

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/090526 A1

- (51) 国際特許分類:
G01T 1/20 (2006.01) A61B 6/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062400
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 30 日(30.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-291387 2010 年 12 月 27 日(27.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中津川 晴
康(NAKATSUGAWA Haruyasu). 金子 泰久
(KANEKO Yasuhisa). 佐藤 圭一郎(SATO
Keiichirou). 北田 信(KITADA Makoto). 三浦 圭
(MIURA Kei).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事
務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

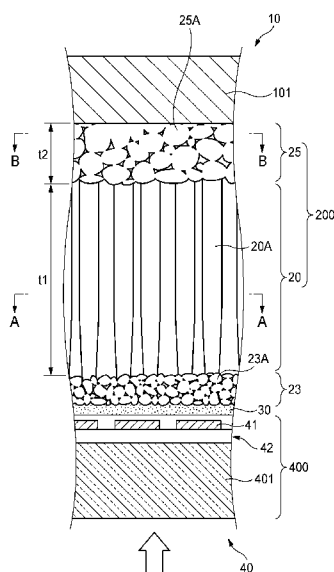
[続葉有]

(54) Title: RADIATION IMAGE SENSING DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 放射線画像検出装置及びその製造方法

[図4]

FIG. 4



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to ensure adhesion between a photosensor and a scintillator in a radiation image sensing device wherein radiation is emitted from the photosensor side toward the scintillator. A radiation image sensing device of the present invention is provided with a scintillator (200) which produces fluorescence when irradiated with radiation and a photosensor (40) which senses the fluorescence produced by the scintillator (200) as an electrical signal. The scintillator (200) is arranged at the back of the photosensor (40) in the traveling direction of the radiation and has a columnar portion (20) that is composed of a group of columnar crystals (20A), which are crystals of a fluorescent material grown into columnar shapes, and a first non-columnar portion (23) that is provided on the photosensor (40) side of the columnar portion (20).

(57) 要約: 放射線が光検出器側からシンチレータに向かって照射される放射線画像検出装置において、光検出器とシンチレータとの密着性を確保する。放射線の照射によって蛍光を発するシンチレータ 200 と、シンチレータ 200 が発した蛍光を電気信号として検出する光検出器 40 と、を備え、シンチレータ 200 は、放射線の進行方向において光検出器 40 の後側に配置されるとともに、蛍光物質の結晶が柱状に成長してなる柱状結晶 20A の群で形成された柱状部 20 およびこの柱状部 20 の光検出器 40 側に設けられる第 1 非柱状部 23 を有する。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：放射線画像検出装置及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、医療用のX線撮影装置などに用いられる放射線画像検出装置、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、X線をデジタルデータに変換するFPD (Flat Panel Detector) 等のX線画像検出装置を用いたDR (Digital Radiography) が実用化されている。X線画像検出装置は、イメージングプレートを用いるCR (Computed Radiography) 方式に比べて、即時に画像を確認できるといったメリットがあり、急速に普及が進んでいる。

[0003] X線画像検出装置には、種々の方式のものが提案されており、例えば、X線を一旦、CsI : Tl、GOS ($Gd_2O_2S : Tb$) などのシンチレータで可視光に変換し、変換した光を半導体層で電荷に変換して蓄積する間接変換方式がある。間接変換方式のX線画像検出装置は、シンチレータと、半導体層を含む光検出器とを有する。

[0004] このようなX線画像検出装置においては、例えば生体などに使用される場合には、照射するX線の量を低くすることが望ましく、発光量が高い感度の優れたシンチレータが望まれている。そこで、光検出器近傍での発光量を高めるために、光検出器のガラス基板上にCsI等のシンチレータを蒸着し、光検出器側からシンチレータに向けてX線を照射するように構成されたX線画像検出装置が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

[0005] ここで、理論上は、シンチレータの結晶相が厚いほど感度が向上するが、実際には結晶相の厚みをある程度以上厚くすると、光がシンチレータを通過する際に減衰したり散乱したりして、十分な感度が得られなかったり、画像のボケが生じるなどの問題がある。そのため、発した蛍光をガイドする柱状結晶の集合体を用いられている（例えば、特許文献3）。このような柱状結

晶によってシンチレータのパネルの厚み方向に光がガイドされて光検出器に入射するので、検出画像の鮮鋭度が向上する。

- [0006] ここで、特許文献3のX線画像検出装置は、光電変換素子を備えたセンサ基板と、センサ基板上に配され、大気圧プラズマ処理された表面を有する蛍光体下地層と、この蛍光体下地層上に接して形成された柱状結晶を含む蛍光体層（シンチレータ）とを備えている。このような下地層への大気圧プラズマ処理により、下地層と蛍光体層との密着性を高めている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特許第3333278号
特許文献2：日本国特開2001-330677号公報
特許文献3：日本国特開2004-325442号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] X線画像検出装置では、シンチレータと光検出器のセンサ基板との密着性が極めて重要である。特許文献3では下地層と蛍光体層との密着性を向上させているが、この構成ではセンサ基板とシンチレータとの密着性を確保することはできない。

センサ基板との密着性が悪ければ落下等の衝撃時にセンサ基板からシンチレータが分離し、分離した部分に直接衝撃が加わるとシンチレータが損傷するおそれがある。また、密着性が悪ければ、シンチレータとセンサ基板との熱膨張量の違いなどにより、センサ基板からシンチレータが剥離し易い。更に、センサ基板とシンチレータとの密着性にムラが生じると、検出画像の画質に影響する。

- [0009] 以上から、本発明は、光検出器とシンチレータとの密着性を確保することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の放射線画像検出装置は、放射線の照射によって蛍光を発するシンチレータと、前記シンチレータが発した蛍光を電気信号として検出する光検出器と、を備え、前記シンチレータは、放射線の進行方向において前記光検出器の後側に配置されるとともに、蛍光物質の結晶が柱状に成長してなる柱状結晶の群で形成された柱状部及びこの柱状部の前記光検出器側に設けられる第1非柱状部を有する。

[0011] また、本発明の放射線画像検出装置の製造方法は、上述のシンチレータの製造方法であって、気相堆積法によって、前記蛍光物質の結晶を前記支持体上に堆積させて、前記シンチレータの柱状部と第1非柱状部を前記支持体上に形成し、前記第1非柱状部を形成するときの真空度、支持体温度、及び蒸着レートの条件のうち、少なくともいずれかの条件を変更して、前記柱状部を形成する。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] X線画像検出装置の概略構成を模式的に示す側断面図である。

[図2] 光検出器の概略構成を模式的に示す側断面図である。

[図3] センサ基板を模式的に示す平面図である。

[図4] 柱状部、第1非柱状部、及び第2非柱状部を有するシンチレータを模式的に示す側断面図である。

[図5] 柱状部の柱状結晶断面を示す電子顕微鏡写真である（SEM画像）。

[図6] 非柱状部の断面を示す電子顕微鏡写真である（SEM画像）。

[図7] 柱状部及び第1非柱状部を有するシンチレータを模式的に示す側断面図である。

[図8] センサ基板にシンチレータが直接蒸着された構成を模式的に示す側断面図である。

[図9] 図8の構成におけるシンチレータを模式的に示す側断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態を説明するためのX線画像検出装置（放射線画像検出装置）の一例を図1～図6を参照して説明する。

なお、既に述べた構成と同様の構成については同一符号を付してその説明を省略し、既に述べた構成との差異についてのみ説明する。

[0014] 〔１．全体構成〕

図１は、間接変換方式のＸ線画像検出装置１の概略構成を模式的に示す側断面図である。Ｘ線画像検出装置１は、Ｘ線の照射によって発光するシンチレータ２００を含むシンチレータパネル１０と、シンチレータ２００で発光した光を電気信号として検出する光検出器４０とを備えている。

[0015] Ｘ線画像検出装置１では、図１の白抜き矢印で示すように、被写体を通してＸ線が光検出器４０側からシンチレータ２００に向かって照射される。シンチレータパネル１０は、Ｘ線の進行方向において光検出器４０よりも後側に配置されている。Ｘ線が光検出器４０のセンサ基板４００を介してシンチレータ２００に入射すると、シンチレータ２００がＸ線を吸収して発光し、その光はセンサ基板４００に形成された光電変換素子４１に入射する。センサ基板４００の光電変換素子４１に蓄積された電荷は電気信号として出力される。

[0016] シンチレータパネル１０へのＸ線入射方向側とは反対側には、光検出器４０を駆動制御する制御モジュール５０が設けられている。制御モジュール５０は、センサ基板４００を駆動制御する制御部としてのＩＣや、画像信号を処理するＩＣ等が実装された回路基板、及び電源回路などを有する。この制御モジュール５０は、シンチレータパネル１０及び光検出器４０に一体に組み付けられている。

[0017] 〔２．光検出器の構成〕

図２は、光検出器４０の構成を模式的に示す側断面図である。図３は、センサ基板４００の構成を模式的に示す平面図である。光検出器４０は、半導体層が形成された平面視矩形状のセンサ基板４００を有する。センサ基板４００は、ガラス等の絶縁性基板４０１と、 α -Ｓｉフォトダイオード等の光電変換素子４１と、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ：Thin Film Transistor）からなるスイッチング素子４２とを含んで構成されている。

- [0018] 絶縁性基板 401 としては、例えば、ガラス基板、各種セラミック基板、樹脂基板を用いることができる。なお、絶縁性基板 401 の材料は、これらに限られるものではない。
- [0019] 光電変換素子 41 は、シンチレータ 200 から入射した光（図 2 の実線矢印）を電荷に変換する光導電層 410 と、光導電層 410 にバイアス電圧を印加するためのバイアス電極 411 と、光導電層 410 に蓄積された電荷を収集する電荷収集電極 412 とが積層されて構成されている。図 3 に示すように、光電変換素子 41 は二次元配列され、各光電変換素子 41 は光検出器 40 によって検出される画像の画素を構成する。
- [0020] 各光電変換素子 41 には、図 3 に示すように、スイッチング素子 42、ゲート線 43、及びデータ線 44 がそれぞれ設けられている。各ゲート線 43 及び各データ線 44 は、接続端子 45 まで延設され、この接続端子 45 に接続された異方性導電膜等のフレキシブル配線 46 を介して制御モジュール 50（図 1）の回路基板に接続されている。その回路基板に実装された制御部からゲート線 43 を通じて送られる制御信号により、各スイッチング素子 42 のオンオフが行単位で切り替えられ、スイッチング素子 42 がオン状態にある光電変換素子 41 の電荷がデータ線 44 を介して回路基板の信号処理部に画像信号として読み出される。光電変換素子 41 の電荷が行単位で順に読み出されることにより、二次元画像が検出される。
- [0021] なお、上記の構成では、ゲート線 43 とデータ線 44 とが直交して延設されているが、ゲート線 43 及びデータ線 44 が平行に延設され、センサ基板 400 の周端部の一辺に配置された接続端子にこれらゲート線 43 及びデータ線 44 が接続される構成であってもよい。
- [0022] 上述のゲート線 43、データ線 44、スイッチング素子 42、及び光電変換素子 41 は、絶縁性基板 401 のシンチレータパネル 10 側の面に形成されている。これらゲート線 43、データ線 44、スイッチング素子 42、及び光電変換素子 41 は、フォトエッチングプロセス等により、絶縁性基板 401 上に順次形成されている。図 2 では、センサ基板 400 の最表層に設け

