スクリーン。

【請求項 4】

前記支持体がアルミニウム又は非晶質炭素 (a - C) 支持体である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の刺激性燐光体スクリーン。

20

【請求項 5】

前記貯蔵燐光体が結合剤のない針状の蒸着された CsBr : Eu 燐光体である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の刺激性燐光体スクリーン。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の刺激性燐光体スクリーン及び前記刺激性燐光体スクリーンに面するように配置された像形成装置を含む放射線像センサー。

【請求項 7】

前記像形成装置が CCD である請求項 6 に記載の放射線像センサー。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

発明の分野

本発明は医療用 X 線放射線写真に使用するために好適な貯蔵 (刺激性) 燐光体パネル、及びその製造方法に関する。

【0002】

発明の背景

貯蔵燐光体の良く知られた用途は X 線像の生成である。US - A 3859527 ではパネル中に含まれる光刺激性燐光体で X 線像を生成するための方法が開示される。パネルは入射パターンに従って変調された X 線ビームに露光され、その結果として燐光体は X 線放射線パターンに含まれるエネルギーを一時的に貯蔵する。露光後ある間隔で、可視又は赤外光のビームはパネルを走査し、貯蔵されたエネルギーの光としての放出を刺激する。その光は検出されて逐次電気信号に変換され、その信号は処理されて可視像を生成する。この目的のため、燐光体は入射 X 線エネルギーをできるだけ多く貯蔵すべきであり、走査ビームによって刺激されるまで貯蔵されたエネルギーをできるだけ少なく放出すべきである。従って、X 線露光後の即発をできるだけ低い範囲にすべきである。これは “ デジタル放射線写真 ” 又は “ コンピュータ放射線写真 ” と称される。

40

【0003】

上記 X 線記録システムでは X 線変換スクリーンは繰り返し使用されるので、燐光体含有層を機械的及び化学的損傷から保護するためにそれらに適当なトップコートを与えることが重要である。これはスクリーンがしばしば走査モジュールで輸送される光刺激性放射線

50

写真スクリーンにとって特に重要である。なぜなら走査モジュールでは貯蔵されたエネルギーの刺激が行われるが、カセット中に包装されないだけでなく保護包装なしでこのように使用され取り扱われるからである。

【0004】

燐光体スクリーンを使用するいかなる放射線写真システムによっても、従ってデジタル放射線写真システムによっても生成される像品質は燐光体スクリーンの構成に大きく依存する。一般に、X線の所定量の吸収において燐光体スクリーンが薄いほど、像品質は良好になるだろう。これは燐光体スクリーンの燐光体に対する結合剤の比率が低いほど、そのスクリーンで達成されうる像品質は良好になることを意味する。従って、最適なシャープネスは結合剤が全くないスクリーンが使用されるときに得られることができる。かかるスクリーンは例えば支持体上の燐光体材料の物理蒸着（それは熱蒸着、スパッタリング、電子線蒸着などであってもよい）によって製造されることができ、しかしながら、この製造方法は入手可能な全ての任意の燐光体で高品質スクリーンを製造するために使用されることができない。上述の製造方法は高い結晶対称性及び単純な化学組成を有する燐光体結晶が使用されるときに最良の結果に導く。

10

【0005】

貯蔵スクリーン又はパネルにおけるアルカリ金属ハロゲン化物燐光体の使用は貯蔵燐光体放射線の分野で良く知られており、これらの燐光体の高い結晶対称性は構造化されたスクリーン及び結合剤のないスクリーンを与えることができる。

【0006】

アルカリハロゲン化物燐光体を有する結合剤のないスクリーンが製造されるとき、かかるスクリーンを使用するときに得られうる像品質を向上するために燐光体結晶を幾つかの種類のパイル、針、タイルなどのように蒸着させることが有益であることが開示されている。例えばUS-A 4769549では結合剤のない燐光体スクリーンの像品質は燐光体層が細い柱で形成されたブロック構造を有するときに改良されることが開示されている。例えばUS-A 5055681ではパイル状構造でアルカリハロゲン化物燐光体を含む貯蔵燐光体スクリーンが開示されている。またEP-A 1113458では燐光体が間隙によって分離された細い針状結晶として存在する蒸着されたCsBr:Eu燐光体層を有する燐光体パネルが像品質を最適化するために開示されている。

20

【0007】

不幸にもかかる針状燐光体は極めて脆く、燐光体パネルは走査装置においてたった2, 3回のサイクル後で物理的損傷を受ける傾向がある。蒸着された燐光体層の上部に保護層を適用することによってスクリーン又はパネルを補強することが提案されている。かかる保護オーバーコートはEP-A 0392474に記載されている。ポリシロキサン構造を有するオリゴマー及びフッ素樹脂の極めて有用な保護被覆を有する増感スクリーンがEP-A 0579016に記載されている。またX線変換スクリーンにおいて保護トップ層を形成するための放射線硬化性被覆の使用が例えばEP-A 0209358、JP-A 86-176900及びUS-A 4893021に記載されている。例えば、保護層は光開始剤の助けでフリーラジカル重合によって重合されるモノマー及び/又はプレポリマーによって形成されるUV硬化樹脂組成物を含む。モノマー製品は使用したプレポリマーのための溶媒であることが好ましい。貯蔵燐光体層を例えば熱硬化性樹脂のようなポリマー材料で含浸することがEP-A 0288038に開示されている。

30

40

【0008】

EP-A 1316969では、支持体と蒸着された燐光体層と前記燐光体層の上部の保護層とを有する結合剤のない刺激性燐光体スクリーンにおいて、前記蒸着された燐光体が針状結晶であり、前記燐光体針状結晶が長さLとそれらの間の間隙を有し、前記保護層がLの最大0.10倍について前記間隙を満たすことを特徴とする結合剤のない刺激性燐光体スクリーンが開示されている。そうすることによってパネルの強度は増加される。同様にEP-A 1347460に記載されているようにポリマー化合物を加えて間隙を部分的に満たすことによってパネルの強度は増加される。例えばセラミック製品のための製

50

造システムのように他の技術分野から、ポリシラザンタイプのポリマーが有利に使用され、一方これらのポリマーが例えばUS - A 5 4 5 9 1 1 4に開示されたような多孔質セラミックを含浸し、それによってセラミック製品の機械的強度を増大することが知られている。

【0009】

像品質に関してUS - A 4 9 4 7 0 4 6では針状燐光体間の間隙が着色剤、染料及び/又は顔料で満たされ、前記像品質を増強しうることが開示されている。

【0010】

アルカリ金属ハロゲン化物燐光体の如き刺激性又は貯蔵燐光体材料は高い湿分感受性を有することが知られている：周囲空気の湿分の吸収は燐光体の特性、さらには解像度を劣化させる。それゆえ水に対して不透過性の耐湿性バリアーが湿分（及び物理的損傷）に対して燐光体を保護するために燐光体層の上側にあることが極めて望ましい。これは例えば弱い放射線活性ラベルに対する燐光体パネルの感度を抑制しないようにするためにプラズマ保護薄パリレンポリマー被覆を有する刺激性燐光体についてUS - A 5 4 6 6 9 4 7に開示されたようになされる。燐光体層側から入射する放射線が光に変換されて貯蔵燐光体の刺激後に検出されるように束ねられた複数の光ファイバーによって構成される光学部品として知られる光ファイバークラウド又はFOP又は像形成装置上に存在するかかる湿分感受性燐光体層を含む放射線検出装置では、燐光体粒子及び前記粒子が存在する層の保護が特に解像度の観点から極めて望まれる。

10

【0011】

発明の目的及び概要

本発明の目的は像品質の低下を避けるために耐湿性のX線記録システムに有用な刺激性燐光体スクリーンを提供することである。

20

【0012】

特に本発明の目的は像品質の低下を避けるために耐湿性である、同目的のために有用な結合剤のない刺激性燐光体スクリーンを提供することである。

【0013】

上述の目的は請求項1に規定された特別な特徴を有する刺激性燐光体スクリーンを提供することによって実現される。本発明の好ましい例についての特別な特徴は従属請求項に

30

【0014】

本発明の更なる利点及び具体例は以下の記載から明らかになるだろう。

【0015】

発明の詳細な記述

貯蔵燐光体パネルにおいて、特に放射線透明性支持体及び前記支持体上に形成された針状刺激性燐光体層を含む結合剤のない刺激性燐光体スクリーンにおいて、環境大気湿分に対する前記刺激性燐光体スクリーン又はパネルの適切な保護は、前記刺激性燐光体層を被覆する第一透明有機フィルム、及び前記第一透明有機フィルム上に形成された第二最外透明フィルムを与えることによって得られ、そこではシラザン又はシロキサザンタイプのポリマーフィルムの第二透明フィルムとしての存在が特に好適であることが見出された。本発明による好ましい例では前記第二透明フィルムはシラザン及びシロキサザンタイプのポリマー、それらの混合物及び前記シラザン又はシロキサザンタイプのポリマーと相溶性フィルム形成ポリマーの混合物からなる群から選択されたポリマーを含有するポリマーフィルムである。

40

【0016】

そのために有用なシロキサザンポリマータイプは極めて長い間知られている：例えばUS - A 3 2 7 1 3 6 1では規則的なシロキサザンポリマーの製造方法が記載され、一方GB - A 1 0 8 4 6 5 9ではオルガノシリコンポリマーにおける又はそれと関連した改良が記載される。ずっと最近のPCT出願WO 8 7 / 0 5 2 9 8はポリシラザン及び関

50

連組成物、方法及び用途を記載する。その発明はまた、ポリシロキサザン及びポリヒドريدシロキサンのセラミックプリカーサとしての使用に関する。それらの化合物の極端な環境条件下での硬度、強度、構造安定性は良く知られている。ポリシラザン分子量、構造組成及び粘弾特性の制御はポリマーの扱いやすさ（可溶性、溶解性又は展性）、セラミック降伏、及び特定のセラミック製品に対する選択性を決定するのにかなりの役割を果たす。特に、扱いやすさはポリマーが結合剤として、又は形、被覆、紡績繊維などを形成するためにどのくらい有用であるかに対して大きな役割を果たす。ポリマーがより多く架橋されるほど、その粘弾特性の制御は少なくなる。従って、高度に架橋された低分子量ポリマーは繊維を紡績するために特に有用ではない。なぜならば紡績されたプレセラミック繊維は引張強度がないことが多く、それゆえ、それ自身の重量を支持できないからである。対照的に、そこで与えられたような高分子量の、実質的に線状のポリマーが極めて重要である。かかるポリマーは技術のかなりの進歩を示す。なぜならばそれらは繊維紡績プロセスにおいて鎖のからみ合い相互作用を与え、従って紡績された繊維の引張強度全体を増大するからである。“シラザン”は一つ以上のシリコン-窒素結合を含む化合物であり、一方“ポリシラザン”はオリゴマー及びポリマーシラザン、即ち二以上のモノマーシラザン単位を含む化合物を含むことを意図される。“シロキサザン”は単位[O-Si-N]を含む化合物であり、“ポリシロキサザン”の用語はオリゴマー及びポリマーシロキサザン、即ち二以上のモノマーシロキサザン単位を含む化合物を含むことを意図される。セラミック材料は多数の用途に有用なものであるとして、例えば多くの異なる種類の支持体のための被覆として与えられる。シリコンニトライド及びシリコンオキシニトライドを、例えば前記熱分解法の変形によって支持体上に与えてもよい。

10

20

【0017】

高温の熱分解に耐えるように選択された支持体（例えば金属、ガラス、セラミック、繊維、グラファイト）は選択されたシラザン又はシロキサザンポリマー溶液に浸漬することによって、又はかかるポリマー溶液で塗布、スプレーなどすることによってプレセラミックポリマー材料で被覆される。ポリマー溶液はほとんどの用途に対して好ましくは0.1～100重量%、より好ましくは約5～10重量%の予め決められた濃度を有する。液体又は溶解されたポリマーは被覆前、シリコンニトライド又はシリコンカーバイドの如きセラミック粉末と混合され、所望により酸化アルミニウム、シリカ、酸化イットリウムなどの焼結助剤と混合されてもよい。架橋剤を同様に被覆混合物に含めてもよい。例えば[CH₃SiHO]_xの如きシロキサオリゴマー又はポリマーをアンモニア又はアミンと反応させてこれらの種に窒素部分を導入することができる。これらの反応はポリマー中にSi-O及びSi-N結合の均一な分布を有する窒素架橋されたポリマーの形成に導くかもしれない。そのように与えられたシロキサザンは窒素又はアルゴンの如き不活性ガス下で又はアンモニア又はガス状アミン化合物下で熱分解されてシリコンオキシニトライドを含有するセラミック混合物を生成してもよい。あるいは、オリゴマー又はポリマーでありうる窒素不含シロキサ出発材料はアンモニア又はガス状アミン雰囲気下で熱分解されてシリコンオキシニトライドを直接的に与える。この場合において、窒素は熱分解前よりむしろその間にシロキサ中に導入される。シロキサはセスキシロキサ、ポリヒドريدシロキサ、架橋ポリシロキサ又は水素、アミン、アルコキシ、スルファイド、アルケニル、アルキニルなどの潜在的な反応基を有するポリシロキサ（それは加熱中に架橋されるか又は硬化中に置換されうる）であってもよい。シリコンニトライドを含有する被覆を製造するためのそのPCT出願に記載された手順は通常の炉でなされることができる。

30

40

【0018】

さらに、その方法は熱安定性、耐摩耗性、耐浸蝕性、耐摩擦性、及び耐腐蝕性シリコンニトライドセラミック被覆に導く。シリコンニトライドは極めて堅い耐久性のある材料であるので、被覆方法の多くの適用が可能である。セラミック粉末と混合された、与えられたようなプレセラミックポリマーを使用して射出成形又は圧縮成形によって三次元物品を形成してもよい。プレセラミックポリマー/セラミック粉末系は圧縮成形によって三次元体を形成するために有利に使用される。