られた樹脂製の膜 47 によってセンサ基板 400 の表面が平坦化されているが、この樹脂製の膜 47 はなくてもよい。センサ基板 400 とシンチレータパネル 10 とは、接着層 48 を介して貼り合わせられている。

[0023] なお、センサ基板 400 とシンチレータパネル 10 との間には、接着層 48 や樹脂製の膜 47 がなくてもよく、センサ基板 400 表面とシンチレータパネル 10 とを対向させて直接密着させていてもよい。

また、後述する例（図 8 及び図 9）のように、センサ基板 400 上にシンチレータが蒸着形成されていてもよい。

[0024] [3. シンチレータパネルの構成]

[3-1. 全体構成]

シンチレータパネル 10 は、図 1 に示すように、支持体（基板）101 と、支持体 101 上に気相堆積法によって蒸着されたシンチレータ 200 と、シンチレータ 200 を被覆して支持体 101 上に封止するパリレン等の保護膜（防湿膜）30 とを有する。気相堆積法によって形成されたパリレンの保護膜は、シンチレータ 200 との密着性が良く、その上柔軟性を有するので、支持体 101 のソリ等への追従性が良い。

[0025] 支持体 101 は、X 線の透過率が高くかつ光を反射する Al 等の材料で板状に形成されている。

支持体 101 としては、Al 製の板に限らず、カーボン板、CFRP (carbon fiber reinforced plastic)、ガラス板、石英基板、サファイア基板などから適宜選ぶことができ、支持体表面にシンチレータ 200 を形成させる限りにおいて特にこれらに限定されない。ただし、支持体 101 が光の反射部材を兼ねる場合には、Al 等の軽金属を支持体の材料として用いるとよい。

[0026] 本例のシンチレータ 200 は、CsI : Tl（タリウム賦活ヨウ化セシウム）を蛍光物質材料に用いて形成されているが、その他の材料、例えば、NaI : Tl（タリウム賦活ヨウ化ナトリウム）、CsI : Na（ナトリウム賦活ヨウ化セシウム）等を用いて形成されていてもよい。なお、発光スペク

トルが a-Si フォトダイオードの分光感度の極大値（550nm 付近）と適合する点、及び、湿度による経時的な劣化が生じがたいという点で、CsI：Tl を材料に用いてシンチレータ 200 を形成することが好ましい。

[0027] 図 4 は、シンチレータ 200 の構造を模式的に示す側断面図である。シンチレータ 200 は、蛍光物質の結晶が柱状に成長してなる柱状結晶 20A の群で形成された柱状部 20 と、柱状部 20 の光検出器 40 側に設けられた第 1 非柱状部 23 と、柱状部の 20 の第 1 非柱状部 23 側とは反対側、すなわち柱状部 20 と支持体 101 の間に設けられた非柱状部 25 とを有する。シンチレータ 200 において、第 1 非柱状部 23 は白抜き矢印で示す X 線の入射側に配置され、第 2 非柱状部 25 は X 線の入射側とは反対側に配置されている。

[0028] X 線の照射によってシンチレータ 200 が発した蛍光は、柱状結晶 20A によって柱の高さ方向にガイドされ、光検出器 40 に入射する。このとき、支持体 101 側に進行した光の一部は、支持体 101 によって反射されて光検出器 40 に入射する。

[0029] [3-2. 柱状部の構成]

柱状部 20 は、多数の柱状結晶 20A の集合体であり、図 4 に示した例では、各柱状結晶 20A は支持体 101 に対してほぼ垂直に起立する。本例の柱状結晶 20A は、先端側がすばまった形状とされている。柱状結晶 20A の先端部は、研磨によって平坦化されていてもよい。光検出器 40 の 1 つの画素（光電変換素子 41）に対して、複数の柱状結晶 20A の先端部が対向する。

[0030] 図 5 は、図 4 の A-A 断面（柱状部 20 の高さ方向略中央の断面）における柱状部 20 の電子顕微鏡写真である。隣り合う柱状結晶 20A の間には、空隙がある（図 5 で濃く見える部分）。柱状結晶 20A は、結晶の成長方向に対しほぼ均一な断面径を有する。柱状部 20 の一部では、隣り合う柱状結晶 20A が互いに結合して一体の柱状体を構成している（例えば、図 5 の P）。

[0031] 柱状結晶 20A の径（断面径）は、 $2\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下であることが、効率的な導光性を与える観点から好ましく、 $6\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。柱状部 20 の径が細すぎると耐衝撃性が低くなるので、柱状部 20 の径は $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、径が太すぎると、光検出器 40 の画素当たりの柱状結晶 20A の数が少なくなるので、柱状結晶 20A にクラックが入ってしまった際にその画素の信号に欠陥が生じる確率が高くなってしまう。このため、柱状部 20 の径は $8\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0032] なお、柱状結晶 20A の結晶径とは、柱状結晶 20A の成長方向上側から観察した結晶の最大径を示す。具体的な測定方法としては、柱状結晶 20A の高さ方向に対して垂直な面から SEM（走査型電子顕微鏡）で観察することで柱径（断面径）を測定する。1 回の撮影でシンチレータパネル 10 を表面（支持体 101 とは反対側の面）から見た時に柱状結晶 20A が 100 本から 200 本観察できる倍率（約 2000 倍程度）で観察し、1 撮影に含まれる結晶全てに対し、高さ方向に走査して得られる柱径の最大値を測定して平均した値を採用する。柱径（ μm ）は小数点以下 2 桁まで読み、平均値を JIS Z 8401 に従い小数点以下 2 桁目を丸めた値とした。

[0033] また、柱状部 20 の厚みは、必要な感度に対応する X 線吸収能を考慮して、 $500\mu\text{m}$ 以上に決められる。ただし、柱状部 20 の厚みが厚すぎても、光の減衰及び散乱のため発光効率が低下しがちである。このため、柱状部 20 の厚みは、感度及び発光効率のそれぞれを考慮した適切な値に決められる。

[0034] [3-3. 非柱状部の構成]

(1) 第 1 非柱状部の構成

第 1 非柱状部 23 は、図 4 に示すように、略球形あるいは不定形の非柱状結晶 23A（の群）を含んで構成されている。なお、第 1 非柱状部 23 は、アモルファス（非晶質）の部分を含むことがある。

[0035] 第 1 非柱状部 23 では、図 5 の柱状結晶 20A に比較して径の小さい非柱

状結晶 2 3 A が互いに不規則に結合したり重なり合ったりしており、結晶間の明確な空隙は殆ど認められない。このため、非柱状結晶 2 3 A 同士が、第 1 非柱状部 2 3 の厚み方向に融着したり、この厚み方向に直交する面内方向にも融着したりすることが多い。また、第 1 非柱状部 2 3 にアモルファスの部分が含まれるときには、非柱状結晶 2 3 A とアモルファスの部分が厚み方向や面内方向に融着することもある。

[0036] 第 1 非柱状部 2 3 の厚みは、 $3\ \mu\text{m}$ 以上、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。柱状部 2 0 の結晶成長方向先端部（少なくとも柱状結晶 2 0 A と柱状結晶 2 0 A の間）を確実に覆ってシンチレータ 2 0 0 の表面を平坦化するためには、第 1 非柱状部 2 3 の厚みは $3\ \mu\text{m}$ 以上あることが好ましい。また、光ガイド効果を有しない第 1 非柱状部 2 3 の厚みが厚すぎると、第 1 非柱状部 2 3 において光が画素間で交錯して画像ボケが生じ易くなるので、第 1 非柱状部 2 3 の厚みは $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、第 1 非柱状部 2 3 の厚みは、柱状部 2 0 の先端部を確実に被覆可能な最小の厚みで足りる。すなわち、第 1 非柱状部 2 3 の厚みが小さいほど、高価な蛍光材料の使用量を節約でき、コストダウンできる。

この第 1 非柱状部 2 3 の厚みは薄いため、柱状結晶 2 0 A で発光した光の第 1 非柱状部 2 3 における減衰及び散乱等は無視しうる。

[0037] なお、第 1 非柱状部 2 3 は、製造時の条件等によっては単一の層でなく複数の層が積層された構造とされる場合もある。このような場合、第 1 非柱状部 2 3 の厚みは、柱状結晶 2 0 A の結晶成長方向先端から第 1 非柱状部 2 3 の最表層の表面までの厚みをいう。

[0038] 第 1 非柱状部 2 3 の空隙率は、第 1 非柱状部 2 3 の平面視の面積、第 1 非柱状部 2 3 の厚み、CsI 密度、及び実際に測定したシンチレータパネル 1 0 の重量などに基づいて算出される。そのようにして算出された第 1 非柱状部 2 3 の厚み方向全体の空隙率は、 10% 以下である。なお、第 1 非柱状部 2 3 の空隙率を決める際には、第 1 非柱状部 2 3 の厚みも考慮して決めてよい。

[0039] 図4に示した例では、第1非柱状部23の結晶径は、第2非柱状部25の結晶径よりも小さいが、これに限られない。

第1非柱状部23の非柱状結晶23Aには、第2非柱状部25の結晶径の好適な範囲（後述）よりも広い範囲の径を採用しうる。略球形の非柱状結晶23Aの径が極めて小さく空隙率が0に近づくことは、柱状部20の先端部を第1非柱状部23が覆う意味で好ましい。また、非柱状結晶23Aが互いに結合し大径化して空隙率が0に近づくことも、同様の意味で好ましい。したがって、第1非柱状部23における結晶径は、あまりに大径でシンチレータ表面の平坦性が失われない限りにおいて、適宜な径に決められる。

[0040] このような第1非柱状部23により、柱状部20における成長方向先端部の少なくとも柱状結晶20Aと柱状結晶20Aの間が覆われ、これによって、シンチレータ200のセンサ基板400に対向する部分が平坦化される。前述の保護膜30は、この第1非柱状部23の表面を被覆する。この保護膜30を介してシンチレータ200はセンサ基板400に密着する。

[0041] （2）第2非柱状部の構成

第2非柱状部25は、図4に示すように、略球形あるいは不定形の非柱状結晶25A（の群）を含んで構成されている。なお、第2非柱状部25は、アモルファス（非晶質）の部分を含むことがある。

[0042] 非柱状結晶25Aの形状は、結晶間に空隙が維持され易く、反射効率を高くできる観点から、略球状であることが好ましい。すなわち、第2非柱状部25は、球状に近い結晶（略球状結晶である非柱状結晶25A）の集合体で構成されることが好ましい。

[0043] 図6は、図4のB-B断面（第2非柱状部25の厚み方向基端側の断面）における第2非柱状部25の電子顕微鏡写真である。第2非柱状部25では、図5の柱状結晶20Aに比較して径の小さい非柱状結晶25Aが互いに不規則に結合したり重なり合ったりしており、結晶間の明確な空隙は殆ど認められない。このため、非柱状結晶25A同士が、第2非柱状部25の厚み方向に融着したり、この厚み方向に直交する面内方向にも融着したりすること

が多い。また、第2非柱状部25にアモルファスの部分が含まれるときには、非柱状結晶25Aとアモルファスの部分が厚み方向や面内方向に融着することもある。また、図6における空隙は、図5における空隙よりも少ない。図5及び図6の観察結果から、第2非柱状部25の空隙率は柱状部20の空隙率よりも低い。

[0044] 第2非柱状部25の空隙率は、第2非柱状部25の支持体101への蒸着面積、第2非柱状部25の厚み、CsI密度、及び実際に測定したシンチレータパネル10の重量などに基づいて算出される。

[0045] 第2非柱状部25は、支持体101上に蒸着の初期において形成され、第2非柱状部25のうち、支持体101表面に接する部分の空隙率は0あるいは略0である。このため、第2非柱状部25の基端部は支持体101との接触面全体において支持体101に密着する。

[0046] 第2非柱状部25の厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $125\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。支持体101との密着性を確保するためには、第2非柱状部25の厚みは $5\mu\text{m}$ 以上あることが好ましい。また、光ガイド効果を有しない第2非柱状部25の厚みが厚すぎると、第2非柱状部25において光が画素間で交錯して画像ボケが生じ易くなるので、第2非柱状部25の厚みは $125\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、第2非柱状部25の厚みは、支持体101との密着性と光の反射機能とが得られる最小の厚みで足りる。すなわち、第2非柱状部25の厚みが小さいほど、高価な蛍光材料の使用量を節約でき、コストダウンできる。

[0047] なお、第2非柱状部25は、製造時の条件等によっては単一の層でなく複数の層が積層された構造とされる場合もある。このような場合、第2非柱状部25の厚みは、支持体101表面から第2非柱状部25の最表層の表面までの厚みをいう。

[0048] 第2非柱状部25の如く、結晶間が癒着している場合の結晶径の測定は、隣接する非柱状結晶25A間に生じる窪み（凹）同士を結んだ線を結晶間の粒界と見なし、癒着した結晶同士を最小多角形となるように分離して結晶径

を測定し、柱状部 20 における柱状結晶 20A の径と同様にして平均値をとり、その値を採用する。

- [0049] 第 2 非柱状部 25 の非柱状結晶 25A の径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $7.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが、効率的な反射特性、及び支持体 101 との密着性を与える観点から好ましい。非柱状結晶 25A の径は、柱状結晶 20A の径よりも小さい。

ここで、非柱状結晶 25A の径が小さい方が略球形の結晶形状が維持され易いので好ましいが、非柱状結晶 25A の径が小さすぎると空隙率が 0 に近づき、第 2 非柱状部 25 が光の反射層としての役目を有しなくなるので、非柱状結晶 25A の径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、径が大きすぎると、第 2 非柱状部 25 の平坦性及び表面積が低下し、支持体 101 との密着性が低下するとともに、結晶同士が結合して空隙率が低下し反射効果が減少するので、第 2 非柱状部 25 の結晶径は $7.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

- [0050] 以上から、第 2 非柱状部 25 の反射特性に鑑みて、第 2 非柱状部 25 が含む結晶の形状及びその径、空隙率に関しては、結晶の形状が略球形で、空隙率が 0 超、10% 以下で、空隙率との関係において適切な範囲（前述した $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $7.0\ \mu\text{m}$ 以下）の径に決められることが好ましい。

第 2 非柱状部 25 における略球状の結晶の割合が高いほど、重なり合う結晶間に空隙が維持され易いので、反射効果を確保し易い。結晶径が小さい方が結晶形状が略球形に維持され易いので好ましいが、径が $0.5\ \mu\text{m}$ 未満となるほど小さすぎるときには、空隙率が 0 に近づくので、反射効果を得るのが困難となる。

また、結晶径が大きすぎるときにも、略球状の結晶同士が結合して不定形となり、結晶間の空隙が減少するため反射効果も減少する。

すなわち、略球形の結晶形状を保持し、かつ反射特性を奏功可能な所定の空隙を維持する観点から、非柱状結晶 25A の径及び第 2 非柱状部 25 の空隙率がそれぞれ決められることが好ましい。なお、第 2 非柱状部 25 の空隙

率を決める際には、第2非柱状部25の厚みも考慮して決めてよい。

[0051] (3) 第1非柱状部、第2非柱状部の構成の比較

第1非柱状部23の空隙率は上述の通り10%以下であり、第1非柱状部23の空隙率は、第2非柱状部25の空隙率よりも小さいことが好ましい。第2非柱状部25において支持体101に接する部分の空隙率は0あるいは略0であるが、第2非柱状部25の厚み全体の空隙率と、第1非柱状部23の空隙率とを比較すると、第1非柱状部23の空隙率の方が第2非柱状部25の空隙率よりも低い。すなわち、センサ基板400側に設けられる第1非柱状部23は、光の減衰及び散乱等を防止する意味で薄い方が好ましく、薄くても柱状部20の先端部を覆ってシンチレータ200が平坦化されるように、その空隙率が低い方が好ましい。また、柱状結晶20A間への保護膜30の材料流入を防止する意味でも、第1非柱状部23の空隙率は10%以下と、低い方が好ましい。

[0052] また、第1非柱状部23の厚みは上述の通り3 μ m以上50 μ m以下であり、第1非柱状部23の厚みは、第2非柱状部25の厚みよりも小さいことが好ましい。上述のように、第1非柱状部23の厚みは、柱状部20の先端部を確実に覆える程度に薄い方が好ましい。

[0053] 以上説明したような柱状部20及び第1非柱状部23、第2非柱状部25を有するシンチレータ200は、後述するように、支持体101上に気相堆積法を用いて形成しうる。なお、第2非柱状部25、柱状部20、及び第1非柱状部23は、この順序で時間的に連続して形成されていても、それぞれが時間をおいて形成されていてもよい。

[0054] 支持体101上に、真空度及び支持体温度を含む所定の条件で第2非柱状部25を形成した後、これらの条件を変更することによって、柱状結晶20Aの成長が開始する。柱状部20は、第2非柱状部25の表層部から起立している。このように第2非柱状部25をベースに柱状部20を成長させることにより、柱状部20の結晶性が良くなる。

柱状結晶20Aが所定の高さまで成長した後、真空度及び支持体温度を含

む条件を再び変更することによって、柱状部 20 上に第 1 非柱状部 23 を形成する。

- [0055] ここで、柱状部 20 と第 2 非柱状部 25 とのそれぞれの厚みを比較する。図 4 に示すように、柱状部 20 の厚みを t_1 とし、第 2 非柱状部 25 の厚みを t_2 としたとき、 t_1 と t_2 との関係が下記式を満たすことが好ましい。

$$(式) \quad 0.01 \leq (t_2 / t_1) \leq 0.25$$

- [0056] 柱状部 20 の厚み t_1 と第 2 非柱状部 25 の厚み t_2 とが上記式を満たすことで、シンチレータ 200 の厚み方向の各部分における発光効率、及び光の拡散が防止される領域並びに光が反射される領域のそれぞれが好適な範囲となり、光の発光効率、光の検出効率、及び画像の解像度が向上する。第 2 非柱状部 25 の厚み t_2 が厚すぎる場合には、発光効率の低い領域が増え、感度の低下が懸念される。そのような観点から、 (t_2 / t_1) は、0.02 以上 0.1 以下の範囲であることがより好ましい。

- [0057] なお、上述の光検出器 40 及びシンチレータパネル 10 には、例えば OPC（有機光電変換材料）、有機 TFT、非晶質酸化物（例えば、a-IGZO）を用いた TFT、フレキシブル材料（アラミド、バイオナノファイバー）などを使用することができる。これらのデバイス関連材料については後述する。

- [0058] [4. 柱状部及び非柱状部に関する作用効果]

以下、柱状部 20、第 1 非柱状部 23、及び第 2 非柱状部 25 に関する主な作用効果を述べる。

柱状部 20 は第 1 非柱状部 23 や第 2 非柱状部 25 に比べ結晶性が良く、蛍光の発光効率が高い。また、その結晶形状が柱状であって、空隙を介して隣り合う柱状結晶 20A が支持体 101 の厚み方向に立設されているので、柱状結晶 20A は、光のガイドとなって柱の高さ方向に光を導光する。ここで、シンチレータ 200 の光学特性に寄与する第 2 非柱状部 25 及び柱状部 20 に関し、柱状部 20 がシンチレータ 200 において X 線の入射側でかつ光検出器 40 に近接する位置に配置されたことにより、センサ基板 400 を

透過した直後の殆ど減衰していないX線が柱状部20に入射して光に変換され、その蛍光が光検出器40に迅速に入射するので、光検出器40への入射光量を大きくできる。すなわち、シンチレータ200の利用可能な発光量を大きくできる。このことと、柱状結晶20Aによる光ガイド効果によって画素間の光拡散が抑制されることから、検出画像を鮮鋭化できる。