50

【0019】

別の適用では実質的に線状の高分子ポリシラザンが特にプレセラミック繊維紡績のために使用されることができる。浸透及び含浸法は例えばUS - A 4177230及びW. S. Coblenzら、“Emergent Process Methods for High - Technology Ceramics”、Davidら編(1984年Plenum発行)に述べられているようにさらなる可能性である。二つの一般的な方法が典型的に使用される。一つは多孔質セラミック体が真空下で液体又は溶解されたプレセラミックポリマーと接触される高真空技術である。高真空浸透の後、物品はより高い密度を達成するために熱分解される。第二の方法は高圧浸透である。加えて、多孔質セラミック体中に高い易動度を有する低分子量オリゴシラザン溶液をセラミック体及び遷移金属触媒でインキュベートした後、オリゴマー反応体の硬化を行う。その場での鎖延長又は架橋はオリゴマー出発材料の揮発性及び易動度を減少するだろう。

10

【0020】

US - A 5459114に述べられているように、例えば前記含浸、硬化及び燃焼法の前又は後に化学蒸着(CVD)被覆を行うことによって無機ポリシラザン、無機ポリシロキサザン、ポリオルガノ(ヒドロ)シラザン、変性ポリシラザン又はポリメタロシラザンのような、そこで作られたポリシラザンは繊維の離層を最小にする。

【0021】

主な繰り返し単位として $[(SiH_2)_nNH]$ 及び $[(SiH_2)_mO]$ を含む新規なポリシロキサザンはUS - A 4869858に与えられており、そこでは連続シリコンオキシニトライド繊維を製造するための簡単な方法を提供することが目的である。ポリシロキサザンはジハロシラン又はそのアダクトをルイス塩基と、アンモニア及び水蒸気又は酸素と反応することによって製造される。ポリシロキサザンから、新規なシリコンオキシニトライド形状を製造することができ、シリコンオキシニトライド形状はシリコン、ニトライド(5mol%以上)及び酸素(5mol%以上)から本質的に構成される。

20

【0022】

より最近ではUS - A 6210786において、調整された物理的特性を有する繊維補強セラミックマトリックス複合(FRCMC)構造がそのセラミック形態のポリマー誘導セラミック樹脂を与えられ、またセラミック樹脂中に含まれる十分な量の繊維を与えられて、構造によって示される所望の度合いの延性を生成しており、示された延性の度合いは繊維の体積百分率とともに変化し、前記繊維は複合体とは異なる界面被覆をその上に有し、繊維と複合体の間の繊維上にある。

30

【0023】

さらにより最近のUS - A 6368663に開示されているように、形状付与された布の表面上に形成された密集したマトリックス、及びマトリックスの間隙に形成された微細なクラックを有するマトリックスを含むセラミックベースの複合部材が提供される。その構造では、微細なクラックを有するマトリックスによってセラミック繊維の結合力は弱いので、一種の柔らかい構造が形成され、ヤング率が低下され、熱応力が低下され、耐熱衝撃性が増強される。さらに、その発明によれば、セラミックベースの複合部材の製造方法が提供され、そこではCVI(薬品蒸気浸透)処理が行われて形状付与された布の表面上にSiCマトリックスを形成した後、熱分解を行う前に塩基として有機シリコンポリマーで密集したマトリックスの間隙に浸透するためにPIP(ポリマー注入及び熱分解)処理が行われる。その発明の方法はCVI及びPIP処理を組み合わせることによって構成される方法(以下、ハイブリッド処理と称される)であり、密集したマトリックスはCVI処理によってセラミック繊維のまわりに形成され、間隙はPIP処理によってマトリックスで浸透/充填される。さらに、ハイブリッド処理によって形成されたマトリックスはハイブリッドマトリックスと称される。PIP(ポリマー注入及び熱分解)処理はCVI処理と比較すると速いマトリックス形成速度を有し、短時間で繰り返し行うことができる。それゆえ、PIP処理を繰り返すことによって、CVI処理後の間隙は十分に満たされ、気密性を増強することができる。

40

50

【0024】

US - A 6376431には、低濃度で複合体の内及び外表面の両方の上に本質的に均一に分布される結晶シリコンカーバイドを含む炭素/炭素複合体、並びにかかる複合体の製造方法及び複合体の用途の提供が記載されており、そこでは炭素/炭素複合体全体を通して均一に分布された少量の結晶シリコンカーバイドが摩耗の低下を生じ、摩擦係数が全く変化しないか又はわずかに増加することが発見されている。

【0025】

燐光体層は一般に結合剤及びそこに分散された刺激性燐光体を含む。しかしながら、結合剤のない刺激性燐光体の凝集物を含む燐光体層も知られている。結合剤を全く含有しない燐光体層は蒸着工程又は燃焼プロセスによって形成されることができ、さらに、ポリマー材料で含浸された刺激性燐光体の凝集物を含む燐光体層が知られている。上の燐光体層のいずれかを有する放射線像貯蔵パネルを放射線像記録及び再生法のために使用することができる。

【0026】

燐光体層は適当な有機溶媒に燐光体粒子及び結合剤ポリマーを含有する分散液を被覆することによって形成されることができ、被覆分散液には、結合剤ポリマー及び刺激性燐光体粒子は一般に1:1~1:100(結合剤:燐光体(重量表示))、好ましくは1:8~1:50(重量表示)の範囲の比で含有される。結合剤ポリマーとして、様々な種類の樹脂が知られ、本発明のために使用可能である。分散液は燐光体層を直接形成するために永久支持体上に被覆されてもよい。そうでなければ、それは仮支持体上に被覆されて、燐光体層のためのシートを形成し、次いで形成されたシートは仮支持体から剥離され、永久支持体上に積み重ねられる。その場合において、燐光体層のためのシートは公知の方法で加熱下に圧縮されてもよい。支持体の厚さ及び材料も知られており、それらは任意に決定されることができ、下塗り層及び光反射層の如き補助層は支持体上に与えられてもよい。燐光体層の厚さは20 μ m~1mm、好ましくは50~500 μ mの範囲である。連続多層シート(被覆された、例えばフッ素樹脂層、透明樹脂フィルム、接着剤層、及び保護層を含む)から保護フィルムを剥離し、多層シートを燐光体シート上に粘着する工程を含む手順は連続多層シートがロールに巻かれるシステムにおいて実施されることができ、連続シートがロールから巻き出された直後、保護フィルムはセパレータロールによって剥離され、次いで連続シートはむき出された表面が燐光体層の表面と接触するように燐光体シート上に重なるようになる。続いて、連続多層シート及び燐光体シートは両シートが互いに固定されるようにラミネートロールを通して一緒に圧縮される。保護フィルムが被覆された層上に与えられる場合には、フィルムは上記ラミネート工程後に剥離される。燐光体シートの燐光体層上に接着剤層、透明樹脂フィルム層及び被覆樹脂層をこの順序で含む上記連続多層シート製造法では、多層シートは予め決められたサイズの片に切断され、所望の放射線像貯蔵パネルを与える。

【0027】

“蒸着された燐光体”による結合剤のない燐光体層及び前記層の製造では、それはこの明細書を通して、熱蒸着、化学蒸着、電子線蒸着、無線周波数蒸着及びパルス化レーザー蒸着からなる群から選択されたいずれかの方法によって支持体上に蒸着される燐光体を意味する。この蒸着はEP - A 1113458に記載されているような条件下で実施されることが好ましい。蒸着された燐光体層が例えばEP - A 1113458に開示されているように間隙によって分離された燐光体針状結晶を含有するとき、燐光体層は上述のように環境湿分に対して極めて敏感である。

【0028】

本発明によれば、第一透明有機シラザン又はシロキサザンタイプのポリマーフィルム及び前記第一透明有機シラザン又はシロキサザンタイプのポリマーフィルム上に形成された第二透明フィルムを上被覆された刺激性燐光体スクリーンが環境に存在する湿分に対してスクリーン又はパネルの優れた効果的な保護を与えることが今や見出された。ポリマーフィルムとしての前記第二透明フィルムはシラザン及びシロキサザンタイプのポリマー、

10

20

30

40

50

それらの混合物及び前記シラザン又はシロキサザンタイプのポリマーと相溶性のフィルム形成ポリマーの混合物からなる群から選択されたポリマーを含有する。

【0029】

選択されたシラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物はいかなる好適な溶媒にも溶解されることができ、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、メトキシプロパノール及び*n*-ブタノールの如きアルコール；塩化メチレン及び塩化エチレンの如き塩素化炭化水素；アセトン、ブタノン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン及びメチルイソブチルケトンの如きケトン；メチルアセテート、エチルアセテート及びブチルアセテートの如き脂肪酸とアルコールのエステル；ジオキサソ、エチレングリコールモノエチルエーテルの如きエーテル；メチルグリコール；トルエンの如き芳香族炭化水素及び上述の溶媒の混合物に溶解されることができる。

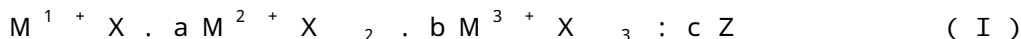
10

【0030】

本発明による結合剤のない貯蔵燐光体スクリーンにおける貯蔵燐光体は公知のいかなる貯蔵燐光体であってもよい。好ましくはかかる結合剤のない貯蔵燐光体スクリーンにおける貯蔵燐光体はアルカリ金属燐光体である。

【0031】

好適な燐光体は例えば式 I による燐光体である：



式中、 M^{1+} は Li, Na, K, Cs 及び Rb からなる群から選択された少なくとも一つの要素であり、 M^{2+} は Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Pb 及び Ni からなる群から選択された少なくとも一つの要素であり、 M^{3+} は Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Bi, In 及び Ga からなる群から選択された少なくとも一つの要素であり、Z は Ga^{1+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} 及び As^{3+} からなる群から選択された少なくとも一つの要素であり、X, X₂ 及び X₃ は同じであっても異なってもよく、各々は F, Br, Cl, I からなる群から選択されたハロゲン原子を表し、0 ≤ a ≤ 1、0 ≤ b ≤ 1 及び 0 < c ≤ 0.2 である。

20

【0032】

かかる燐光体は例えば US - A 5 736 069 に開示されている。

【0033】

本発明の結合剤のない燐光体スクリーンに使用するために極めて好ましい貯蔵燐光体は CsX : Eu 刺激性燐光体であり、X は Br 及び Cl 又はその組合せからなる群から選択されたハロゲン化物を表し、その燐光体は下記工程を含む方法によって製造される：

30

- EuX₂, EuX₃ 及び EuOX (但し、X は F, Cl, Br 及び I からなる群から選択された一つの要素である) からなる群から選択されたユーロピウム化合物の 10⁻³ ~ 5 mol % と前記 CsX を混合する；
- 前記混合物を 450 以上の温度で燃焼する；
- 前記混合物を冷却する；そして
- CsX : Eu 燐光体を回収する。

【0034】

刺激性燐光体スクリーン又はパネルにおける本発明による最も好ましい例では前記燐光体は針状の蒸着された CsBr : Eu 燐光体である。燐光体スクリーンが蒸着された CsBr : Eu 針状結晶燐光体を含むとき、親水性の湿分誘引置換基を担持しないポリマーを使用することが好ましい。蒸着された CsBr : Eu 針状結晶燐光体を有する燐光体スクリーン上の最外フィルムとして使用するための選択されたシラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物は水不含有 (water free) で容易に保持されることができる溶媒に溶解されることが好ましい。水不含有は 1 % wt / wt 未満の水しか有さない溶媒として理解される。

40

【0035】

燐光体層の上部に保護層を適用する前に本発明の蒸着された燐光体スクリーンにおける

50

針状燐光体間の間隙にシラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物をさらにもたらすことは除外されない。被覆溶液が燐光体針状結晶間の間隙中に浸透するような粘度を有する溶液がその場合に適用されてもよい。間隙を満たすとき、長さLを有する燐光体針状結晶で前記保護層がLの最大0.10倍又は10%について前記間隙を満たすように被覆溶液の粘度が適応されることが好ましい。間隙がより深く満たされるとき、燐光体の回復の容易性が問題である。長さLを有する燐光体針状結晶で前記保護層がLの最大0.10倍について前記間隙を満たすように保護層の粘度を調整することによって、燐光体層の強度と燐光体の回復の容易性との間の最も許容しうる妥協が達成しうるということが今や見出された。

【0036】

針状燐光体を有する本発明の刺激性燐光体パネルを使用するときコンピュータ放射線写真で得られうる像品質は極めて高いが、像品質は燐光体針状結晶間の間隙が刺激波長の光を吸収する着色剤（染料及び/又は顔料）をさらに含有するときさらに増強されることが見出された。さらなる改良は間隙が刺激時に刺激性燐光体によって放出される光を反射する着色剤とともに刺激放射線を吸収する着色剤を含有するとき実現された。アルカリ金属燐光体が本発明によるパネルに使用されるとき、刺激光は赤又は赤外光であり、そのとき着色剤は青着色剤であることが好ましい。着色剤として、有機着色剤又は無機着色剤のいずれかを使用することができる。例えば、本発明の放射線像貯蔵パネルに使用するために好適な青から緑までの範囲の実体色を有する有機着色剤としては、ZAPON FAST BLUE 3G（製造会社Hoechst AG.）、ESTROL BRILL BLUE N-3RL（製造会社Sumitomo Kagaku Co., Ltd.）、SUMIACRYL BLUE F-GSL（製造会社Sumitomo Kagaku Co., Ltd.）、D & C BLUE No. 1（製造会社National Aniline Co., Ltd.）、SPIRIT BLUE（製造会社Hodogaya Kagaku Co., Ltd.）、OIL BLUE No. 603（製造会社Orient Co., Ltd.）、KITON BLUE A（製造会社Ciba Geigy AG.）、AIZEN CATHILON BLUE GLH（製造会社Hodogaya Kagaku Co., Ltd.）、LAKE BLUE A.F.H.（製造会社Kyowa Sangyo Co., Ltd.）、RODALIN BLUE 6GX（製造会社Kyowa Sangyo Co., Ltd.）、PRIMOCYANINE 6GX（製造会社Inahata Sangyo Co., Ltd.）、BRILLACID GREEN 6BH（製造会社Hodogaya Kagaku Co., Ltd.）、CYANINE BLUE BNRS（製造会社Toyo Ink Co., Ltd.）、LIONOL BLUE SL（製造会社Toyo Ink Co., Ltd.）などが挙げられる。例えば、本発明の放射線像貯蔵パネルに有利に使用される青から緑までの範囲の実体色を有する無機着色剤としては、ウルトラマリーンブルー、コバルトブルー、セルリアンブルーなどが挙げられる。他の有用な着色剤は商標名HELIOGEN BLUEの下でドイツのBASF AGによって販売される青着色剤及び商標名MACROLEX BLUEの下でドイツのBayer AGによって販売されるものである。