[0059] 一方、柱状結晶20Aに比べて小径である粒状の結晶と、柱状部20に比べて低い空隙率とされた所定の空隙とを有する第2非柱状部25は、主に柱状部20で発光して支持体101側に進行した光を光検出器40に向かって反射する。この第2非柱状部25による光の反射は、支持体101による光の反射と共に、シンチレータ200が発した光の利用効率向上に寄与する。これにより、光検出器40に入射し、画像検出に用いられる光量が増大するので、検出画像をより一層鮮鋭化できる。なお、第2非柱状部25が光の反射特性を持つため、支持体は、ガラス、カーボンなどの光反射率が低い材料によって形成されていてもよい。

[0060] なお、シンチレータパネル10において、支持体101を設けなくてもよい。つまり、蒸着用の基板を用いてシンチレータ200を蒸着形成した後、基板からシンチレータ200を剥離して用いることも可能である。

[0061] 更に、柱状部20の光検出器40側に第1非柱状部23が設けられ、各柱状結晶20Aの先端部が第1非柱状部23によって覆われるので、シンチレータ200のセンサ基板400側の部分が平坦化される。これにより、柱状結晶20Aの先端部によって保護膜30が破れることなく、保護膜30による気密性を維持でき、シンチレータ200の潮解によるシンチレータ200の性能劣化を防止できる。

また、シンチレータ200が平坦化されることで、保護膜30を介してシンチレータ200をセンサ基板400に密着できる。センサ基板400との密着性にムラが生じると検出画像にムラが表れ易いが、そのようなことがなく、検出画像の画質を均一化できる。

[0062] このようにシンチレータ200とセンサ基板400との密着性が確保され

ることにより、落下衝撃時などにシンチレータ 200 に加わった外力がセンサ基板 400 によって緩衝されるので、耐衝撃性を向上させることができる。特に、X線画像検出装置 1 が装置筐体に貼り合わせられる場合に、装置筐体からの荷重を受けても、シンチレータ 200 が損傷しにくくできる。

また、センサ基板 400 との密着性確保により、熱膨張量の違いによってシンチレータ 200 がセンサ基板 400 から剥離することを防止できる。

以上から、X線画像検出装置 1 において、第 1 非柱状部 23 を設けることで、センサ基板 400 とシンチレータ 200 との密着性を確保することができる。一方、支持体 101 側に第 2 非柱状部 25 を設ければ、シンチレータ 200 に反射特性を持たせることができる。第 2 非柱状部 25 を有していない構成については後述する（図 7）。

[0063] また、このような第 1 非柱状部 23 によって、保護膜 30（図 1）の成膜時にパリレン等の材料が柱状結晶 20A 間に入り込むことを防止できる。柱状結晶 20A 間の空隙にパリレン等が入り込むと、柱状結晶 20A と、隣り合う柱状結晶 20A の間の領域との屈折率差が小さくなり、これによって光の臨界角が大きくなって、柱状結晶 20A による厚み方向への導光性能が低下する。具体的には、CsI の屈折率が 1.8 に対して、空気の屈折率が 1 のため、このときの臨界角は 34° であるが、CsI の屈折率が 1.8 に対して、パリレンの屈折率が 1.5 のため、このときの臨界角は 56° となってしまう、柱状結晶 20A の導光性能が低下する。第 1 非柱状部 23 の形成により、このような不具合発生を防止できる。

[0064] 更に、第 2 非柱状部 25 が柱状部 20 と支持体 101 との間に介在することにより、支持体 101 との密着性も向上する。すなわち、柱状部 20 が支持体 101 表面に直接形成されている構成に比べてシンチレータ 200 における支持体 101 に対向する部分の平坦度及び表面積が増加するので、支持体 101 との密着性が向上する。これにより、支持体 101 とシンチレータ 200 との熱膨張量の違い（熱伝導率の違い）などで支持体 101 からシンチレータ 200 が剥離することを防止できる。このことは、X線入射側とは

反対側に配置される支持体 101 に、同じく X 線入射側とは反対側に設けられる制御モジュール 50 の熱が伝搬し易い X 線画像検出装置 1 においてその効果が大きい。

[0065] このような第 1 非柱状部 23 及び第 2 非柱状部 25 によってそれぞれ、センサ基板 400 との密着性、及び支持体 101 との密着性の両方が確保されるので、これらセンサ基板 400 及び支持体 101 からの剥離強度が向上し、これによってシンチレータパネル 10 全体の強度が向上する。

[0066] このような X 線画像検出装置 1 によれば、X 線画像を高感度、高精細に検出できるとともに、センサ基板 400 及び支持体 101 とシンチレータ 200 との密着性の向上により、信頼性を向上させることができる。

[0067] 以上説明した X 線画像検出装置 1 は、医療用の X 線撮影装置をはじめ、様々な装置に組み込んで使用することができる。特に、低放射線照射量で鮮鋭な画像を検出することを要求されるマンモグラフィ装置には、高感度、高精細であるという特徴を有する本例の X 線画像検出装置 1 を好適に使用できる。更に、X 線画像検出装置 1 が X 線撮影装置に着脱可能な可搬なカセットとして構成される場合には、落下衝撃を受ける可能性が高く、センサ基板 400 及び支持体 101 との密着によるシンチレータ 200 の耐衝撃性の確保が重要なので、上述したセンサ基板 400 及び支持体 101 のそれぞれとの密着性向上の効果が大きい。

また、X 線画像検出装置 1 は、医療用の X 線撮影装置のほか、例えば、工業用の X 線撮影装置として非破壊検査に用いたり、或いは、電磁波以外の粒子線（ α 線、 β 線、 γ 線）の検出装置として用いたりすることができ、その応用範囲は広い。

[0068] [5. 変形例]

なお、以上説明した例では、シンチレータ 200 は第 2 の非柱状部 25（図 4）を備えていたが、この第 2 非柱状部 25 は、図 7 のように設けられていなくてもよい。図 7 に示すシンチレータ 210 は、柱状部 20 と、第 1 非柱状部 23 とを有する。このような構成では、主として柱状部 20 で発光し

た光は、A 1 製の反射部材として構成された支持体 1 0 1 によってセンサ基板 4 0 0 に向けて反射される。

[0069] 図 8 及び図 9 は、センサ基板にシンチレータが直接蒸着された例を示す。図 8 の X 線画像検出装置 2 は、光検出器 4 0 と、光検出器 4 0 のセンサ基板 4 0 0 に一体に形成されたシンチレータ 2 2 0 とを備えている。シンチレータ 2 2 0 は、支持体を有しておらず、センサ基板 4 0 0 上に蒸着形成されている。シンチレータ 2 2 0 を被覆する保護膜 3 1 は、センサ基板 4 0 0 上にシンチレータ 2 2 0 を封止する。

[0070] 図 9 は、シンチレータ 2 2 0 の構成を示す模式図である。センサ基板 4 0 0 上に気相堆積法により、第 1 非柱状部 2 3、柱状部 2 0、第 2 非柱状部 2 5 の順で形成される。図 9 の構成では、主として柱状結晶 2 0 A で発光した光のうちセンサ基板 4 0 0 側とは反対側に進行した光を第 2 非柱状部 2 5 によってセンサ基板 4 0 0 に向けて反射させている。また、第 2 の非柱状部 2 5 によって、柱状結晶 2 0 A 間への保護膜材料の流入を防止できる。

ここで、第 1 非柱状部 2 3 は、センサ基板 4 0 0 上に蒸着の初期において形成され、第 1 非柱状部 2 3 のうち、センサ基板 4 0 0 の最表層に接する部分の空隙率は 0 あるいは略 0 である。このため、第 1 非柱状部 2 3 の基端部はセンサ基板 4 0 0 との接触面全体においてセンサ基板 4 0 0 に密着する。

[0071] ここで、第 1 非柱状部 2 3 の形成により、シンチレータにおけるセンサ基板 4 0 0 に対向する表面積（図 8 及び図 9 の例ではセンサ基板 4 0 0 との接触面積）を増やし、かつシンチレータ表面が平坦化されることによって、センサ基板 4 0 0 とシンチレータとの密着性が向上する点は、前述の図 1 ～図 6 に係る構成の場合と同様であるが、図 8 及び図 9 に係る構成（直接蒸着）では、シンチレータとの密着性が A 1 等と比較して悪い絶縁性基板 4 0 1 （通常、ガラス）に対してシンチレータが蒸着形成されるため、センサ基板 4 0 0 とシンチレータとの密着性の要求がより高い。すなわち、熱伝導率が A 1 等と比べて低いガラス基板とシンチレータとの密着性は良くない。この意味で、第 1 非柱状部 2 3 の形成によってセンサ基板 4 0 0 とシンチレータ 2

20との密着性を確保できる効果は、A1製の支持体101をシンチレータ200の蒸着基板として用いてシンチレータパネル10とセンサ基板400とを貼り合わせる場合（図1～図6）の効果よりも大きい。

[0072] [6. 適用可能なデバイス材料]

[6-1. 有機光電変換（OPC；Organic photoelectric conversion）材料]

上述した光電変換素子41（図2）に、例えば特開2009-32854号公報に記載されたOPC（有機光電変換）材料を用いることができる。このOPC材料により形成された膜（以下、OPC膜という）を光電変換素子41の光導電層410として使用できる。OPC膜は、有機光電変換材料を含み、蛍光体層から発せられた光を吸収し、吸収した光に応じた電荷を発生する。このように有機光電変換材料を含むOPC膜であれば、可視域にシャープな吸収スペクトルを持ち、蛍光体層による発光以外の電磁波がOPC膜に吸収されることがほとんどなく、X線等の放射線がOPC膜で吸収されることによって発生するノイズを効果的に抑制することができる。

[0073] OPC膜を構成する有機光電変換材料は、蛍光体層で発光した光を最も効率良く吸収するために、その吸収ピーク波長が、蛍光体層の発光ピーク波長と近いほど好ましい。有機光電変換材料の吸収ピーク波長と蛍光体層の発光ピーク波長とが一致することが理想的であるが、双方の差が小さければ蛍光体層から発せられた光を十分に吸収することが可能である。具体的には、有機光電変換材料の吸収ピーク波長と、蛍光体層の放射線に対する発光ピーク波長との差が、10nm以内であることが好ましく、5nm以内であることがより好ましい。

[0074] このような条件を満たすことが可能な有機光電変換材料としては、例えば、アリーリデン系有機化合物、キナクリドン系有機化合物、及びフタロシアニン系有機化合物が挙げられる。例えばキナクリドンの可視域における吸収ピーク波長は560nmであるため、有機光電変換材料としてキナクリドンを用い、蛍光体層の材料としてCsI（TI）を用いれば、上記ピーク波長

の差を5 nm以内にすることが可能となり、OPC膜で発生する電荷量をほぼ最大にすることができる。

[0075] バイアス電極411及び電荷収集電極412の間に設けられる有機層の少なくとも一部をOPC膜によって構成することができる。この有機層は、より具体的には、電磁波を吸収する部位、光電変換部位、電子輸送部位、正孔輸送部位、電子ブロッキング部位、正孔ブロッキング部位、結晶化防止部位、電極、及び層間接触改良部位等の積み重ね若しくは混合により形成することができる。

[0076] 上記有機層は、有機p型化合物又は有機n型化合物を含有することが好ましい。有機p型半導体（化合物）は、主に正孔輸送性有機化合物に代表されるドナー性有機半導体（化合物）であり、電子を供与しやすい性質がある有機化合物をいう。更に詳しくは2つの有機材料を接触させて用いたときにイオン化ポテンシャルの小さい方の有機化合物をいう。したがって、ドナー性有機化合物としては、電子供与性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン化合物、スチリルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、カルバゾール化合物、ポリシラン化合物、チオフェン化合物、フタロシアニン化合物、シアニン化合物、メロシアニン化合物、オキソノール化合物、ポリアミン化合物、インドール化合物、ピロール化合物、ピラゾール化合物、ポリアリーレン化合物、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体等を用いることができる。なお、これらに限らず、n型（アクセプター性）化合物として用いた有機化合物よりもイオン化ポテンシャルの小さい有機化合物であればドナー性有機半導体として用いることができる。

[0077] 有機n型半導体（化合物）は、主に電子輸送性有機化合物に代表されるアクセプター性有機半導体（化合物）であり、電子を受容しやすい性質がある

有機化合物をいう。更に詳しくは2つの有機化合物を接触させて用いたときに電子親和力の大きい方の有機化合物をいう。したがって、アクセプター性有機化合物は、電子受容性のある有機化合物であればいずれの有機化合物も使用可能である。例えば、縮合芳香族炭素環化合物（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含有する5ないし7員のヘテロ環化合物（例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、イソキノリン、プテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントロリン、テトラゾール、ピラゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、カルバゾール、プリン、トリアゾロピリダジン、トリアゾロピリミジン、テトラザインデン、オキサジアゾール、イミダゾピリジン、ピラリジン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、ジベンズアゼピン、トリベンズアゼピン等）、ポリアリーレン化合物、フルオレン化合物、シクロペンタジエン化合物、シリル化合物、含窒素ヘテロ環化合物を配位子として有する金属錯体などが挙げられる。なお、これらに限らず、ドナー性有機化合物として用いた有機化合物よりも電子親和力の大きな有機化合物であればアクセプター性有機半導体として用いることができる。

[0078] p型有機色素又はn型有機色素としては、公知のものを用いることができるが、好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素（ゼロメチンメロシアニン（シンプルメロシアニン）を含む）、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピ

ロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素、縮合芳香族炭素環系色素（ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、テトラセン誘導体、ピレン誘導体、ペリレン誘導体、フルオランテン誘導体）等が挙げられる。

[0079] 1対の電極間に、p型半導体層とn型半導体層とを有し、該p型半導体とn型半導体の少なくともいずれかが有機半導体であり、かつ、それらの半導体層の間に、該p型半導体及びn型半導体を含むバルクヘテロ接合構造層を中間層として有する光電変換膜（感光層）を好適に用いることができる。このように、光電変換膜において、バルクヘテロ接合構造層を含ませることにより有機層のキャリア拡散長が短いという欠点を補い、光電変換効率を向上させることができる。なお、上記バルクヘテロ接合構造については、特開2005-303266号公報において詳細に説明されている。

[0080] 光電変換膜の厚みは、蛍光体層からの光を吸収する点では膜厚は大きいほど好ましいが、電荷分離に寄与しない割合を考慮すると、30nm以上300nm以下が好ましく、より好ましくは、50nm以上250nm以下、特に好ましくは80nm以上200nm以下である。

上述したOPC膜に関するその他の構成は、例えば、特開2009-32854号公報の記載が参考となる。

[0081] [6-2. 有機TFT (Thin Film Transistor)]

上述したTFTスイッチング素子42には、無機材料が使われることが多いが、例えば特開2009-212389号公報に記載されたように、有機材料を使用することができる。有機TFTはいかなるタイプの構造でもよいが、最も好ましいのは電界効果型トランジスタ（FET）構造である。このFET構造は、最下層に基板を配置し、その上面の一部にゲート電極を設け

、更に該電極を覆い、かつ電極以外の部分で基板と接するように絶縁体層を設けている。更に絶縁体層の上面に半導体活性層を設け、その上面の一部にソース電極とドレイン電極とを隔離して配置している。なお、この構成はトップコンタクト型素子と呼ばれるが、ソース電極とドレイン電極とが半導体活性層の下部にあるボトムコンタクト型素子も好ましく用いることができる。また、キャリアが有機半導体膜の膜厚方向に流れる縦型トランジスタ構造であってもよい。

[0082] (半導体活性層)

半導体活性層は、p型有機半導体材料を用いてなる。このp型有機半導体材料は実質的に無色透明である。有機半導体薄膜の膜厚は、例えば触針式膜厚計により測定できる。膜厚の異なる薄膜を複数作製して吸収スペクトルを測定し、検量線から膜厚30nmあたりの最大吸光度に換算してもよい。

[0083] ここでいう有機半導体材料とは、半導体の特性を示す有機材料のことであり、無機材料からなる半導体と同様に、正孔（ホール）をキャリアとして伝導するp型有機半導体材料（あるいは単にp型材料、正孔輸送材料とも言う。）と、電子をキャリアとして伝導するn型有機半導体材料（あるいは単にn型材料、電子輸送材料とも言う。）がある。有機半導体材料は一般にp型材料の方が良好な特性を示すものが多く、また、一般に大気下でのトランジスタ動作安定性もp型トランジスタの方が優れているため、ここでは、p型有機半導体材料について説明する。

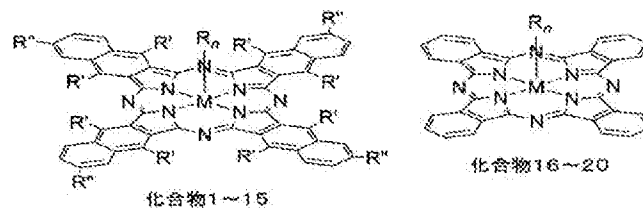
[0084] 有機薄膜トランジスタの特性の一つに、有機半導体層中のキャリアの動きやすさを示すキャリア移動度（単に移動度とも言う） μ がある。用途によっても異なるが、一般に移動度は高い方がよく、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが更に好ましい。移動度は電界効果トランジスタ（FET）素子を作製したときの特性や飛行時間計測（TOF）法により求めることができる。

[0085] 前記p型有機半導体材料は、低分子材料でも高分子材料でも良いが、好ま

しくは低分子材料である。低分子材料は、昇華精製や再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの様々な精製法が適用できるため高純度化が容易であること、分子構造が定まっているため秩序の高い結晶構造を取りやすいこと、などの理由から高い特性を示すものが多い。低分子材料の分子量は、好ましくは100以上5000以下、より好ましくは150以上3000以下、更に好ましくは200以上2000以下である。

[0086] このようなp型有機半導体材料の好ましい具体例を示す。Buはブチル基、Prはプロピル基、Etはエチル基、Phはフェニル基をそれぞれ表す。

[0087] [化1]



化合物	M	R	n	R'	R''
1	Si	OSi(<i>n</i> -Bu) ₃	2	H	H
2	Si	OSi(<i>i</i> -Pr) ₃	2	H	H
3	Si	OSiOEt ₃	2	H	H
4	Si	OSiPh ₃	2	H	H
5	Si	O(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃	2	H	H
7	Ge	OSi(<i>n</i> -Bu) ₃	2	H	H
8	Sn	OSi(<i>n</i> -Bu) ₃	2	H	H
9	Al	OSi(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃	1	H	H
10	Ga	OSi(<i>n</i> -C ₈ H ₁₇) ₃	1	H	H
11	Bu	—	—	O(<i>n</i> -Bu) ₃	H
12	Ni	—	—	O(<i>n</i> -Bu) ₃	H
13	Zn	—	—	H	<i>t</i> -Bu
14	V=O	—	—	H	<i>t</i> -Bu
15	H ₂	—	—	H	<i>t</i> -Bu
16	Si	OSiEt ₃	2	—	—
17	Ge	OSiEt ₃	2	—	—
18	Sn	OSiEt ₃	2	—	—
19	Al	OSiEt ₃	1	—	—
20	Ga	OSiEt ₃	1	—	—

[0088] (半導体活性層以外の素子構成材料)

以下に、有機薄膜トランジスタにおける半導体活性層以外の素子構成材料について説明する。これらの各材料は、いずれも可視光又は赤外光の透過率が60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることが更に好ましい。

[0089] 基板としては、必要な平滑性を有するものであれば特に制限はないが、例

例えば、ガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムなどが挙げられる。光透過性プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。また、これらのプラスチックフィルムに、有機あるいは無機のフィラーを含有させてもよい。なお、基板として、アラミド、バイオナノファイバーなどを用いて形成されたフレキシブル基板をも好適に使用しうる。

[0090] ゲート電極、ソース電極、又はドレイン電極を構成する材料としては、必要な導電性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、ITO（インジウムドーパ酸化スズ）、IZO（インジウムドーパ酸化亜鉛）、SnO₂、ATO（アンチモンドーパ酸化スズ）、ZnO、AZO（アルミニウムドーパ酸化亜鉛）、GZO（ガリウムドーパ酸化亜鉛）、TiO₂、FTO（フッ素ドーパ酸化スズ）などの導電性酸化物、PEDOT/PSS（ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）/ポリスチレンスルホン酸）などの導電性ポリマー、カーボンナノチューブなどの炭素材料が挙げられる。これらの電極材料は、例えば真空蒸着法、スパッタリング、溶液塗布法等の方法で成膜することができる。