【0037】

放出された光を反射することを意図される、本発明のパネルの間隙に含まれる着色剤は白色顔料であることが好ましい。極めて好適な白色顔料は例えばTiO₂、ZnS、Al₂O₃、MgO、BaSO₄などであるが、それらに限定されない。アナターゼ結晶形態のTiO₂が本発明のパネルに使用するために好ましい白色顔料である。

【0038】

着色剤は上述のようなシラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物を間隙中に加える前に又は前記シラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物とともに間隙中にもたらしされることができる。着色剤がポリマー化合物の前に間隙中にもたらしされるとき、その化合物は幅が好ましくは1~30 μmである微細な間隙中に導入されることができる。

10

20

30

40

50

数百ナノメートルの直径を有する微細粒子の物質は前処理なしで物理的に導入されてもよい。その物質が低い融点を有する場合には、それは加熱されて導入されてもよい。その物質は好適な粘度を有する液体中に溶解又は分散されるときに間隙中に浸透されてもよく、加熱による蒸発又は改変によって付着されてもよい。その物質は気相蒸着法によって間隙中に導入されてもよい。後者の場合には好適な顔料は感熱染料昇華転写に使用されるような染料であることができる。感熱染料昇華転写に使用するための典型的かつ特定の例は例えばEP-A-209990、EP-A-209991、EP-A-216483、EP-A-218397、EP-A-227095、EP-A-227096、EP-A-229374、EP-A-235939、EP-A-247737、EP-A-257577、EP-A-257580、EP-A-258856、EP-A-400706、EP-A-279330、EP-A-279467、EP-A-285665、US-A-4743582、US-A-4753922、US-A-4753923、US-A-4757046、US-A-4769360、US-A-4771035、US-A-5026677、JP-A-84/78894、JP-A-84/78895、JP-A-84/78896、JP-A-84/227490、JP-A-84/227948、JP-A-85/27594、JP-A-85/30391、JP-A-85/229787、JP-A-85/229789、JP-A-85/229790、JP-A-85/229791、JP-A-85/229792、JP-A-85/229793、JP-A-85/229795、JP-A-86/41596、JP-A-86/268493、JP-A-86/268494、JP-A-86/268495及びJP-A-86/284489に記載されている。着色剤が燐光体針状結晶間の間隙中に気相蒸着によって導入されないとき、着色剤は本発明の燐光体パネルの間隙における適用のためにいかなる好適な溶媒にも溶解又は分散されることができる。以下、“着色剤の溶液”という用語は溶液及び分散液の両方を含めて使用される。好適な溶媒の例は例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール及びn-ブタノールの如きアルコール；塩化メチレン及び塩化エチレンの如き塩素化炭化水素；アセトン、ブタノン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンの如きケトン；メチルアセテート、エチルアセテート及びブチルアセテートの如き低級脂肪酸と低級アルコールのエステル；ジオキサソ、エチレングリコールモノエチルエーテルの如きエーテル；メチルグリコール及び上述の溶媒の混合物である。燐光体スクリーンが好ましい蒸着されたCsBr:Eu針状燐光体を含むとき、前述したように水不含有に容易に保持されることができる溶媒を使用することが好ましい。ここで“水不含有”とは1%wt/wt未満しか水を有さない溶媒として理解される。それゆえメチルアセテート、エチルアセテート及びブチルアセテートの如き低級脂肪酸と低級アルコールのエステル及びトルエンは好ましい溶媒である。

【0039】

着色剤が溶液に分散されるとき、着色剤の平均粒子サイズが間隙の幅に適應されることが好ましい。例えばUS-A 4947046から燐光体針状結晶間の間隙が0.01~30µmであることが知られている。

【0040】

本発明の好ましい例では、間隙を満たすためのポリマー溶液は一種以上の着色剤をさらに含有し、かくして一つの工程においてスクリーンの弾性と像品質の両方がポリマーと少なくとも一種の着色剤を同時に間隙中に加えることによって向上される。

【0041】

本発明による刺激性燐光体スクリーンは放射線透明性支持体；前記支持体上に形成された（好ましくは針状の）刺激性燐光体層；前記刺激性燐光体層をカバーする第一透明有機フィルム；及び前記第一透明有機フィルム上に形成された第二透明フィルムを含み、前記第二透明フィルムがシラザン及びシロキサザンタイプのポリマー、それらの混合物及び前記シラザン又はシロキサザンタイプのポリマーと相溶性のフィルム形成ポリマーの混合物からなる群から選択されたポリマーを含有するポリマーフィルムであることを特徴とする。

【0042】

別の例では本発明による前記刺激性燐光体スクリーンは前記支持体と前記刺激性燐光体層の間に中間透明有機フィルムをさらに含む。

【0043】

本発明による好ましい例では前記有機フィルムは第一有機フィルムとして単独で存在するかどうかにかかわらず、刺激性燐光体スクリーンの層配置においてその第一有機フィルムとともに中間層として存在するかどうかにかかわらず、“パリレン”フィルム、即ち、ポリパラキシリレンフィルムである。

【0044】

有機“パリレン”フィルムとして使用するために好ましいポリマーはポリ(p-キシリレン)、ポリ(p-2-クロロキシリレン)、ポリ(p-2,6-ジクロロキシリレン)及びフルオロ置換ポリ(p-キシリレン)である。本発明の保護層に使用するために最も好ましいポリマーは蒸着された、好ましくは化学蒸着されたポリ-p-キシリレンフィルムである。ポリ-p-キシリレンは10~10000の範囲の繰り返し単位を有し、各繰り返し単位は置換された又は置換されていない芳香族核基を有する。各置換基(もし存在するならば)は同じであっても異なってもよく、芳香族核上で通常置換されることができ、いかなる不活性有機又は無機基であることができる。かかる置換基の例はアルキル、アリール、アルケニル、アミノ、シアノ、カルボキシル、アルコキシ、ヒドロキシルアルキル、カルバルコキシ及び同種の基並びにヒドロキシル、ニトロ、ハロゲン及び他の同種の基の如き無機イオン(それらは通常芳香族核上で置換可能である)である。特に好ましい置換基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルの如き低級アルキル基の如き単純な炭化水素基及び特に塩素、臭素、沃素及びフッ素のようなハロゲン基並びにシアノ基及び水素である。

【0045】

塩基性薬剤として商標“PARYLENE”の下でUnion Carbide Co.によって販売される商業的に入手可能なジ-p-キシリレン組成物が好ましい。燐光体スクリーン又はパネルをカバーする耐湿性保護層のための好ましい組成物は置換されていない“PARYLENE N”、モノクロロ置換された“PARYLENE C”、ジクロロ置換された“PARYLENE D”及び“PARYLENE HT”(完全にフッ素置換されたタイプのPARYLENE N。他の“パリレン”とは反対に400の温度までの耐熱性及び紫外線抵抗性を有し、耐湿性は“PARYLENE C”の耐湿性と同じものをもたらす: “High Performance Coating for Electronics Resist Hydrocarbons and High Temperature”(Guy Hall著、Specialty Coating Systems, Indianapolis, www.scsccookson.comによって入手可能)についての記述参照)である。技術報告はSpecialty Coating Systems, Cookson Companyによって例えば“Solvent Resistance of the parylenes”についてのものであり、そこではパリレンN, C及びDについての幅広い種類の有機溶媒の効果が調査されている。

【0046】

前述のような有機ポリマーフィルムの製造に使用するために最も好ましいポリマーはポリ(p-2-クロロキシリレン)、即ちPARYLENE Cフィルム、ポリ(p-2,6-ジクロロキシリレン)、即ちPARYLENE Dフィルム及び“PARYLENE HT”(完全にフッ素置換されたタイプのPARYLENE N)である。

【0047】

パリレンは様々な源から入手可能であり、一般に印刷回路板、センサー、及び他の電気及び電子装置を保護するために使用される。パリレンが燐光体層をカバーする層として、又はさらに放射線透明性支持体と燐光体層の間の中間層として適用される特定の手法は本発明の部分を全く形成しないが、化学蒸着(CVD)によってパリレン層を適用すること

10

20

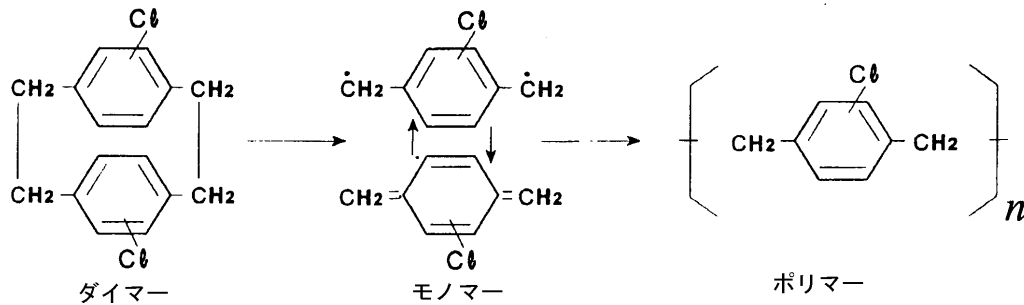
30

40

50

が好ましい。そうするための方法はEP-A 1286364に開示されている。蒸着の方法は基本的には下記のように行う：

【化1】



10

【0048】

好適なダイマー - 例えばPARYLENE Nの蒸着のためのシクロ - ジ (p - キシレン)、PARYLENE Cの蒸着のためのシクロ - ジ (p - 2 - クロロキシレン) 又はPARYLENE Dの蒸着のためのシクロ - ジ (p - 2, 6 - ジクロロキシレン) - は加熱され、二つのラジカルに分解する。これらのラジカルは燐光体層上に蒸着され、そこでそれらは重合してポリマー層を形成する。パリレン層 (PARYLENE N, C又はDのいずれか) の化学蒸着は幾つかの利点を有する。層はピンホールなしで蒸着され、バリアー層は燐光体層の主表面上に蒸着されるだけでなく、縁上にも蒸着され、かくして燐光体層の封止が完了するからである。

20

【0049】

好ましくはパリレン層は0.05 μm ~ 15 μm、より好ましくは1 μm ~ 10 μmの範囲の厚さを有する。

【0050】

本発明によれば刺激性燐光体スクリーンは放射線透明性支持体としてアルミニウム又は非晶質炭素 (a - C) 支持体を有する。かかるアルミニウム又は非晶質炭素フィルム支持体 (好ましくはポリマー支持体上に存在する) はたとえ貯蔵燐光体層がかなり高い温度で蒸着によって適用されたとしても低いX線吸収で支持体上に結合剤のない貯蔵燐光体スクリーンを生成するための見通しを開く。本発明に使用するために好適な非晶質炭素 (a - C) フィルムは例えば日本、東京のTokyo Carbon Co, LTD、又は日本、東京のNisshinbo Industriesを通して商業的に入手可能であり、それらは“ガラス状炭素フィルム”又は“ガラス状炭素”と称される。

30

【0051】

本発明による結合剤のない燐光体パネル又はスクリーンでは、非晶質炭素層の厚さは100 μm ~ 3000 μmの範囲であることができ、500 μm ~ 2000 μmの厚さが可撓性、強度及びX線吸収の間の妥協として好ましい。

【0052】

極めて高い機械的強度は貯蔵燐光体パネルが使用される放射線写真システムにおいて特に望まれ、そこではパネルに貯蔵されたエネルギーの読み出し中、パネルはカセットから自動的に除去され、リーダを通して、しばしば正弦路を介して移動され、次いでカセット中に戻される。かかるリーダでは非晶質炭素層又はアルミニウム層上に積層された補助層を有するスクリーン又はパネルを利用することが極めて有利である。かかるリーダでは非晶質炭素層又はアルミニウム層上に積層された補助層を有するスクリーン又はパネルを利用することが極めて有利である。この補助ポリマー支持体層は公知のいかなるポリマーフィルムであることもでき、例えばポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、シタクチックポリスチレンなどである。好ましいポリマーフィルムはポリエステルフィルム、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムなどである。補助層の厚さは1 μm ~ 500 μmの範囲であることができる。かなり薄い非晶質炭素フィルム (例えば400 μm) を使用してそれに500 μm厚のポリマ

40

50

ーフィルムを積層することができ、また厚い非晶質炭素フィルム（例えば2000 μm ）を使用してそれに薄い（例えば6 μm 厚）ポリマーフィルムを積層することができる。一方では非晶質炭素又はアルミニウム層、他方ではポリマー支持体フィルムの相対的厚さを幅広く変化してもよく、燐光体層の蒸着中に非晶質炭素又はアルミニウムの必要な物理的強度及びパネルの使用中の必要な可撓性によって指示されるにすぎない。

【0053】

放射線透明性支持体、所望により耐湿性パリレン層で被覆されたもの、その上に形成された結合剤のない貯蔵燐光体層（好ましくは本発明による刺激性燐光体スクリーンにおける結合剤のない針状の蒸着されたCsBr：Eu燐光体である）、第一透明有機フィルム、好ましくは貯蔵燐光体層上をカバーする耐湿性パリレン層、及び第一透明有機フィルム上に形成された第二透明無機フィルム（前記第二透明フィルムはシラザン又はシロキサザンタイプのポリマーフィルムである）はスクリーン又はパネルに環境空気からの湿分に対する顕著に改良された保護を与える。

10

【0054】

本発明の放射線像貯蔵パネルの好ましい例では、それが放射線透明性支持体（放射線透明性は特にマンモグラフィック用途に対して望まれる）、前記支持体上に形成された結合剤のない針状貯蔵燐光体層（所望により支持体と燐光体層の間に中間層を持つ）、前記貯蔵燐光体層の上をカバーする第一透明有機フィルム（好ましくは“パリレン”層であるが、それに限定されない。もし前記中間層が存在するなら中間層と同じ組成を有する）、第一透明有機フィルム上に形成されたポリシラザン又はポリシロキサザンの透明無機フィルム、及び貯蔵燐光体スクリーンに対面するように配置された像形成装置を含むことを特徴とする。上に開示されたようなかかる層配置は通常の湿分感受性でかつスクラッチ感受性の燐光体層の優れた耐湿性及び耐スクラッチ性を効果的に与え、結果として像品質を効果的な方法で保護する。

20

【0055】

本発明の放射線像センサーは前述のような刺激性燐光体スクリーン、及び前記刺激性燐光体スクリーンに対面するように配置された像形成装置を含む。本発明による好ましい例では、放射線像センサーは刺激性燐光体スクリーン、及び前記刺激性燐光体スクリーンに対面するように配置された像形成装置を含む。本発明によれば、その好ましい例では、前記像形成装置はCCDである。

30

【0056】

本発明のかかる貯蔵燐光体パネルを製造する方法は結合剤のない針状の蒸着されたCsBr：Eu燐光体層を放射線透明性支持体上に形成し、貯蔵燐光体層上をカバーする第一透明有機フィルムを形成し、第一透明有機フィルム上に透明無機フィルムを形成する工程を含むことをさらに特徴とする。所望により、好ましくは第一透明有機フィルムと同じ組成を有する中間フィルムを使用して放射線像貯蔵スクリーン又はパネルを製造することができ、そこでは燐光体層の耐湿性は顕著に改良される。好ましい例ではここで規定したような層が前述と同じ好ましい層であることは明らかである。

【0057】

本発明によれば刺激性燐光体スクリーン又はパネルの製造方法がさらに提供され、ここでは前記スクリーンは前に開示されたような特別な特徴によって特徴付けられ、前記方法は下記工程を含む：

40

- 刺激性燐光体層を放射線透明性支持体上に形成する；
- 前記針状刺激性燐光体層をカバーする第一透明有機フィルムを形成する；
- 前記第一透明有機フィルム上に第二透明フィルムを形成する（前記第二透明フィルムはシラザン及びシロキサザンタイプのポリマー、それらの混合物及び前記シラザン又はシロキサザンタイプのポリマーと相溶性フィルム形成ポリマーの混合物からなる群から選択されたポリマーを含有するポリマーフィルムである）。

【0058】

上述の製造方法の好ましい例では前記有機フィルムはポリパラキシリレンフィルムであ

50

る。

【0059】

本発明による放射線像貯蔵パネルの製造方法は特別な例では、透明有機フィルム（好ましくはパリレンフィルム）でカバーされている又はカバーされていない放射線透明性支持体上に（好ましくは蒸着された針状の）貯蔵燐光体層を形成し、貯蔵燐光体パネル上をカバーする第一透明有機フィルム（パリレン組成を有する）を形成し、第一透明有機フィルム上に透明無機フィルムを形成する工程を含み、前記第二透明フィルムはシラザン又はシロキサザンタイプのポリマーフィルムであり、さらに貯蔵燐光体層と反対に像形成装置を配置する工程を含むことを特徴とする。

【0060】

透明無機フィルムは第一透明有機フィルム上に形成されているので、本発明は貯蔵燐光体パネルの耐湿性が顕著に改良される放射線像センサーの製造を提供する。

【0061】

本発明によれば、下記工程を含む刺激性燐光体スクリーン又はパネルの製造方法が提供される：

- 針状刺激性燐光体層を放射線透明性支持体上に形成する；
- 前記針状刺激性燐光体層をカバーする第一透明有機フィルムを形成する；
- 前記第一透明有機フィルム上に第二透明無機フィルムを形成する（前記第二透明無機フィルムはシラザン又はシロキサザンタイプのポリマーフィルムである）。

【0062】

本発明は放射線透明性支持体上に結合剤のない針状刺激性燐光体層を製造するための方法をさらに包含し、前記方法は下記工程を含む：

- 支持体上に光刺激性燐光体を蒸着し、燐光体針状結晶及びそれらの間の間隙を有する燐光体層を形成する；
- 前記蒸着された燐光体上にポリマーの溶液を適用する；
- 所望により前記燐光体層から前記溶液の過剰を拭う（ディップコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング及びシーブコーティングの場合には要求されない）；
- 燐光体スクリーンを乾燥する。

【0063】

また、本発明はCsX：Eu刺激性燐光体（但し、XはBr、Cl及びその組合せからなる群から選択されたハロゲン化物を表す）を含有する結合剤のない針状刺激性燐光体層を放射線透明性支持体上に製造するための方法を包含し、その方法は下記工程を含む：

- EuX_2 、 EuX_3 及び EuOX （但し、XはF、Cl、Br、I及びそれらの組合せからなる群から選択される）からなる群から選択されたユーロピウム化合物及びCsXの多数の加熱可能な容器を支持体とともに少なくとも 10^{-1} mbarに排気された蒸着室にもたらず；
- 物理蒸着、化学蒸着又は微粒化技術からなる群から選択された方法によって、ユーロピウムの 10^{-3} ~ 5 mol%をドーブされたCsX燐光体が前記支持体上に形成されるような比で前記CsX及び前記ユーロピウム化合物の両方を支持体上に蒸着する；
- 前記蒸着された燐光体上にシラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物の溶液を適用する；及び
- 燐光体スクリーンを乾燥する。

【0064】

さらに、本発明は放射線透明性支持体上に結合剤のない針状の刺激性燐光体層を製造するための方法を包含し、前記燐光体層はCsX：Eu刺激性燐光体を含有し、前記方法は下記工程を含む：

- CsX：Eu燐光体（但し、XはCl、Br及びそれらの組合せからなる群から選択される）を有する加熱可能な容器を支持体とともに少なくとも 10^{-1} mbarに排気された蒸着室にもたらず；

10

20

30

40

50

- 物理蒸着、化学蒸着又は微粒化技術からなる群から選択される方法によって前記 Cs X : Eu 燐光体を蒸着して針状燐光体層を有する蒸着された燐光体層を形成する；
- 前記蒸着された燐光体上にシラザン又はシロキサザンタイプのポリマー化合物の溶液を適用する；及び
- 燐光体スクリーンを乾燥する。

【0065】

本発明による貯蔵燐光体パネルは貯蔵燐光体パネルの透明無機フィルム上に形成された第二透明有機フィルムをさらに含んでもよい。その場合において透明無機ポリシラザン又はポリシロキサザンフィルム上に形成された第二透明有機フィルム（好ましくはパリレンフィルムであるが、これに限定されない）はもしポリシラザン又はポリシロキサザンを別として無機粒子が SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , In_2O_3 , SnO_2 , MgO , SiN 、 MgF_2 , LiF 、 CaF_2 及び SiNO からなる群から選択されて存在するならば透明無機フィルムが剥離するのを防止しうる。

10

【0066】

好ましくは所望により存在する中間層と同じ組成を有する第一透明有機フィルムが好ましい例ではパリレンについて蒸着された後に支持体全体をカバーしうるので、貯蔵燐光体層の湿分からの優れた保護が与えられる。

【0067】

本発明は例示のみによって与えられた以下のさらなる詳細な記述から十分に理解されるが、それらは本発明を限定するものとして見なすべきでない。

20

【0068】

本発明の適用性のさらなる範囲は前述に与えられた記述及び以下のさらなる記述から当業者に明らかであるが、特定の記載は本発明の好ましい例を示しながら例示だけのために与えられるにすぎず、本発明の精神及び範囲内で様々な変更及び修正をなしうることは理解されるべきである。

【0069】

貯蔵燐光体パネルにおけるアルミニウムから作られた支持体の一つの表面は入射放射線を可視光に変換するように適応された柱状構造を有する貯蔵燐光体で形成されることが好ましい。EuドープされたCsBrはその層で使用されることが好ましい。

【0070】

前記アルミニウム支持体上に形成された貯蔵燐光体の全ての表面は支持体自体とともに、第一ポリパラキシリレンフィルム（第一透明有機フィルム）でカバーされ、一方燐光体層側上の第一ポリパラキシリレンフィルムの表面はポリシロキサザンフィルム（透明無機フィルム）で形成される。

30

【0071】

他方、放射線像センサーは像形成装置が貯蔵燐光体パネルに取付けられた構造を有する。

【0072】

貯蔵燐光体パネルを作る好ましい工程は次のように行う：（1.0mmの厚さを有する）アルミニウム支持体の一つの表面上に、EuをドープされたCsBrの柱状結晶が蒸着法によって生長され、貯蔵燐光体層を形成する。貯蔵燐光体層を形成するCsBr:Euは湿分吸収性が高く、従ってそれを保護なしで暴露すると空気中の蒸気を吸収することによって潮解するだろう。湿分感受性層の潮解を防止するために、第一ポリパラキシリレンフィルムは化学蒸着（CDV）技術によって形成される。針状燐光体が前に蒸着されたアルミニウム支持体はCDV装置中に入れられ、第一ポリパラキシリレンフィルムは10μmの厚さを得るために形成される。結果として、第一ポリパラキシリレンフィルムは刺激性針状燐光体層及びアルミニウム支持体（その側には柱状針状燐光体はない）の全ての表面上に形成される。柱状針状貯蔵燐光体の先部分は不均一であるので、第一ポリパラキシリレンフィルムは前記柱状針状貯蔵燐光体層の先部分のための平板化層としても作用する。

40

50

【0073】

続いてポリシロキサザンフィルムは貯蔵燐光体側上に第一ポリパラキシリレンフィルムをスプレーすることによって約10 μ mの厚さで形成される。ポリシロキサザンフィルムは貯蔵燐光体層の耐スクラッチ性を改良することが目的であるので、それは貯蔵燐光体層をカバーする領域に形成される。この工程が行われるとき、貯蔵燐光体の製造が完了する。

【0074】

放射線像センサーは燐光体パネルの貯蔵燐光体層側での例えば像形成装置としてのCCDの取付けによってさらに製造される。

【0075】

アルミニウムから作られた支持体は上述の好ましい例では支持体として使用されたが、好ましいX線透過性を有する限り、いかなる支持体も使用可能であることは明らかであり、たとえば非晶質炭素(a-C)から作られた支持体、グラファイト炭素から作られた支持体、Beから作られた支持体、SiCから作られた支持体などを使用してもよい。

【0076】

さらにポリシロキサザンフィルムは上述の例では貯蔵燐光体側上に第一ポリパラキシリレンフィルムの表面上に形成されるが、それは貯蔵燐光体パネルの前記表面側だけでなく、第一ポリパラキシリレンフィルムの全表面にわたって形成されることが有利である。

【0077】

上述の例では、本発明による好ましい有機フィルム層として使用されるポリパラキシリレンはポリパラキシリレンだけでなく、ポリモノクロロパラキシリレン、ポリジクロロパラキシリレン、ポリテトラクロロパラキシリレン、ポリフルオロパラキシリレン、ポリジメチルパラキシリレン及びポリジエチルパラキシリレンも包含し、それらに限定されない。

【0078】

本発明によれば第三透明フィルム層を形成する追加の工程を含む方法が述べられ、前記第三透明フィルム層は前記第二透明フィルム層をカバーするポリマーフィルムである。さらに本発明のさらなる例では、厚いトップコート層を得るために、前記第三透明フィルム層は、シラザン及びシロキサザンタイプのポリマー、それらの混合物及び前記シラザン又はシロキサザンタイプのポリマーと相溶性のフィルム形成ポリマーの混合物からなる群から選択されたポリマーを含有するポリマーフィルム層である。

【0079】

本発明の貯蔵燐光体パネルは貯蔵燐光体パネル上をカバーする第一透明有機フィルム上に形成される透明無機フィルムを有するので、貯蔵燐光体層の耐湿性はその上に一以上の透明無機フィルムを被覆することによって顕著に改良されることができ。

【0080】

最外有機フィルムが透明無機フィルム層上にさらに形成される場合には、この透明有機フィルムは透明無機フィルムが頻繁な使用後に剥離するのを防止しうる。

【0081】

本発明をその好ましい例と関連した実施例において以下説明するが、本発明をそれらの例に限定することを意図しないことが理解されるだろう。

【0082】

実施例

燐光体スクリーンの製造

CsBr:Eu燐光体スクリーン層をCsBr及びEuOBrの熱蒸着によって被覆した。

【0083】

それゆえCsBrはEuOBrと混合され、真空蒸着室中の容器に置かれた。燐光体は1.5mmの厚さ及び40mmの円直径を有するアルミニウム支持体上に蒸着された。

【0084】

10

20

30

40

50

容器と支持体の間の距離は10cmであった。蒸着中、支持体は12r.p.m.の速度で回転された。

【0085】

蒸着の開始前、蒸着室は 4×10^{-5} mbarの圧力に排気された。蒸着プロセス中、Arは蒸着室中に不活性ガスとして導入された。

【0086】

幾つかの異なる保護被覆適用技術で試験するために好適な試験材料を与えるために幾つかのスクリーンが製造された。

【0087】

パリレンCを低温、低圧適用技術によって燐光体スクリーン上に適用した。ダイマール 10
ロジパラキシリレンを150で蒸発し、690でモノマーに分解した。モノマー蒸気を蒸着室に案内し、そこで燐光体スクリーン表面上で重合を行った。

【0088】

試料を10 μ m厚さの被覆で被覆した。

【0089】

30gのトルエン及び30gのメチルエチルケトンの溶媒混合物における20gのK
ion Corporation, Columbus, Ohio、米国のポリシラザンK
ion VL20の溶液を作った。これに10gのポリメチルメタクリレート-コ-ブチル
メタクリレートの30重量%溶液を加えた。熱開始剤として、5gのターシャリブチルパー
オキシ-2-エチルヘキシル-カーボネートをその溶液中に混合すると、クリアで無色
の溶液になった。溶液をパリレン層を有する燐光体スクリーン上にディップコートすること
によって適用し、20時間90で乾燥オープン中で硬化した。高い耐摩耗性を有する
硬化されたポリシラザン-アクリレート被覆はクリアで、透明で、無色の層(被覆A)で
あり、約10 μ mの厚さを有していた。 20

【0090】

第二適用(被覆B)では、2gのポリシラザンを10gのトルエンに溶解した。これに
、2gのジメチル-2,2-アゾピス(2-メチルプロピオネート)の20重量%溶液を
強い均質化操作下で液滴状で加えた。30分の攪拌後、溶液をパリレン層を有する燐光体
スクリーン上にパーコートによって適用し、120で一時間硬化した。

【0091】

硬化された被覆は高い耐摩耗性と弾性及び透明性を併せ持っていた。 30

【0092】

被覆Cでは、20gのメチルエチルケトンに20g溶解することによってポリシラザン
溶液を作った。これに、20gのServo、オランダのServocure RT18
4を20gのUCB Radcure、ベルギーのEbecryl 1290とともに加
えた。溶液を2時間攪拌することによって均質化した。次いで、4gのCiba、ドイツ
のDarocur 1173を加えた。ラッカーをシープ印刷によって適用し、少なくとも
200mW/cm²の強度を有する強いUVA光で硬化した。