[0091] 絶縁層に用いられる材料としては、必要な絶縁効果を有するものであれば特に制限はないが、例えば、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、アルミナなどの無機材料、ポリエステル（PEN（ポリエチレンナフタレート）、PET（ポリエチレンテレフタレート）など）、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリレート、エポキシ樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ノボラック樹脂、PVA（ポリビニルアルコール）、PS（ポリスチレン）、などの有機材料が挙げられる。これらの絶縁膜材料は、例えば真空蒸着法、スパッタリング、溶液塗布法等の方法で成膜することができる。

上述した有機TFTに関するその他の構成は、例えば、特開2009-212389号公報の記載が参考となる。

[0092] [6-3. 非晶質酸化物半導体]

上述したTFTスイッチング素子42には、例えば特開2010-186860号公報に記載された非晶質酸化物を使用することができる。ここで、特開2010-186860号に記載された電界効果型トランジスタが有する非晶質酸化物含有の活性層について示す。この活性層は、電子又はホールの移動する電界効果型トランジスタのチャネル層として機能する。

[0093] 活性層は、非晶質酸化物半導体を含んだ構成とされている。この非晶質酸化物半導体は、低温で成膜可能であるために、可撓性のある基板上に好適に形成される。活性層に用いられる非晶質酸化物半導体としては、好ましくはIn、Sn、Zn、又はCdよりなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む非晶質酸化物であり、より好ましくは、In、Sn、Znよりなる群より選ばれる少なくとも1種を含む非晶質酸化物、更に好ましくは、In、Znよりなる群より選ばれる少なくとも1種を含む非晶質酸化物である。

[0094] 活性層に用いられる非晶質酸化物としては、具体的には、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 CdO 、Indium-Zinc-Oxide (IZO)、Indium-Tin-Oxide (ITO)、Gallium-Zinc-Oxide (GZO)、Indium-Gallium-Oxide (IGO)、Indium-Gallium-Zinc-Oxide (IGZO)が挙げられる。

[0095] 活性層の成膜方法としては、酸化物半導体の多結晶焼結体をターゲットとして、気相成膜法を用いるのが好ましい。気相成膜法の中でも、スパッタリング法、パルスレーザー蒸着法(PLD法)が適している。更に、量産性の観点から、スパッタリング法が好ましい。例えば、RFマグネトロンスパッタリング蒸着法により、真空度及び酸素流量を制御して成膜される。

[0096] 成膜された活性層は、周知のX線回折法によりアモルファス膜であることが確認される。活性層の組成比は、RBS(ラザフォード後方散乱)分析法

により求められる。

[0097] また、この活性層の電気伝導度は、好ましくは $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上 10^2 S cm^{-1} 未満であり、より好ましくは $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 以上 10^2 S cm^{-1} 未満である。この活性層の電気伝導度の調整方法としては、公知の酸素欠陥による調整方法や、組成比による調整方法、不純物による調整方法、酸化物半導体材料による調整方法が挙げられる。

上述した非晶質酸化物に関するその他の構成は、例えば、特開 2010-186860 号公報の記載が参考となる。

[0098] [6-4. フレキシブル材料]

フレキシブルでかつ低熱膨張、高強度といった、既存のガラスやプラスチックでは得られない特性を有するアラミド、バイオナノファイバー等を放射線画像検出装置に用いることも考えられる。(1) アラミド

上述したセンサ基板の絶縁性基板 401 や、支持体 101 や、制御モジュール 50 の回路基板などとして、フレキシブル材料であるアラミドによって形成されたフィルム（あるいはシート、基板）を使用することができる。アラミド材料は、ガラス転移温度 315°C という高い耐熱性、ヤング率が 10 GPa という高い剛性、熱膨張率が $-3 \sim 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ という高い寸法安定性を有する。このため、アラミド製のフィルムを用いると、一般的な樹脂フィルムを用いる場合と比べて、半導体層や蛍光体層の高品質の成膜が容易に行える。また、アラミド材料の高耐熱性により、透明電極材料を高温硬化させて低抵抗化できる。更に、ハンダのリフロー工程を含む IC の自動実装にも対応できる。また更に、ITO (indium tin oxide) やガス・バリア膜、ガラス基板と熱膨張係数が近いために、製造後の反りが少ない。そして、割れにくい。ここで、ハロゲンを含まないハロゲンフリー (JPCA-ES01-2003 の規定に適合) なアラミド材料を用いることが環境負荷低減の点で好ましい。

アラミドフィルムは、ガラス基板や PET 基板と積層されてもよいし、デバイスの筐体に貼り付けられてもよい。

[0099] アラミドの分子間の凝集力（水素結合力）の高さによる溶媒への低溶解性を分子設計によって解決することにより、無色透明で薄いフィルムへの成形が容易とされたアラミド材料についても、好適に用いることができる。モノマーユニットの秩序性、及び芳香環上の置換基種・位置を制御する分子設計により、アラミド材料の高剛性や寸法安定性に繋がる直線性の高い棒状の分子構造を維持しつつ、溶解性が良い成形の容易さが得られる。この分子設計により、ハロゲンフリーをも実現できる。

[0100] また、フィルムの面内方向の特性が最適化されたアラミド材料についても、好適に用いることができる。成型中に逐次変化するアラミドフィルムの強度に応じて、溶液キャスト、縦延伸、横延伸の工程ごとに張力条件を制御することにより、直線性の高い棒状分子構造であって物性に異方性が生じやすいアラミドフィルムの面内方向の特性をバランスできる。

[0101] 具体的に、溶液キャスト工程では、溶媒の乾燥速度の制御による面内厚み方向の物性の等方化、溶媒を含んだ状態のフィルムの強度とキャスト・ドラムからの剥離強度の最適化、を図る。縦延伸工程では、延伸中に逐次変化するフィルムの強度、溶媒の残留量に応じた延伸条件を精密に制御する。横延伸工程では、加熱によって変化するフィルム強度の変化に応じた横延伸の条件の制御、フィルムの残留応力を緩和するための横延伸の条件の制御を図る。このようなアラミド材料の使用により、成型後のアラミドフィルムがカールしてしまう問題を解決できる。

[0102] 上記の成形容易さに対する工夫、及びフィルム面内方向の特性のバランスに対する工夫のいずれにおいても、アラミドならではの直線性の高い棒状の分子構造が維持されているので、熱膨張係数を低く維持できる。製膜時の延伸条件の変更などにより、熱膨張係数を更に低減することも可能である。

[0103] （２）バイオナノファイバー

光の波長に対して十分に小さなコンポーネントは光散乱を生じないことから、ナノファイバーによって補強されたフレキシブルなプラスチック材料などを上述したセンサ基板の絶縁性基板 401 や、支持体 101 や、制御モジ

ジュール50の回路基板などに好適に使用することができる。ナノファイバーの中でも、バクテリア(酢酸菌、Acetobacter Xylinum)が産出するセルロースマイクロフィブリル束が幅50nmと、可視光波長に対して約1/10のサイズでかつ、高強度、高弾性、低熱膨である特徴を有するバクテリアセルロースと透明樹脂との複合材料(バイオナノファイバーということがある)を好適に使用できる。

- [0104] バクテリアセルロースシートにアクリル樹脂、エポキシ樹脂等の透明樹脂を含浸・硬化させることで、繊維を約60～70%と高い比率で含有しながら、波長500nmで約90%の光透過率を示す透明バイオナノファイバーが得られる。このバイオナノファイバーにより、シリコン結晶に匹敵する低い熱膨張係数(約3～7ppm)、鋼鉄並の強度(約460MPa)、及び高弾性(約30GPa)が得られる。

上述したバイオナノファイバーに関する構成は、例えば、特開2008-34556号公報の記載が参考となる。

- [0105] [7. X線画像検出装置の製造方法]

次に、X線画像検出装置1を効率的に製造しうる放射線画像検出装置の製造方法について説明する。なお、以下では、図1～図6の例のようにシンチレータパネル10が支持体101を備え、シンチレータパネル10とセンサ基板400とが貼り合わせられる構成のX線画像検出装置1の製造方法について説明する。

- [0106] 上述のシンチレータ200は、支持体101表面に直接気相堆積法により形成されることが好ましい。気相堆積法により、第2非柱状部25、柱状部20、及び第1非柱状部23を順次連続して形成することができる。ここでは、CsI：Tlを用いた態様を例に挙げて説明する。

気相堆積法の概要としては、真空度0.01～10Paの環境下、CsI：Tlを抵抗加熱式のるつぼに通電するなどの手段で加熱して気化させ、支持体101の温度を室温(20℃)～300℃としてCsI：Tlを支持体上に堆積させる。

気相堆積法により支持体 101 上に CsI : TI の結晶相を形成する際、当初は不定形或いは略球形の直径の比較的小さな結晶の集合体が形成される。気相堆積法の実施に際しては、真空度、支持体温度、及び蒸着レート（蒸着セル温度）の少なくともいずれかの条件を変更することで、第 2 非柱状部 25 の形成後に連続して柱状結晶 20A を成長させることができる（シンチレータ形成工程）。

即ち、所定の厚み t_2 となるように第 2 非柱状部 25 を形成した後、真空度を上げる、支持体温度を高くする、蒸着レートを下げる等の手段のうち少なくともいずれかを行うことで、効率よく均一な柱状結晶 20A を成長させることができる。そして、真空度を下げる、支持体温度を低くする、蒸着レートを上げる等の少なくともいずれかを行うことにより、第 1 非柱状部 23 を成長させる。なお、TI の賦活量を第 1 非柱状部 23、第 2 非柱状部 25、及び柱状部 20 のそれぞれで変えてもよい。

ここで述べた例では、第 1 非柱状部 23、第 2 非柱状部 25 及び柱状部 20 のいずれの材料にも CsI : TI を用いたが、発光効率が高く、光ガイド機能を有してシンチレータ 200 全体の発光効率への寄与度が大きい柱状部 20 のみを CsI : TI によって形成することも考えられる。この場合にも、発光スペクトル及び湿度による経時劣化に関して上述した CsI : TI 使用の利点を十分に享受できる。

[0107] このように、シンチレータ形成工程において支持体 101 上にシンチレータ 200 を形成した後、パリレン等を用いて、同じく気相堆積法によって保護膜 30 を蒸着形成してシンチレータ 200 を支持体 101 上に封止することにより、シンチレータパネル 10 が製造される。なお、保護膜 30 は、防湿フィルムでシンチレータパネル 10 を気密に包むなどの他の手段によってシンチレータ 200 の防湿が確保される場合には、形成されなくてもよい。