【0093】

別の適用(被覆D)では、ポリシロキサザン及びウレタンアクリレートの溶液を、パリ
レン被覆を有する燐光体スクリーン上にスプレーし、60で20時間大気湿分の影響下
で硬化すると、6 μ mの耐摩耗性の、クリアで、弾性の、脆くない層になった。 40

【0094】

適用されたポリマー溶液は、400gのメチルエチルケトン及び300gのメトキシ
プロパノールに溶解された、7.5gのポリ(オキシ-1,2-エタンジイル-ヒドロ-(
1-オキシ-2-プロペニルオキシ))-エーテル、2.5gの2-エチル-2(ヒドロ
キシメチル)-1,3-プロパンジオール、5gのヘキサジオール-ジアクリレート、
15gのヘキサ官能ウレタンアクリレートオリゴマー及び60gのKion Corporation,
Columbus、米国によるKion ML33/C33の混合物であ
った。

【0095】

厚い被覆を適用するときの硬化中の収縮によるクラック及び不整を避けるために、多層（ポリシラザンプリカーサ溶液の二重又は三重被覆）の適用によって前記厚い被覆を与えることが推奨される。

【0096】

適用された被覆の摩耗抵抗はASTM D1044に記載されているようにCalibrase CS10F要素、サンドペーパーP220及び各要素上に250gの負荷でTeledyne Taber 5130 Abraserを使用することによって評価された。層の質量損失は100サイクル後に分析測定された。

【0097】

雰囲気湿度に対する抵抗力を評価するため、試料を25で87%の相対湿度の規定された雰囲気有するデシケータに一週間保管した。重量測定による水吸収量（mgで表示）を表面積（ cm^2 で表示）に対して測定した。示されたような組成を有するスクリーンに対する両試験の結果を以下の表1にまとめる。

【0098】

【表1】

表 1

被覆	ASTM D1044 試験 質量損質	87% RH / 25 °C における水吸収量
燐光体針状結晶層上への被覆なし	> 20 mg	12時間未満後に全体的に劣化
パリレン C 層 8 μm	10 mg	0.40 mg/cm^2
パリレン C + 被覆 A	3.0 mg	0.20 mg/cm^2
パリレン C + 被覆 B	1.5 mg	0.15 mg/cm^2
パリレン C + 被覆 C	0.2 mg	0.10 mg/cm^2
パリレン C + 被覆 D	0.5 mg	0.10 mg/cm^2

【0099】

ASTM D1044に記載されているようにCalibrase CS10F要素、サンドペーパーP220及び各要素上で250gの負荷でTeledyne Taber 5130 Abraserを使用することによって、100サイクル後に測定すると、3mg以下の本発明のスクリーンの表面層の質量損失、及び $0.20 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下の水吸収量が明らかに示された。

【0100】

これらの結果は本発明による結合剤のない燐光体スクリーンに適用された保護層組合せの摩耗（スクラッチ）及び湿分抵抗性の有効性を明らかに示す。

【0101】

放射線検出器における燐光体スクリーン又はパネルの縁及び上側の両方において、貯蔵燐光体スクリーン又はパネルを製造し、湿分に対する優れた保護を与えることがかくして達成されることが示された。

【0102】

本発明の好ましい例を詳細に記載したが、特許請求の範囲に規定された発明の範囲から逸脱せずに多数の変更をその中でなしうることが当業者には明らかであろう。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
G 0 3 B 42/02 B

(72)発明者 トム・ケイブス
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベンノ
ートチャップ内

Fターム(参考) 2G083 AA03 BB01 CC01 CC03 CC04 CC07 CC10 DD01 DD02 DD16
DD19 EE08
2H013 AC01 AC03 AC05 AC20
4H001 CA08 XA35 XA55 YA63

【 外国語明細書 】

TITLE

STORAGE PHOSPHOR PANEL, RADIATION IMAGE SENSOR AND METHODS OF MAKING THE SAME

[DESCRIPTION]

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a storage (stimulable) phosphor panel suitable for use in medical X-ray radiography, and a method of making them.

BACKGROUND OF THE INVENTION

A well known use of storage phosphors is in the production of X-ray images. In US-A 3,859,527 a method for producing X-ray images with a photostimulable phosphor, which are incorporated in a panel, is disclosed. The panel is exposed to an incident pattern-wise modulated X-ray beam and as a result thereof the phosphor temporarily stores energy contained in the X-ray radiation pattern. At some interval after the exposure, a beam of visible or infra-red light scans the panel in order to stimulate the release of stored energy as light that is detected and converted to sequential electrical signals which become processed in order to produce a visible image. For this purpose the phosphor should store as much as possible of the incident X-ray energy and emit as little as possible of the stored energy before being stimulated by the scanning beam, thus showing prompt emission after X-ray exposure to an extent as low as possible. This is called "digital radiography" or "computed radiography".

Since in the above described X-ray recording systems the X-ray conversion screens are used repeatedly, it is important to provide them with an adequate topcoat for protecting the phosphor containing layer from mechanical and chemical damage. This is particularly important for photostimulable radiographic screens where screens are often transported in a scanning module - wherein the stimulation of the stored energy takes place - while not being encased in a cassette but is used and handled as such without protective encasing.

The image quality that is produced by any radiographic system using phosphor screen thus also in a digital radiographic system, depends largely on the construction of the phosphor screen. Generally, the thinner a phosphor screen at a given amount of absorption of X-rays, the better the image quality will be. This means that the lower the ratio of binder to phosphor of a phosphor screen, the better the image quality, attainable with that screen, will be. Optimum sharpness can thus be obtained when screens without any binder are used. Such screens can be produced, e.g., by physical vapour deposition, which may be thermal vapour deposition, sputtering, electron beam deposition or other of phosphor material on a substrate. However, this production method can not be used in order to produce high quality screens with every arbitrary phosphor available. The mentioned production method leads to the best results when phosphor crystals with high crystal symmetry and simple chemical composition are used.

The use of alkali metal halide phosphors in storage screens or panels is well known in the art of storage phosphor radiology and the high crystal symmetry of these phosphors makes it possible to provide structured screens and binderless screens.

It has been disclosed that when binderless screens with an alkali halide phosphor are produced it is beneficial to have the phosphor crystal deposited as some kind of piles, needles, tiles, etc. to increase the image quality than can be obtained when using such a screen. In, e.g., US-A 4,769,549 it is disclosed that the image quality of a binderless phosphor screen can be improved when the phosphor layer has a block structure shaped in fine pillars. In e.g. US-A 5,055,681 a storage phosphor screen comprising an alkali halide phosphor in a pile-like structure is disclosed. Also in EP-A 1 113 458 a phosphor panel with a vapour deposited CsBr:Eu phosphor layer wherein the phosphor is present as fine needles separated by voids is disclosed for optimising the image quality.

Unfortunately such needle shaped phosphors are quite brittle and the phosphor panels are prone to physical damage after only a few cycles in the scanning apparatus. It has been proposed to strengthen the screens or panels by applying a protective layer on

top of the vapour deposited phosphor layer. Such a protective overcoat has been described in EP-A 0 392 474. An intensifying screens having a very useful protective coating of a fluorine-resin and an oligomer, having a polysiloxane structure has been described in EP-A 0 579 016. Also the use of radiation curable coating to form a protective top layer in a X-ray conversion screen has been described e.g. in EP-A 0 209 358, in JP-A 86-176900 and in US-A 4,893,021. For example, the protective layer comprises a UV cured resin composition formed by monomers and/or prepolymers that are polymerised by free-radical polymerisation with the aid of a photoinitiator. The monomeric products are preferably solvents for the prepolymers used. Impregnating storage phosphor layers with a polymer material as, e.g., a thermosetting resin, has been disclosed in EP-A 0 288 038.

In EP-A 1 316 969, a binderless stimuable phosphor screen has been disclosed having a support and a vapour deposited phosphor layer and a protective layer on top of said phosphor layer, characterised in that said vapour deposited phosphor is needle shaped and said phosphor needles have a length, L and voids between them and wherein said protective layer fills said void for at most 0.10 times L . By doing so the strength of the panel is increased, as well as by adding polymeric compounds in order to partially fill the voids as described in EP-A 1 347 460. From other technological fields as e.g. production systems for ceramic products, it has e.g. been learnt that polysilazane-type polymers are advantageously used while these polymers are impregnating e.g. porous ceramics as has been disclosed in US-A 5,459,114; thereby increasing mechanical strength in ceramic products.

With respect to image quality it has been disclosed in US-A 4,947,046 that the voids between needle phosphors can be filled with colorants, dyes and/or pigments, thus enhancing the said image quality.

Stimuable or storage phosphor materials such as alkali metal halide phosphors are known to be highly moisture sensitive: absorption of moisture in the surrounding air thereby deteriorates characteristics of the phosphor, and moreover, resolution or image

definition. Therefor a moisture-resistant barrier impermeable to water is highly desired on the upper side of the phosphor layer in order to protect the phosphor against moisture (and physical damage) as has e.g. been disclosed in US-A 5,466,947 for a stimuable phosphor having a plasma protective thin parylene polymer coating in order not to suppress sensitivity of the phosphor panel for weak radioactive labels. In a radiation detecting apparatus comprising such a moisture sensitive phosphor layer, present on an imaging device or a fiber optical plate or FOP, known as an optical part constituted by a plurality of optical fibers bundled together so that the radiation incident thereon from the phosphor layer side is converted into light to be detected after stimulation of storage phosphor, protection of phosphor particles and the layer wherein the said particles are present is highly desired, more particular from the point of view of image definition.

OBJECTS AND SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide a stimuable phosphor screen useful in an X-ray recording system resistant to moisture in order to avoid loss in image quality.

More in particular it is an object of the present invention to provide a binderless stimuable phosphor screen useful for same purposes, wherein said screen is resistant to moisture in order to avoid loss in image quality.

The above mentioned object is realised by providing a stimuable phosphor screen having the specific features defined in claim 1. Specific features for preferred embodiments of the invention are disclosed in the dependent claims.

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

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

It has been found that in a storage phosphor panel, and, more particularly, in a binderless stimuable phosphor screen comprising a radiation-transparent substrate and a needle-shaped stimuable phosphor layer formed on said substrate, adequate protection of the said stimuable phosphor screen or panel against environmental air moisture is obtained by providing a first transparent organic film covering said stimuable phosphor layer, and a second outermost transparent film formed on said first transparent organic film, wherein presence as a second transparent film of a silazane or siloxazane type polymer film is particularly suitable. In a preferred embodiment according to the present invention said second transparent film is a polymeric film containing polymers selected from the group consisting of silazane and siloxazane type polymers, mixtures thereof and mixtures of said silazane or siloxazane type polymers with compatible film-forming polymers.

Siloxazane polymer types, useful therefore have been known since quite a lot of time: so e.g. in US-A 3,271,361 a process for making ordered siloxazane polymers has been described, whereas in GB-A 1,084,659 improvements in or related with organosilicon polymers have been disclosed. Much more recently PCT-filing WO87/05298 has been describing polysilazanes and related compositions, processes and uses. That invention also relates to the use of polysiloxazanes and polyhydridosiloxanes as ceramic precursors. The hardness, strength, structural stability under extreme environmental conditions of those compounds is said to be well-known. Controll of the polysilazane molecular weight, structural composition and viscoelastic properties play a considerable role in determining the tractability (solubility, meltability or malleability) of the polymer, the ceramic yield, and the selectivity for specific ceramic products. In particular, the tractability plays a major role in how useful the polymer is as a binder, or for forming shapes, coatings, spinning fibers and the like. The more cross-linked a polymer is, the less control one has

of its viscoelastic properties. Thus, highly cross-linked and low molecular weight polymers are not particularly useful for spinning fibers because the spun preceramic fiber often lacks tensile strength and is therefore unable to support its own weight. By contrast, high molecular weight, substantially linear polymers as provided therein are extremely important. Such polymers represent a significant advance in the art, as they provide chain entanglement interactions in the fiber-spinning process and thus enhance the overall tensile strength of the spun fibers. "Silazanes" are compounds which contain one or more silicon-nitrogen bonds, whereas "polysilazanes" are intended to include oligomeric and polymeric silazanes, i.e. compounds which include two or more monomeric silazane units. "Siloxazanes" are compounds which contain the unit [O--Si--N] and the term "polysiloxazane" is intended to include oligomeric and polymeric siloxazanes, i.e. compounds which include two or more monomeric siloxazane units. Ceramic materials are thus provided as being useful in a number of applications, including as coatings for many different kinds of substrates. Silicon nitride and silicon oxynitride coatings may be provided on a substrate, for example, by a variation of the pyrolysis method just described. A substrate selected such that it will withstand the high temperatures of pyrolysis (e.g., metal, glass, ceramic, fibers, graphite) is coated with a preceramic polymer material by dipping in a selected silazane or siloxazane polymer solution, or by painting, spraying, or the like, with such polymer solution, the solution having a predetermined concentration, preferably between about 0.1 and 100 wt.%, more preferably between about 5 and 10 wt.% for most applications. The liquid or dissolved polymer may be admixed with ceramic powders such as silicon nitride or silicon carbide optionally admixed with sintering aids such as aluminum oxide, silica, yttrium oxide, and the like, prior to coating. Cross-linking agents may be included in the coating mixture as well, as e.g. siloxane oligomers or polymers such as $[\text{CH}_3\text{SiHO}]_x$ can be reacted with ammonia or amine to introduce nitrogen moieties into these species. These reactions may lead to the formation of a nitrogen

cross-linked polymer having a homogeneous distribution of Si--O and Si--N bonds in the polymer. The siloxazane so provided may be pyrolysed under an inert gas such as nitrogen or argon, or under ammonia or a gaseous amine compound, to yield ceramic mixtures containing silicon oxynitride. Alternatively, nitrogen-free siloxane starting materials which may be oligomeric or polymeric are pyrolyzed under ammonia or a gaseous amine atmosphere to give silicon oxynitride directly. In this case, the nitrogen is introduced into the siloxane during rather than prior to pyrolysis. The siloxane may be a sesquisiloxane, a polyhydridosiloxane, a cross-linked polysiloxane or a polysiloxane with latent reactive groups such as hydrogen amine, alkoxy, sulfide, alkenyl, alkynyl, etc., which can be cross-linked during heating or replaced during curing. The procedure described in the cited PCT-filing for producing coatings containing silicon nitride can be done with a conventional furnace.

Further, the method leads to heat-stable, wear-, erosion-, abrasion, and corrosion-resistant silicon nitride ceramic coatings. Because silicon nitride is an extremely hard, durable material, many applications of the coating process are possible. Preceramic polymers as provided, admixed with ceramic powders, may be used to form three-dimensional articles by injection- or compression-molding. Preceramic polymer/ceramic powder system is advantageously used to form three-dimensional bodies by compression molding.

In another application substantially linear high molecular polysilazanes in particular, can be used for preceramic fiber spinning. Infiltration and impregnation processes are further possibilities, as discussed, e.g., in US-A 4,177,230 and in W. S. Coblenz et al. in "Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics", Ed. Davis et al. (Plenum Publishing, 1984). Two general methods are typically used. One is a high-vacuum technique in which a porous ceramic body is contacted under vacuum with a liquid or dissolved preceramic polymer. After a high vacuum infiltration, the article is pyrolyzed to achieve a higher density. The second method is high-pressure infiltration. In addition, low molecular weight

oligosilazane solutions having higher mobility in the porous ceramic body can be incubated with the ceramic body and a transition metal catalyst, followed by curing of the oligomeric reactants. In situ chain extension or cross-linking will reduce the mobility and volatility of the oligomeric starting materials.

As has been set forth in US-A 5,459,114 polysilazane, prepared therein like for example, an inorganic polysilazane, an inorganic polysiloxazane, a polyorgano(hydro)silazane, a modified polysilazane or a polymetallosilazane, by performing chemical vapour deposition (CVD) coating before or after said process of impregnation, curing and firing, makes delamination of fibers to be minimized.

Novel polysiloxazanes comprising $[(\text{SiH}_2)_n \text{NH}]$ and $[(\text{SiH}_2)_m \text{O}]$ as the main repeating units are provided in US-A 4,869,858, wherein it was an object to provide a simple process for producing continuous silicon oxynitride fibers. The polysiloxazanes are produced by reacting a dihalosilane or an adduct thereof with a Lewis base, with ammonia and water vapor or oxygen. From the polysiloxazane, novel silicon oxynitride shapes can be produced and the silicon oxynitride shapes are essentially composed of silicon, nitride (5 mol % or more) and oxygen (5 mol % or more).

More recently in US-A 6,210,786 a fiber-reinforced ceramic matrix composite (FRCC) structure having tailored physical properties has been provided, with a polymer-derived ceramic resin in its ceramic form and with fibers in a sufficient quantity incorporated within the ceramic resin, in order to produce a desired degree of ductility exhibited by the structure, wherein the degree of ductility exhibited varies with the percentage by volume of the fibers, with said fibers having thereon an interface coating different from the composite and residing on the fibers between the fibers and the composite.

As has been disclosed even more recently in US-A 6,368,663 there is provided a ceramic-based composite member comprising a dense matrix formed on a surface of a shaped fabric, and a matrix having fine cracks formed in a gap of the matrix. In the structure, since the binding force of the ceramic fiber by the matrix having fine cracks is weak, a kind of soft structure is formed, Young's modulus is lowered, the thermal stress is reduced, and the resistance to thermal shock is enhanced. Moreover, according to that invention, there is provided a method of manufacturing a ceramic-based composite member, in which after CVI (Chemical Vapour Infiltration) treatment is performed to form an SiC matrix on a surface of a shaped fabric, PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) treatment is performed to infiltrate a gap of the dense matrix with an organic silicon polymer as a base before performing pyrolysis. The method of that invention is a process (hereinafter referred to as the hybrid treatment) constituted by combining CVI and PIP treatments, a dense matrix is formed around a ceramic fiber by CVI treatment, and the gap is infiltrated/filled with the matrix by the PIP treatment. Additionally, the matrix formed by the hybrid treatment is called the hybrid matrix. The PIP (Polymer Impregnation and Pyrolysis) treatment has a faster matrix forming rate as compared with CVI treatment, and can repeatedly be performed in a short time. Therefore, by repeating the PIP treatment, the gap after the CVI treatment is filled well, and the hermetic properties can be enhanced.

Providing a carbon/carbon composite comprising crystalline silicon carbide which is essentially uniformly distributed on both internal and external surfaces of the composite in a low concentration, as well as a process for producing the composite and the use of the composite has been described in US-A 6,376,431; wherein it has been discovered that small amounts of crystalline silicon carbide uniformly distributed throughout the carbon/carbon composite results in reduced wear with either no change or a slight increase in the friction coefficient.

The phosphor layer generally comprises a binder and a stimuable phosphor dispersed therein. However, there is also known a phosphor layer comprising agglomerate of a stimuable phosphor without binder. The phosphor layer containing no binder can be formed by deposition process or firing process. Further, there is known a phosphor layer comprising agglomerate of a stimuable phosphor impregnated with a polymer material. A radiation image storage panel having any of the above phosphor layers can be used for the radiation image recording and reproducing method.

The phosphor layer can be formed by coating a dispersion containing phosphor particles and a binder polymer in a proper organic solvent. In the coating dispersion, the binder polymer and the stimuable phosphor particles are contained generally in a ratio in the range of 1:1 to 1:100 (binder:phosphor, expressed by weight), preferably 1:8 to 1:50 (by weight). As the binder polymer, a variety of resins are known and are employable for the present invention. The dispersion may be coated on the permanent support to directly form the phosphor layer. Otherwise, it may be coated on a temporary support to form a sheet for the phosphor layer, and then the formed sheet is peeled from the temporary support and stuck on the permanent support. In that case, the sheet for the phosphor layer may be pressed under heating in the known manner. The thickness and the material of the support are also known and they can be optionally determined. Auxiliary layers such as a subbing layer and a light-reflecting layer may be provided on the support. The thickness of the phosphor layer is generally in the range of 20 μm to 1 mm, preferably 50 to 500 μm . The procedure comprising the steps of peeling the protective film from the continuous multi-layer sheet (comprising a coated, e.g. fluororesin, layer, transparent resin film, adhesive layer, and protective layer) and sticking the multi-layer sheet on the phosphor sheet can be carried out in the system wherein the continuous multi-layer sheet is wound around a roll. Immediately after the continuous sheet is drawn out from the roll, the protective film is peeled off by means of the separator rolls and then a continuous sheet becomes superposed on the phosphor

sheet so that the bared surface may be in contact with the surface of the phosphor layer. Subsequently, the continuous multi-layer sheet and phosphor sheet are passed together through the laminate rolls so that both sheets are fixed to each other. In the case that the protective film is also provided on the coated layer, the film is peeled off after the above laminating step. In the above described continuous multi-layer sheet preparation method, comprising adhesive layer, transparent resin film layer and coated resin layer provided, in this order, on the phosphor layer of phosphor sheet, the multi-layer sheet is cut into pieces of the predetermined size to give the desired radiation image storage panel.

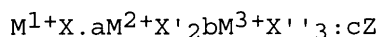
In case of a binderless phosphor layer and preparation of the said layer by "vapour deposited phosphor" it is further, throughout this text, meant that a phosphor is deposited on a substrate by any method selected from the group consisting of thermal vapour deposition, chemical vapour deposition, electron beam deposition, radio frequency deposition and pulsed laser deposition. This vapour deposition is preferably carried out under conditions as described in EP-A-1 113 458. When vapour deposited phosphor layers contain phosphor needles separated by voids as disclosed in, e.g., EP-A-1 113 458, the phosphor layer is, as said above, quite sensitive for environmental moisture.

It has been found now that, according to the present invention the stimuable phosphor screen, covered above a first transparent organic film layer with a second transparent film formed on said first transparent organic silazane or siloxazane type polymeric film, provides an excellent and efficient protection of the screen or panel against moisture present in the environment. Said second transparent film as a polymeric film thus contains polymers selected from the group consisting of silazane and siloxazane type polymers, mixtures thereof and mixtures of said silazane or siloxazane type polymers with compatible film-forming polymers.

The selected silazane or siloxazane type polymeric compounds can be dissolved in any suitable solvent, e.g., alcohols such as methanol, ethanol, n-propanol, methoxypropanol and n-butanol; chlorinated hydrocarbons such as methylene chloride and ethylene chloride; ketones such as acetone, butanone, methyl ethyl ketone, diethyl ketone and methyl isobutyl ketone; esters of alcohols with aliphatic acids such as methyl acetate, ethyl acetate and butyl acetate; ethers such as dioxane, ethylene glycol monoethylether; methyl glycol; aromatic hydrocarbons such as toluene and mixtures of the above-mentioned solvents.

The storage phosphor in a binderless storage phosphor screen according to the present invention may be any storage phosphor known in the art. Preferably the storage phosphor in such a binderless storage phosphor screen is an alkali metal phosphor.

Suitable phosphors are, e.g., phosphors according to formula I:



wherein:

M^{1+} is at least one member selected from the group consisting of Li, Na, K, Cs and Rb,

M^{2+} is at least one member selected from the group consisting of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Pb and Ni,

M^{3+} is at least one member selected from the group consisting of Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Bi, In and Ga,

Z is at least one member selected from the group Ga^{1+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} and As^{3+} ,

X, X' and X'' can be the same or different and each represents a halogen atom selected from the group consisting of F, Br, Cl, I and $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$ and $0 < c \leq 0.2$.

Such phosphors have been disclosed, e.g., in US-A-5 736 069.

Highly preferred storage phosphors for use in a binderless phosphor screen of the present invention are CsX:Eu stimuable phosphors, wherein X represents a halide selected from the group consisting of Br and Cl and combinations thereof prepared by a method comprising the steps of

- mixing said CsX with between 10^{-3} and 5 mol % of a Europium compound selected from the group consisting of EuX'_2 , EuX'_3 and EuOX' , X' being a member selected from the group consisting of F, Cl, Br and I,
- firing said mixture at a temperature above 450 °C
- cooling said mixture and
- recovering the CsX:Eu phosphor.

In a most preferred embodiment according to the present invention in the stimuable phosphor screen or panel the said phosphor is a needle-shaped vapour-deposited CsBr:Eu phosphor. As the phosphor screen comprises a vapour deposited CsBr:Eu needle phosphor it is preferred to use polymers that do not carry hydrophilic, moisture attracting substituents. The selected silazane or siloxazane type polymeric compounds for use as an outermost film onto the phosphor screen with a vapour deposited CsBr:Eu needle phosphor are preferably dissolved in a solvent that can easily be kept water free, wherein by water free is understood a solvent that has less than 1 % wt/wt of water.

It is further not excluded to additionally bring a silazane or siloxazane type polymeric compound in the voids between the needle phosphors in a vapour deposited phosphor screen of the present invention before applying a protective layer on top of the phosphor layer. So a solution having a viscosity in order to provoke seeping of the coating solution into the voids between the phosphor needles may be applied in that case. When filling the voids it is thus preferred that the viscosity of the coating solution is adapted so that, with phosphor needles having a length, L, said protective layer fills said void for at most 0.10 times L or 10 % of L. When

the voids are filled deeper ease of recycling the phosphor is questionable. It has been found now that by adjusting the viscosity of the protective layer so that, with phosphor needles having a length, L , filling said voids for at most 0.10 times L , is a most acceptable compromise between strength of the phosphor layer and ease of recycling or recuperation of the phosphor is achievable.

Although the image quality that can be obtained in computed radiography when using a stimuable phosphor panel of the present invention having needle shaped phosphor is very high, it has been found that the image quality is further enhanced when the voids between the phosphor needles moreover contain a colorant, i.a., a dye or pigment that absorbs light of the stimulating wavelength. A further improvement has been realised when the voids are containing a colorant absorbing the stimulating radiation together with a colorant reflecting the light emitted by the stimuable phosphor upon stimulation. When an alkali metal phosphor is used in the panel according to the present invention, then the stimulating light is either red or infrared light and then the colorant is preferably a blue colorant. As the colorant, either an organic colorant or an inorganic colorant can be employed. So an organic colorant having a body colour ranging from blue to green suitable for use in the radiation image storage panel of the present invention includes ZAPON FAST BLUE 3G (manufactured by Hoechst AG.), ESTROL BRILL BLUE N-3RL (manufactured by Sumitomo Kagaku Co., Ltd.), SUMIACRYL BLUE F-GSL (manufactured by Sumitomo Kagaku Co., Ltd.), D & C BLUE No. 1 (manufactured by National Aniline Co., Ltd.), SPIRIT BLUE (manufactured by Hodogaya Kagaku Co., Ltd.), OIL BLUE No. 603 (manufactured by Orient Co., Ltd.), KITON BLUE A (manufactured by Ciba Geigy AG.), AIZEN CATHILON BLUE GLH (manufactured by Hodogaya Kagaku Co., Ltd.), LAKE BLUE A.F.H. (manufactured by Kyowa Sangyo Co., Ltd.), RODALIN BLUE 6GX (manufactured by Kyowa Sangyo Co., Ltd.), PRIMOCYANINE 6GX (manufactured by Inahata Sangyo Co., Ltd.), BRILLACID GREEN 6BH (manufactured by Hodogaya Kagaku Co., Ltd.), CYANINE BLUE BNRS (manufactured by Toyo Ink Co., Ltd.), LIONOL BLUE SL (manufactured by Toyo Ink Co., Ltd.), and the like. E.g., an

inorganic colorant having a body colour ranging from blue to green which is advantageously employed in the radiation image storage panel of the present invention includes ultramarine blue, cobalt blue, cerulean blue. Other useful colorants are the blue colorants sold by BASF AG of Germany under the trade name HELIOGEN BLUE and those sold by Bayer AG of Germany under trade name MACROLEX BLUE.

The colorant, contained in the voids of a panel of the present invention, intended for reflecting the emitted light, preferably is a white pigment. Very suitable white pigments are, e.g., TiO_2 , ZnS , Al_2O_3 , MgO , and BaSO_4 , without however being limited thereto. TiO_2 in its anatase crystal form is a preferred white pigment for use in a panel of the present invention.