このシンチレータパネル 10 を光検出器 40 と貼り合わせることにより、X 線画像検出装置 1 を得ることができる。上述したセンサ基板 400 との密着性向上により、貼り合わせが容易である。シンチレータパネル 10 と光検

出器 40 との貼り合わせ方法には特に制限はなく、両者が光学的に結合されればよい。両者を貼り合わせる方法としては、両者を対向させて直接密着させる方法と、何らかの接着層や平坦化層を介して密着させる方法のいずれをとってもよい。

[0108] 直接密着させる方法としては、シンチレータ 200 を支持体 101 上に形成した後に、形成されたシンチレータ 200 の柱状部 20 の成長方向先端側の部分と、光検出器であるセンサ基板 400 とを対向させて密着させる方法があり、このようにして両者を貼り合わせることで、X線画像検出装置 1 が製造される。

[0109] また、形成されたシンチレータ 200 の柱状結晶 20A の成長方向先端側の部分と、光検出器 40 とを、樹脂層を介して対向させることで光学的に結合させてもよい。樹脂層としては、シンチレータ 200 と光検出器 40 とを密着固定化する接着層、透明な液体又はゲルからなるマッチングオイル層などが挙げられる。これら樹脂層を構成する樹脂は、シンチレータ 200 から発生するシンチレーション光をほぼ減衰させることなく光検出器 40 に到達させうるものであれば特に制限はない。

平坦化層を形成する樹脂としては、ポリイミドやパリレン等を使用することができ、製膜性が良好なポリイミドが好ましい。

接着層を形成する接着剤としてはシンチレータ 200 から発生するシンチレーション光に対して光学的に透明なものが好ましく、例えば、熱可塑性樹脂、UV硬化接着剤、加熱硬化型接着剤、室温硬化型接着剤、両面接着シート、などが挙げられるが、画像の鮮鋭度を低下させないという観点からは、光検出器 40 の画素サイズに対して十分に薄い接着層を形成するという点で、低粘度エポキシ樹脂製の接着剤を用いることが好ましい。

また、樹脂層の厚みは、感度、画像の観点からは $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。

[0110] 以上のような製造方法によりX線画像検出装置 1 を効率よく、容易に製造しうる。また、この製造方法によれば、真空度や支持体温度を制御すること

で、簡易に種々の仕様のシンチレータ 200 を設計通りに製造することができるという利点をも有するものである。

[0111] なお、図 8 及び図 9 に示したようなセンサ基板 400 にシンチレータ 220 が直接蒸着されるタイプの X 線画像検出装置 2 の製造方法も、上述の製造方法とほぼ同様である。支持体 101 にではなく、センサ基板 400 に対して CsI : TI を所定の条件で堆積させた後、保護膜 31 を蒸着すればよい。図 1 ～図 6 の構成の場合に行われるような、センサ基板 400 とシンチレータパネル 10 との貼り合わせ工程は不要である。

[0112] [8. 製作例]

以下、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら具体例に制限されるものではない。

[製作例 1]

1. シンチレータの成膜

支持体として、液晶用の無アルカリガラス基板（0.7mm 厚）を準備した。

まず、支持体に対して、CsI 結晶層との密着性向上を目的として Ar プラズマで表面処理した。その後、表面処理した支持体をシンチレータ成膜用の真空チャンバーにセットした。真空チャンバーは原料の CsI、TI をそれぞれ独立に加熱するための複数のるつぼを備えている。チャンバーを排気した後、Ar を一定量流入することで装置真空度を 0.75 Pa に設定した。原料るつぼを加熱して原料の融液状態が安定した時点で、支持体を真空装置の装置機構により同心円状に回転させ、シャッターを開き、第 2 非柱状部の蒸着を開始した。

[0113] この条件で製膜を行い、第 2 非柱状部の膜厚（ t_2 ）が $5\mu\text{m}$ となった時点で真空度を 1 Pa に上げ、柱状結晶の蒸着を開始した。なお、真空度を変更する際には原料の融液状態が変化するため、一度シャッターを閉じ、融液状態が安定したのを確認してから再度シャッターを開き、蒸着を再開した。柱状結晶の膜厚（ t_1 ）が $500\mu\text{m}$ となった時点で原料るつぼの加熱を止

め、真空装置に吸気して支持体上に蒸着により、第2非柱状部と柱状部とを有するシンチレータを形成した。

[0114] 2. シンチレータ層における物性評価

2-1. 第2非柱状部の厚み (t_2) 及び柱状部の厚み (t_1) の測定

シンチレータの任意の一部を切断し、柱状結晶の側面からSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することで膜厚を測定した。膜厚の値は切り出した部分から無作為に10カ所を選択して測定した値の平均値を用いた。なお、CsIは非導電性のため、Auを約200ÅスパッタしてからSEM観察を行った。

[0115] 2-2. 第2非柱状部及び柱状部の結晶径の測定

シンチレータの一部を支持体若しくは後述する製作例13においては、光検出基板から剥離し、柱状結晶の膜厚方向に対して垂直な面からSEM（走査型電子顕微鏡）で観察することで柱径（柱状結晶の断面径）を測定した。

1回の撮影でシンチレータを表面から見た時に柱状結晶が100本から200本観察できる倍率（約2000倍程度）で観察し、1撮影に含まれる結晶全てに対し、柱状結晶の柱径の最大値を測定して平均した。

[0116] なお、第2非柱状部の如く、結晶間が癒着している場合には、隣接結晶間に生じる窪み（凹）同士を結んだ線を結晶間の粒界と見なし、癒着した結晶同士を最小多角形となるように分離して結晶径を測定した。結晶径（ μm ）は小数点以下2桁まで読み、平均値をJIS Z 8401に従い小数点以下2桁目を丸めた値とした。

[0117] 支持体からシンチレータが剥離しにくい場合には、支持体から100 μm 程度の位置にてシンチレータを結晶成長方向に垂直にスライスし、支持体に付着したCsI結晶の界面付近の形状が観察できる距離までArイオンでエッチングした後、エッチング面から観察した。CsIは非導電性のため、Auを約20ÅスパッタしてからSEM観察を行った。

[0118] 2-3. 非柱状部の空隙率の測定

製作例1～11について、図4のB-B断面に相当する位置における第2

非柱状部の空隙率を測定し、表 1 に示した。第 2 非柱状部の空隙率は、第 2 非柱状部の支持体への蒸着面積、第 2 非柱状部の厚み、CsI 密度、及び実際に測定したシンチレータの重量に基づいて算出した。

[0119] 3. 放射線画像検出装置の作製

光検出器を準備し、表面にスピコーターで、溶媒で希釈した低粘度エポキシ樹脂接着剤（ハンツマン社製アラルダイト 2020）を溶媒揮発後の厚さが $15\ \mu\text{m}$ となるように塗布して接着層を形成した。光検出器に形成された接着層と得られたシンチレータの柱状部側を対向させたのち、加熱することで光検出器とシンチレータとを接着層を介して貼り合わせた。

その後、光検出器の端子部に TFT 駆動用の回路基板と、電荷読み取り用の集積回路 IC を異方性導電膜により貼り付け、駆動制御と AD 変換を行うための回路基板に接続して製作例 1 の X 線画像検出装置を作製した。

放射線が光検出器側から入射するように配置し、放射線画像の読み取りは、X 線画像検出装置とケーブルで接続した走査用の PC を制御することにより実施した。

[0120] 4. 放射線画像検出装置の評価

4-1. 感度

放射線として X 線を使用した。X 線照射時に光検出器を電気回路で駆動させ、シンチレーション光によりフォトダイオードで発生した光電変換による電荷を読み出し、チャージアンプで増幅した後に AD 変換することで発生電荷量を計算した。

X 線非照射時の読み取り電荷（検出系のノイズ）量を事前に測定し、X 線照射時の発生電荷量から差し引いた値を感度とした。なお、結果は後述する製作例 12 における感度を 100 とした時の相対値で示す。製作例 1 の感度は 120 であった。

[0121] 4-2. MTF (Modulation Transfer Function)

IEC 規格に準拠し、W（タングステン）製の MTF エッジを撮影して得

られたエッジ像を演算することでMTF曲線を得た。結果は2 cycle/mmの値で比較し、製作例12の値を100とした時の相対値で示す。製作例1のMTFは100であった。

[0122] 4-3. 総合判断

前記感度及びMTFの評価結果の積を指標として放射線画像検出装置の性能を判断した。感度とMTFの積は120以上であると画像を官能評価した際に性能の違いがはっきりと認識され好ましい。製作例1の総合評価は120であり、後述する製作例12に対し、感度、画像の鮮鋭度に優れることがわかる。

[0123] [製作例12]

支持体として、製作例1で用いたガラス基板に変えて、ウェットエッチングにより表面に5 μ mピッチで高さ5 μ m程度の凹凸を設けたガラス基板を用いた。

シンチレータの形成において、非柱状結晶部分の蒸着は行わずに、支持体上に直接柱状結晶層の蒸着を実施した以外は製作例1と同様にして製作例12の放射線画像検出装置を作製した。製作例1と同様にして評価し、製作例12の結果を100として相対評価をおこなう。

[0124] [製作例2～製作例6]

製作例1において、非柱状結晶部分の膜厚を、真空度が0.75 Pa時の蒸着時間を変更することで表1に記載のように調整した他は製作例1と同様にして、製作例2～製作例6の放射線画像検出装置を作製し、同様に評価した。結果を下記表1に示す。

[0125] [製作例7～製作例11]

製作例1において、非柱状結晶部分の製膜に際して、真空度を表1に示すものに変えて、非柱状部25における結晶径を表1に記載のように調製した他は製作例1と同様にして、製作例2～製作例6の放射線画像検出装置を作製し、同様に評価した。結果を下記表1に示す。

[0126] [製作例13]

支持体として、製作例3で用いたガラス基板に変えて、光検出器表面に直接シンチレータを、製作例3と同様の条件にて製膜して形成した。本態様では、光検出器の近傍に第2非柱状部がまず形成され、その後、柱状部が形成されることになり、熱硬化性の接着剤による貼り合わせは実施していない。この処理以外は、製作例3と同様に行った。

[0127] [表1]