The colorant(s) can be brought in the voids either before adding e.g. silazane or siloxazane type polymeric compound, as described hereinbefore, or together with the said silazane or siloxazane type polymeric compounds. When the colorant is brought into the voids before the polymeric compound, then the compound can be introduced into the fine gaps whose width is preferably 1-30 μm . The substance of fine particles having a diameter of several hundred nanometers may be introduced physically without previous processing. When the substance has a lower melting point, it may be heated and introduced. The substance may be permeated into the gap when dissolved or dispersed in a liquid having suitable viscosity and is deposited by evaporation or modification by heating. The substance may be introduced into the gap by a gas phase deposition method. In the latter case a suitable pigment can be a dye as used in thermal dye sublimation transfer. Typical and specific examples of dyes for use in thermal dye sublimation transfer have been described e.g. in EP-A's 0 209 990, 0 209 991, 0 216 483, 0 218 397, 0 227 095, 0 227 096, 0 229 374, 0 235 939, 0 247 737, 0 257 577, 0 257 580, 0 258 856, 0 400 706, 0 279 330, 0 279 467 and 0 285 665, US-A-4 743 582, US-A-4 753 922, US-A-4 753 923, US-A-4 757 046, in US-A's 4,769,360; 4,771,035 and 5,026,677; in JP-A's 84/78894,

84/78895, 84/78896, 84/227490, 84/227948, 85/27594, 85/30391, 85/229787, 85/229789, 85/229790, 85/229791, 85/229792, 85/229793, 85/229795, 86/41596, 86/268493, 86/268494, 86/268495 and JP-A-86/284 489. When the colorants are not introduced by gas phase deposition in the voids between the phosphor needles, then colorants can, for application in the voids of a phosphor panel of the present invention, be dissolved or dispersed in any suitable solvent. Hereinafter the term "solution(s) of a colorant" is used to include both solution and dispersions. Examples of suitable solvents are, e.g., lower alcohols such as methanol, ethanol, n-propanol and n-butanol; chlorinated hydrocarbons such as methylene chloride and ethylene chloride; ketones such as acetone, butanone, methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone; esters of lower alcohols with lower aliphatic acids such as methyl acetate, ethyl acetate and butyl acetate; ethers such as dioxane, ethylene glycol monoethyl ether; methyl glycol; and mixtures of the above-mentioned solvents. When the phosphor screen comprises the preferred vapour deposited CsBr:Eu needle-shaped phosphor, it is preferred to use solvents that can easily be kept water free as already suggested hereinbefore. The expression "water free" means that a solvent that less than 1 % wt/wt of water. Therefore esters of lower alcohols with lower aliphatic acids such as methyl acetate, ethyl acetate and butyl acetate and toluene are preferred solvents.

When the colorants are dispersed in the solution it is preferred that the average particle size of the colorant is adapted to the width of the voids. It is known from US-A 4,947,046, that the voids between phosphor needles are e.g. between 0.01 μm and 30 μm .

In a preferred embodiment of the present invention, the polymeric solution for filling the voids further contains one or more colorant(s) so that in one step both the elasticity of the screen and the image quality can be increased by adding simultaneously a polymer and at least one colorant in the voids.

The stimulable phosphor screen according to the present invention thus comprises a radiation-transparent substrate; a (preferably needle-shaped) stimulable phosphor layer formed on said substrate; a first transparent organic film covering said stimulable phosphor layer; and a second transparent film formed on said first transparent organic film, characterised in that said second transparent film is a polymeric film containing polymers selected from the group consisting of silazane and siloxazane type polymers, mixtures thereof and mixtures of said silazane or siloxazane type polymers with compatible film-forming polymers.

In another embodiment said stimulable phosphor screen according to the present invention further comprises an intermediate transparent organic film between said substrate and said stimulable phosphor layer.

In a preferred embodiment according to the present invention said organic film, whether being present alone as first organic film, whether present as an intermediate layer together with that first organic film in the layer arrangement of the stimulable phosphor screen, is a "parylene" film, i.e. a poly-paraxylylene film.

Preferred polymers for use as organic "parylene" film are poly(p-xylylene), poly(p-2-chloroxylylene), poly(p-2,6-dichloroxylylene) and fluoro substituted poly(p-xylylene). Most preferred polymers for use in the protective layer of this invention are vacuum deposited, preferably chemical vacuum deposited poly-p-xylylene film. A poly-p-xylylene has repeating units in the range from 10 to 10000, wherein each repeating unit has an aromatic nuclear group, whether or not substituted. Each substituent group, if present, can be the same or different and can be any inert organic or inorganic group which can normally be substituted on aromatic nuclei. Illustrations of such substituent groups are alkyl, aryl, alkenyl, amino, cyano, carboxyl, alkoxy, hydroxylalkyl, carbalkoxy and similar groups as well as inorganic ions such as

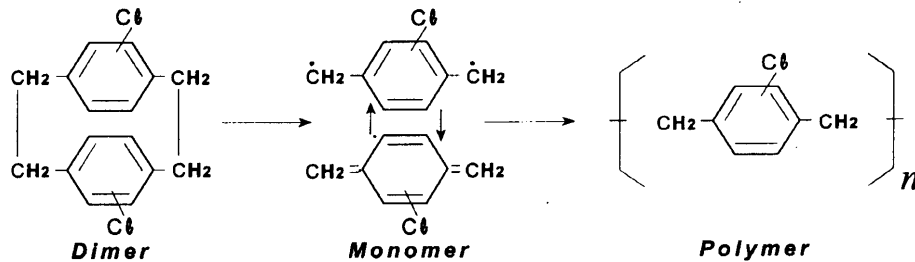
hydroxyl, nitro, halogen and other similar groups which are normally substitutable on aromatic nuclei. Particularly preferred substituted groups are those simple hydrocarbon groups such as the lower alkyl groups such as methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl and halogen groups particularly chlorine, bromine, iodine and fluorine as well as the cyano group and hydrogen.

As a basic agent the commercially available di-p-xylylene composition sold by the Union Carbide Co. under the trademark "PARYLENE" is thus preferred. The preferred compositions for the protective moistureproof protective layer covering the phosphor screens or panels thus are the unsubstituted "PARYLENE N", the monochlorine substituted "PARYLENE C", the dichlorine substituted "PARYLENE D" and the "PARYLENE HT" (a completely fluorine substituted version of PARYLENE N, opposite to the other "parylenes" resistant to heat up to a temperature of 400°C and also resistant to ultra-violet radiation, moisture resistance being about the same as the moisture resistance of "PARYLENE C": see the note about "High Performance Coating for Electronics Resist Hydrocarbons and High Temperature" written by Guy Hall, Specialty Coating Systems, Indianapolis, available via www.scscookson.com. Technology Letters have also been made available by Specialty Coating Systems, a Cookson Company, as e.g. the one about "Solvent Resistance of the parylenes", wherein the effect of a wide variety of organic solvents on parylenes N, C, and D was investigated.

Most preferred polymers for use in the preparation of the organic polymer film layer as set forth hereinbefore are poly(p-2-chloroxylylene), i.e. PARYLENE C film, poly(p-2,6-dichloroxylylene), i.e. PARYLENE D film and "PARYLENE HT" (a completely fluorine substituted version of PARYLENE N.

Parylene is available from a variety of sources and is commonly used for protecting printed circuit boards, sensors, and other electronic and electrical devices. Although the specific manner in which the parylene is applied as a layer covering the the phosphor

layer or, moreover as intermediate layer between radiation-transparent substrate and phosphor layer forms no part of the present invention, it is preferred to apply the parylene layer by chemical vapour deposition (CVD). A method for doing so is disclosed in EP-A 1 286 364. The process of deposition basically proceeds as follows :



A suitable dimer, - e.g., (cyclo-di(p-xylene) for the deposition of PARYLENE N, cyclo-di(p-2-chloroxylylene) for the deposition of PARYLENE C or cyclo-di(p-2,6-dichloroxylylene) for the deposition of PARYLENE D), - is heated and decomposes in two radicals. These radicals are deposited on the phosphor layer where they polymerise and form a polymeric layer. The chemical vapour deposition of the parylene layer (either PARYLENE N, C or D) has several advantages as the layer is deposited without pinholes and as the barrier layer is not only deposited on the main surface of the phosphor layer, but also on the edges so that the sealing of the phosphor layer is complete.

Preferably the parylene layer(s) have a thickness in the range between 0.05 μm and 15 μm , more preferably between 1 μm and 10 μm .

According to the present invention the stimuable phosphor screen has, as a radiation-transparent substrate, an aluminum or an amorphous carbon (a-C) substrate. Such an aluminum or an amorphous carbon film substrate, preferably present onto a polymeric support opens perspectives in order to produce a binderless storage phosphor screen on a support with low X-ray absorption, even if the storage phosphor layer is applied by vacuum deposition at fairly high

temperatures. Amorphous carbon (a-C) films suitable for use in this invention are commercially available through, e.g., Tokay Carbon Co, LTD of Tokyo, Japan or Nisshinbo Industries, Inc of Tokyo, Japan, where they are termed "Glass-Like Carbon Film", or "Glassy Carbon".

In a binderless phosphor panel or screen according to the present invention, the thickness of the amorphous carbon layer may range from 100 μm up to 3000 μm , a thickness between 500 μm and 2000 μm being preferred as compromise between flexibility, strength and X-ray absorption.

The need for very high mechanical strength as is especially desired in the radiographic systems wherein use is made of a storage phosphor panel wherein during reading of the energy stored in the panel, the panel is automatically removed from the cassette, moved through a reader, often via a sinuous path, and then put back in the cassette. In such a reader it is quite advantageous to make use of a screen or panel with an auxiliary layer laminated on the amorphous carbon layer or aluminum layer: this auxiliary polymer support layer can be any polymeric film known in the art, e.g. polyester film, polyvinylchloride, polycarbonate, syntactic polystyrene, etc.. Preferred polymeric films are polyester ester films, as e.g., polyethylene terephthalate films, polyethylene naphthalate films, etc.. The thickness of the auxiliary layer may range from 1 μm to 500 μm . It is possible to use a fairly thin amorphous carbon film, e.g., 400 μm and laminate a 500 μm thick polymeric film to it as well as to use a thick amorphous carbon film, e.g., 2000 μm thick with a thin, e.g., 6 μm thick, polymeric film laminated onto it. The relative thickness of the amorphous carbon or aluminum layer on one hand, and the polymeric support film at the other hand, may be varied widely and is only directed by the required physical strength of the amorphous carbon or aluminum during deposition of the phosphor layer and the required flexibility during use of the panel.

Presence of a radiation-transparent substrate, optionally coated with a moisture-resistant parylene layer, a binderless

storage phosphor layer formed thereupon (preferably being a binderless needle-shaped, vapour-deposited CsBr:Eu phosphor in the stimuable phosphor screen according to the present invention), a first transparent organic film, preferably a moisture-resistant parylene layer covering over the storage phosphor layer, and a transparent inorganic film formed on the first transparent organic film, wherein said second transparent film is a silazane or siloxazane type polymeric film provides a remarkably improved protection against moisture from environmental air to the screen or panel.

The radiation image storage panel of the present invention is thus, in a preferred embodiment, characterized in that it comprises a radiation-transparent substrate (wherein radiation transparency is particularly desired for mammographic applications), a binderless needle-shaped storage phosphor formed on the substrate, optionally with an intermediate layer between substrate and phosphor layer, a first transparent organic film (preferably a "parylene" layer, preferably - not being limited thereto - having the same composition as the intermediate layer - if said intermediate layer is present), covering over the storage phosphor layer, a transparent inorganic film of polysilazanes or polysiloxazanes formed on the first transparent organic film, and an imaging device disposed in order to face the storage phosphor screen. Such a layer arrangement as disclosed above effectively provides an excellent moisture resistance and scratch resistance of the normally moisture-sensitive and scratch-sensitive phosphor layer, and, as a consequence preserves image quality in an efficient way.

A radiation image sensor of the present invention thus comprises a stimuable phosphor screen as described before, and an imaging device disposed in order to face said stimuable phosphor screen. In a preferred embodiment according to the present invention a radiation image sensor comprises a stimuable phosphor screen and an imaging device disposed in order to face said stimuable phosphor

screen. According to the present invention, in a preferred embodiment thereof, said imaging device is a CCD.

The method of producing or preparing such a storage phosphor panel of the present invention is further characterized in that it comprises steps of forming a binderless needle-shaped, vapour-deposited CsBr:Eu phosphor layer on a radiation-transparent substrate, forming a first transparent organic film covering over the storage phosphor layer, and forming a transparent inorganic film on the first transparent organic film. Optionally an intermediate film, preferably having the same composition as the first transparent organic film, in order to produce a radiation image storage screen or panel in which the moisture resistance of the phosphor layer is remarkably improved. It is clear that the layers as defined herein are, in a preferred embodiment the same preferred layers as described before.

According to the present invention a method of preparing or manufacturing a stimuable phosphor screen or panel is further offered, wherein said screen is characterised by the specific features as disclosed hereinbefore, said method comprising the steps of:

- forming a stimuable phosphor layer on a radiation-transparent substrate;
- forming a first transparent organic film covering over said needle-shaped stimuable phosphor layer; and
- forming a second transparent film formed on said first transparent organic film, wherein said second transparent film is a polymeric film containing polymers selected from the group consisting of silazane and siloxazane type polymers, mixtures thereof and mixtures of said silazane or siloxazane type polymers with compatible film-forming polymers.

In a preferred embodiment of the manufacturing methods disclosed above said organic film is a poly-paraxylylene film.

The method of producing a radiation image storage panel according to the present invention, in a particular embodiment, is characterised in that it comprises the steps of forming the (preferably vapour deposited needle-shaped) storage phosphor layer on a radiation-transparent substrate, whether or not covered with a transparent organic film (preferably a parylene film), forming a first transparent organic film (also having parylene composition) covering over the storage phosphor panel and forming a transparent inorganic film on the first transparent organic film characterised in that said second transparent film is a silazane or siloxazane type polymeric film; further disposing an imaging device opposite the storage phosphor layer.

Since the transparent inorganic film is formed on the first transparent organic film, the present invention provides manufacturing of a radiation image sensor in which the moisture resistance of storage phosphor panel is remarkably improved.

According to the present invention a method of preparing a stimutable phosphor screen or panel is provided, said method comprising the steps of:

- forming a needle-shaped stimutable phosphor layer on a radiation-transparent substrate;
- forming a first transparent organic film covering over said needle-shaped stimutable phosphor layer; and
- forming a transparent inorganic film on said first transparent organic film, wherein said second transparent inorganic film is a silazane or siloxazane type polymeric film.

The invention further encompasses a method for producing a binderless needle-shaped stimutable phosphor layer on a radiation-transparent substrate, wherein said method comprises the steps of :

- vapour depositing a photostimulable phosphor on a substrate forming a phosphor layer with phosphor needles and voids between them,
- applying a solution of a polymer on said vapour deposited

phosphor,

- optionally wiping (not required in case of dip-coating, spray-coating, bar-coating and sieve coating) the excess of said solution from said phosphor layer and
- drying the phosphor screen.

The invention also encompasses a method for producing a binderless needle-shaped stimuable phosphor layer on a radiation-transparent substrate containing a CsX:Eu stimuable phosphor, wherein X represents a halide selected from the group consisting of Br, Cl and combinations thereof comprising the steps of :

- bringing multiple heatable containers of CsX and a Europium compound selected from the group consisting of EuX'_2 EuX'_3 and EuOX' , X' being selected from the group consisting of F, Cl, Br, I and combinations thereof together with the substrate in a deposition chamber that is evacuated to at least 10^{-1} mbar,
- depositing, by a method selected from the group consisting of physical vapour deposition, chemical vapour deposition or atomisation technique, both said CsX and said Europium compound on a substrate in such a ratio that on said substrate a CsX phosphor, doped with between 10^{-3} and 5 mol % of Europium, is formed
- applying a solution of a silazane or siloxazane type polymeric compound on said vapour deposited phosphor, and
- drying the phosphor screen.

The present invention further, more particularly, encompasses a method for producing a binderless needle-shaped stimuable phosphor layer on a radiation-transparent substrate, said phosphor layer containing a CsX:Eu stimuable phosphor, wherein the method comprises the steps of :

- bringing a heatable container with a CsX:Eu phosphor, X being selected from the group consisting of Cl, Br and combinations thereof together with the substrate in a deposition chamber that is evacuated to at least 10^{-1} mbar,
- depositing, by a method selected from the group consisting of

physical vapour deposition, chemical vapour deposition or atomisation technique, said CsX:Eu phosphor forming a vapour deposited phosphor layer with needle shaped phosphor,
- applying a solution of a silazane or siloxazane type polymeric compound on said vapour deposited phosphor,
and
- drying the phosphor screen.

The storage phosphor panel according to the present invention may further comprise a second transparent organic film formed on the transparent inorganic film of the storage phosphor panel. In that case the second transparent organic film (preferably again a parylene film, but not limited thereto) formed on the transparent inorganic polysilazane or polysiloxazane film may prevent the transparent inorganic film from peeling, more particularly if, apart from the polysilazane or polysiloxazane, inorganic particles are present as e.g. selected from the group consisting of SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, In₂O₃, SnO₂, MgO, SiN, MgF₂, LiF, CaF₂, and SiNO.

As the first transparent organic film, preferably having the same composition as the optionally present intermediate layer may cover the whole substrate after having been, in a preferred embodiment as for parylene, vapour-deposited, an excellent protection of the storage phosphor layer from moisture is provided.

The present invention will become more fully understood from the further detailed description given hereinafter which is given by way of illustration only, and thus are not to be considered as limiting the present invention.

Further scope of applicability of the present invention will become apparent to those skilled in the art from the description given hereinbefore and from the further description hereinafter, but it should be understood that specific descriptions, while indicating preferred embodiments of the invention, are given by way of

illustration only, since various changes and modifications within the spirit and scope of the invention.

One surface of a substrate made of aluminum in the storage phosphor panel is preferably formed with a storage phosphor having a columnar structure adapted to convert incident radiation into visible light. Eu-doped CsBr is therefor preferably used in that layer.

All surfaces of the storage phosphor formed on the said aluminum substrate, together with the substrate itself, are covered with a first poly-paraxylylene film (first transparent organic film), whereas the surface of first polyparaxylylene film on the phosphor layer side is formed with polysiloxazane film (transparent inorganic film).

The radiation image sensor, on the other hand, has a structure in which an imaging device is attached to the storage phosphor panel on the storage phosphor.

Preferred steps of making the storage phosphor panel proceed as follows: on one surface of the aluminum substrate (having a thickness of 1.0 mm), columnar crystals of CsBr doped with Eu are grown by vapour deposition method, in order to form the storage phosphor layer. CsBr:Eu forming the storage phosphor layer is high in moisture absorbency so that it will deliquesce by absorbing vapour in the air if exposed to it without protection. In order to prevent the moisture-sensitive layer from desintegration, the first poly-paraxylylene film is formed by chemical vapour deposition (CDV) technique. Therefor the aluminum substrate whereupon the needle-shaped phosphor has been deposited before, is put into a CVD apparatus, and the first polyparaxylylene film is formed in order to get a thickness of 10 μm . As a consequence, the first poly-paraxylylene film is formed over all surfaces of the stimuable needle-shaped phosphor layer and aluminum substrate (at its side, free from columnar needle-shaped phosphor). Since the tip portion of the columnar needle-shaped storage phosphor is uneven, the first

polyparaxylylene film also acts as a flattening layer for the tip portion of the said columnar needle-shaped storage phosphor layer.

Subsequently a polysiloxazane film is formed with a thickness of about 10 μm by spraying on the first poly-paraxylylene film on the storage phosphor side. Since it is an object for the polysiloxazane film to improve the scratch resistance of the storage phosphor layer, it is formed in an area covering the storage phosphor layer. When this step is performed, the manufacturing of the storage phosphor is completed.

The radiation image sensor is further manufactured by attachment of e.g. a CCD as the imaging device at the side of the storage phosphor layer side of the phosphor panel.

It is clear that, although a substrate made of aluminum has been used as a substrate in the above-mentioned preferred embodiment, any substrate may be used as long as it has a favourable X-ray transmissivity, whereby substrates made of amorphous carbon (a-C), substrates made of graphite carbon, substrates made of Be, substrates made of SiC, and the like may also be used.

Further although the polysiloxazane film is formed on the surface of first poly-paraxylylene film on the storage phosphor side in the above-mentioned embodiment, it is advantageously formed not only at the said surface side of the storage phosphor panel, but also over the whole surface of the first poly-paraxylylene film.

In the above-mentioned embodiments, poly-paraxylylene used as preferred organic film layer according to the present invention, not only encompasses poly-paraxylylene but also poly-monochloroparaxylylene, poly-dichloroparaxylylene, poly-tetrachloroparaxylylene, poly-fluoroparaxylylene, poly-dimethylparaxylylene, and poly-diethylparaxylylene, without being limited thereto.

According to the present invention a method comprising an additional step of forming a third transparent film layer is set forth, wherein said third transparent film layer is a polymeric film covering said second transparent film layer. Moreover in a further embodiment of the present invention, in order to get thicker topcoat layers, said third transparent film layer is a polymeric film layer containing polymers selected from the group consisting of silazane and siloxazane type polymers, mixtures thereof and mixtures of said silazane or siloxazane type polymers with compatible film-forming polymers.

Since the storage phosphor panel of the present invention has a transparent inorganic film formed on the first transparent organic film covering over the storage phosphor panel, the moisture resistance of the storage phosphor layer can remarkably be improved by coating one or more transparent inorganic film thereupon.

In the case wherein an outermost organic film is further formed on the transparent inorganic film layer or layers, this transparent organic film may prevent the transparent inorganic film from peeling after frequent use.

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

EXAMPLES

Preparation of the phosphor screens

CsBr:Eu phosphor screen layers were coated by thermal vapour deposition of CsBr and EuOBr.

Therefore CsBr was mixed with EuOBr and placed in a container in a vacuum deposition chamber. The phosphor was deposited on an

aluminum substrate having a thickness of 1.5 mm and a circular diameter of 40 mm.

The distance between the container and the substrate was 10 cm. During vapour deposition the substrate was rotated at a velocity of 12 rpm.

Before starting evaporation, the chamber was evacuated to a pressure of 4.10^{-5} mbar. During the evaporation process Ar was introduced as an inert gas in the chamber.

Several screens were produced in order to provide a test material suitable for test with several differing protective coating application techniques.

Parylene C was applied on a phosphor screen by a low-temperature, low-pressure application technique. The dimer chloro-di-para-xylylene was evaporated at 150°C and broken down to the monomer at 690°C. The monomer vapour was guided to the vapour deposition chamber where polymerisation took place on the phosphor screen surface.

Samples were covered with a coating of 10 μm thickness.

A solution is made of 20 g of the polysilazane Kion VL20 of Kion Corporation, Columbus, Ohio USA, in a solvent mixture of 30 g of toluene and 30 g of methylethylketone. Hereto, 10 g of a 30 wt% solution of polymethmethacrylate-co-butylmethacrylate is added. As a thermal initiator, 5 g of tertiair-butylperoxy-2-ethylhexyl-carbonate was mixed into the solution, becoming a clear, colorless solution. The solution was applied by means of dipcoating onto the phosphor screen with a parylene-layer, and cured for 20 hours in a drying oven at 90°C. The cured polysilazane-acrylate coating with high abrasion resistivity, was a clear, transparent and colorless layer (coating A) having a thickness of about 10 μm .

In a second application (coating B), 2 g of a polysilazane was dissolved in 10 g of toluene. Hereto, 2 g of a 20 wt% solution of

dimethyl-2,2-azobis(2-methylpropionate) was added dropwise under strong homogenisation. After 30 minutes of stirring, the solution was applied by means of bar-coating onto the phosphor screen with a parylene-layer, and cured for 1 hour at 120°C.

The cured coating combined high abrasion resistivity with elasticity and transparency.

For coating C, a polysilazane solution was made by dissolving 20 g in 20 g of methylethylketone. Hereto, 20 g of Servocure RT184 of Servo, The Netherlands, was added, together with 20 g of Ebecryl 1290 by UCB Radcure, Belgium. The solution was homogenised by stirring during 2 hours. Then, 4 g of Darocur 1173 by Ciba, Germany, was added. The lacquer was applied by means of sieve printing and cured with strong UVA-light with an intensity of at least 200 mW/cm².

In another application (coating D), a solution of polysiloxazane and urethane acrylates was sprayed onto the phosphor screen with a parylene-coat and cured under the influence of atmospheric moisture at 60°C during 20 hours, in order to become a 6 µm abrasion-resistant, clear, elastic, non-brittle layer.

The applied polymeric solution was a mixture of 7.5 g of poly(oxy-1,2-ethanediyl-hydro-(1-oxo-2-propenyloxy))-ether, 2.5 g of 2-ethyl-2(hydroxymethyl)-1,3-propanediol, 5 g of hexanediol-diacrylate, 15 g of a hexafunctional urethane-acrylate-oligomer and 60 g of Kion ML33/C33 by Kion Corporation, Columbus, USA, dissolved in 400 g of methylethylketone and 300 g of methoxypropanol.

In order to avoid cracks and irregularities due to shrinkage during curing when applying thick coatings, it is recommended to provide said thicker coatings by application of multilayers (double or even triple coatings of polysilazane precursor solutions).

The abrasion resistance of the applied coatings was evaluated with a Teledyne Taber 5130 Abraser with Calibrase CS10F elements, sandpaper P220 and a load of 250 g on each element, as described in ASTM D1044. Loss of layer mass was measured after 100 cycles.

For evaluating the resistance against atmospheric humidity, the samples were stored in a desiccator with a defined atmosphere of 87 % relative humidity at 25°C for one week. The gravimetric water absorption (expressed in mg) was observed with respect to the surface area (expressed in cm²). Results of both tests for screens having the compositions as indicated have been summarised in Table 1 hereinafter.

Table 1

Coating	ASTM D1044 test Mass loss	Water Absorption at 87% RH / 25 °C
No coating onto the phosphor needle layer	> 20 mg	total deterioration after less than 12 hrs
Parylene C layer 8 μm	10 mg	0.40 mg/cm ²
Parylene C + coating A	3.0 mg	0.20 mg/cm ²
Parylene C + coating B	1.5 mg	0.15 mg/cm ²
Parylene C + coating C	0.2 mg	0.10 mg/cm ²
Parylene C + coating D	0.5 mg	0.10 mg/cm ²

It has thus clearly been shown that, making use of a Teledyne Taber 5130 Abraser and with Calibrase CS10F elements, sandpaper P220 and a load of 250 g on each element as described in ASTM D1044, a mass loss of the surface layer of the screen of the present invention of not more than 3 mg is found, when measured after 100 cycles, and a water absorption of not more than 0.20 mg/cm².

These results are clearly indicative for the effectiveness of wear (scratch) and moisture resistance of the protective layer combination applied to the binderless phosphor screen according to the present invention.

Manufacturing storage phosphor screens or panels and providing an excellent protection against moisture, both at the top side and at the edges of the phosphor screen or panel in a radiation detector has thus been shown to be attainable.

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

[CLAIMS]

1. A stimuable phosphor screen comprising
 - a radiation-transparent substrate;
 - a stimuable phosphor layer formed on said substrate;
 - a first transparent organic film covering said stimuable phosphor layer; and
 - a second transparent film formed on said first transparent organic film,
characterised in that said second transparent film is a polymeric film containing polymers selected from the group consisting of silazane and siloxazane type polymers, mixtures thereof and mixtures of said silazane or siloxazane type polymers with compatible film-forming polymers.
2. A stimuable phosphor screen according to claim 1, further comprising an intermediate transparent organic film between said substrate and said stimuable phosphor layer.
3. A stimuable phosphor screen according to claim 1 or 2, wherein said organic film is a poly-paraxylylene film.
4. A stimuable phosphor screen according to any one of the claims 1 to 3, wherein said substrate is an aluminum or an amorphous carbon (a-C) substrate.
5. A stimuable phosphor screen according to any one of the claims 1 to 4, wherein said storage phosphor is a binderless needle-shaped, vapour-deposited CsBr:Eu phosphor.
6. A radiation image sensor comprising a stimuable phosphor screen according to any one of the claims 1 to 5, and an imaging device disposed in order to face said stimuable phosphor screen.
7. A radiation image sensor according to claim 6, wherein said imaging device is a CCD.

[ABSTRACT]

A stimuable phosphor adapted to convert incident radiation into visible light is formed on one surface of a substrate in a storage phosphor panel, wherein surfaces of phosphor and, optionally, the said substrate, are covered with a poly-paraxylylene film, whereas a film-forming silazane or siloxazane type polymeric compound covers the outermost surface of the poly-paraxylylene film on the phosphor side.