	蛍光体成膜方法				蛍光体形態						評価結果		
	支持体	真空度		膜厚t2	非柱状部		空隙率(%)	柱状部		膜厚比 t2/t1	感度	MTF	総合評価
		非柱状部	柱状部		平均結晶径	膜厚t1		平均柱径					
製作例1	無アルカリガラス	0.75Pa	1Pa	5	3.3	9.0	9.0	500	7.6	0.01	120	100	120
製作例2	無アルカリガラス	0.75Pa	1Pa	10	3.0	9.2	9.2	500	7.2	0.02	121	100	121
製作例3	無アルカリガラス	0.75Pa	1Pa	25	3.0	9.0	9.0	500	6.8	0.05	123	101	124
製作例4	無アルカリガラス	0.75Pa	1Pa	50	3.1	9.1	9.1	500	7.2	0.10	122	100	122
製作例5	無アルカリガラス	0.75Pa	1Pa	125	3.4	9.3	9.3	500	7.1	0.25	120	100	120
製作例6	無アルカリガラス	0.75Pa	1Pa	170	3.2	9.3	9.3	500	7.0	0.34	121	94	114
製作例7	無アルカリガラス	0.1Pa	1Pa	25	11.2	4.0	4.0	500	6.8	0.05	111	91	101
製作例8	無アルカリガラス	0.3Pa	1Pa	25	8.0	7.0	7.0	500	7.0	0.05	117	99	116
製作例9	無アルカリガラス	0.5Pa	1Pa	25	6.2	8.8	8.8	500	7.0	0.05	123	100	123
製作例10	無アルカリガラス	1.5Pa	1Pa	25	1.5	9.4	9.4	500	7.2	0.05	122	100	122
製作例11	無アルカリガラス	3Pa	1Pa	25	0.5	9.3	9.3	500	7.0	0.05	122	100	122
製作例12	バターニング基板	-	1Pa	-	-	-	-	500	6.8	-	100	100	100
製作例13	光検出器 (TFT)基板	0.75Pa	1Pa	25	3.1	9.0	9.0	500	6.9	0.05	98	96	94

[0128] なお、表 1 に示した膜厚、平均結晶径、及び平均柱径のそれぞれの単位は μm である。

[0129] 表 1 に明らかなように、本発明の製作例 1 ～ 11 の放射線画像検出装置は、シンチレータがすべて柱状結晶で構成される製作例 12 に比べて、高感度でかつ、画像のボケなどの画質低下が抑制され、得られる画像の鮮鋭度が高いことがわかる。

他方、光検出器側近傍に第 2 非柱状部を有する製作例 13 では、第 2 非柱状部における散乱及び発光効率の低下に起因して、十分な感度が得られないことがわかる。

[0130] [9. 本明細書の開示内容]

以上、説明したように、本明細書には、放射線の照射によって蛍光を発するシンチレータと、前記シンチレータが発した蛍光を電気信号として検出する光検出器と、を備え、前記シンチレータは、放射線の進行方向において前記光検出器の後側に配置されるとともに、蛍光物質の結晶が柱状に成長してなる柱状結晶の群で形成された柱状部及びこの柱状部の前記光検出器側に設けられる第 1 非柱状部を有する、放射線画像検出装置が開示されている。

[0131] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記第 1 非柱状部の空隙率は、10%以下である。

[0132] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記第 1 非柱状部の厚みは、 $3\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である。

[0133] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記第 1 非柱状部は、前記蛍光物質の結晶が略球形あるいは不定形の非柱状結晶の群を含み、前記第 1 非柱状部に含まれる少なくとも一部の非柱状結晶同士が、前記第 1 非柱状部の厚み方向に直交する面内方向に融着している。

[0134] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記シンチレータは、前記柱状部の前記第 1 非柱状部側とは反対側に設けられる第 2 非柱状部を有する。

[0135] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記第 2 非柱状部は

、前記蛍光物質の結晶が略球形あるいは不定形の非柱状結晶の群を含み、前記第 2 非柱状部に含まれる少なくとも一部の非柱状結晶同士が、前記第 2 非柱状部の厚み方向に直交する面内方向に融着している。

[0136] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記第 1 非柱状部の空隙率は、前記第 2 非柱状部の空隙率よりも低い。

[0137] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記第 1 非柱状部の厚みは、前記第 2 非柱状部の厚みよりも小さい。

[0138] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記光検出器は、光電変換素子を含むセンサ基板を有し、前記センサ基板には、前記シンチレータの前記第 1 非柱状部側の部分が貼り合わせられる。

[0139] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記柱状部における結晶成長方向先端部の少なくとも前記柱状結晶間に前記第 1 非柱状部が設けられて前記シンチレータが平坦化される。

[0140] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記光検出器は、光電変換素子が形成されたセンサ基板を有し、前記シンチレータは、気相堆積法により前記センサ基板に蒸着される。

[0141] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記シンチレータの前記第 1 非柱状部及び前記柱状部は、前記センサ基板上にこの順で形成され、この第 1 非柱状部のうち、前記センサ基板の最表層に接する部分の空隙率は、0 あるいは略 0 である。

[0142] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記シンチレータは、保護膜によって被覆される。

[0143] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記保護膜は、パリレンである。

[0144] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記保護膜は、気相堆積法により蒸着される。

[0145] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、前記シンチレータ少なくとも前記柱状部は、CsI 及び Tl を含んで形成される。

[0146] また、本明細書に開示された放射線画像検出装置は、可搬なカセットとして構成される。

[0147] また、本明細書には、上述の放射線画像検出装置の製造方法であって、気相堆積法によって、前記蛍光物質の結晶を前記支持体上に堆積させて、前記シンチレータの柱状部と第 1 非柱状部を前記支持体上に形成し、前記第 1 非柱状部を形成するときの真空度、支持体温度、及び蒸着レートの条件のうち、少なくともいずれかの条件を変更して、前記柱状部を形成する放射線画像検出装置の製造方法が開示されている。

[0148] 本発明を詳細に又は特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2010年12月27日出願の日本特許出願（特願2010-291387）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0149] 本発明は、放射線画像を高感度、高精細に検出しうるため、低放射線照射量で鮮鋭な画像を検出することを要求される、マンモグラフィなどの医療診断用の X 線撮影装置をはじめ、様々な装置に組み込んで使用することができる。例えば、工業用の X 線撮影装置として非破壊検査に用いたり、或いは、電磁波以外の粒子線（ α 線、 β 線、 γ 線）の検出装置として用いたりすることができ、その応用範囲は広い。

符号の説明

- [0150] 1 X 線画像検出装置（放射線画像検出装置）
10 シンチレータパネル
101 支持体
200 シンチレータ
20 柱状部
20A 柱状結晶
23 第 1 非柱状部

- 2 3 A 非柱状結晶
- 2 5 第 2 非柱状部
- 2 5 A 非柱状結晶
- 3 0 保護膜
- 4 0 光検出器
- 4 0 0 センサ基板
- 5 0 制御モジュール

請求の範囲

- [請求項1] 放射線の照射によって蛍光を発するシンチレータと、
前記シンチレータが発した蛍光を電気信号として検出する光検出器と、を備え、
前記シンチレータは、放射線の進行方向において前記光検出器の後側に配置されるとともに、蛍光物質の結晶が柱状に成長してなる柱状結晶の群で形成された柱状部及びこの柱状部の前記光検出器側に設けられる第1非柱状部を有する、放射線画像検出装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の放射線画像検出装置であって、
前記第1非柱状部の空隙率は、10%以下である、放射線画像検出装置。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の放射線画像検出装置であって、
前記第1非柱状部の厚みは、3 μm 以上、50 μm 以下である、放射線画像検出装置。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置であって、
前記第1非柱状部は、前記蛍光物質の結晶が略球形あるいは不定形の非柱状結晶の群を含み、
前記第1非柱状部に含まれる少なくとも一部の非柱状結晶同士が、前記第1非柱状部の厚み方向に直交する面内方向に融着している放射線画像検出装置。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置であって、
前記シンチレータは、前記柱状部の前記第1非柱状部側とは反対側に設けられる第2非柱状部を有する、放射線画像検出装置。
- [請求項6] 請求項5に記載の放射線画像検出装置であって、
前記第2非柱状部は、前記蛍光物質の結晶が略球形あるいは不定形の非柱状結晶の群を含み、

前記第 2 非柱状部に含まれる少なくとも一部の非柱状結晶同士が、前記第 2 非柱状部の厚み方向に直交する面内方向に融着している放射線画像検出装置。

[請求項7] 請求項 5 または 6 に記載の放射線画像検出装置であって、
前記第 1 非柱状部の空隙率は、前記第 2 非柱状部の空隙率よりも低い、放射線画像検出装置。

[請求項8] 請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置であって、
前記第 1 非柱状部の厚みは、前記第 2 非柱状部の厚みよりも小さい、放射線画像検出装置。

[請求項9] 請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置であって、
前記光検出器は、光電変換素子を含むセンサ基板を有し、
前記センサ基板には、前記シンチレータの前記第 1 非柱状部側の部分が貼り合わせられる、放射線画像検出装置。

[請求項10] 請求項 9 に記載の放射線画像検出装置であって、
前記柱状部における結晶成長方向先端部の少なくとも前記柱状結晶間に前記第 1 非柱状部が設けられて前記シンチレータが平坦化される、放射線画像検出装置。

[請求項11] 請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置であって、
前記光検出器は、光電変換素子が形成されたセンサ基板を有し、
前記シンチレータは、気相堆積法により前記センサ基板に蒸着される、放射線画像検出装置。

[請求項12] 請求項 1 1 に記載の放射線画像検出装置であって、
前記シンチレータの前記第 1 非柱状部及び前記柱状部は、前記センサ基板上にこの順で形成され、
前記第 1 非柱状部のうち、前記センサ基板の最表層に接する部分の

空隙率は、0あるいは略0である、放射線画像検出装置。

[請求項13] 請求項1から12のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置であって、

前記シンチレータは、保護膜によって被覆される、放射線画像検出装置。

[請求項14] 請求項13に記載の放射線画像検出装置であって、

前記保護膜は、パリレンである、放射線画像検出装置。

[請求項15] 請求項13又は14に記載の放射線画像検出装置であって、

前記保護膜は、気相堆積法により蒸着される、放射線画像検出装置

。

[請求項16] 請求項1から15のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置であって、

前記シンチレータにおいて少なくとも前記柱状部は、CsI及びTlを含んで形成される、放射線画像検出装置。

[請求項17] 請求項1から16のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置は、可搬なカセットとして構成される、放射線画像検出装置。

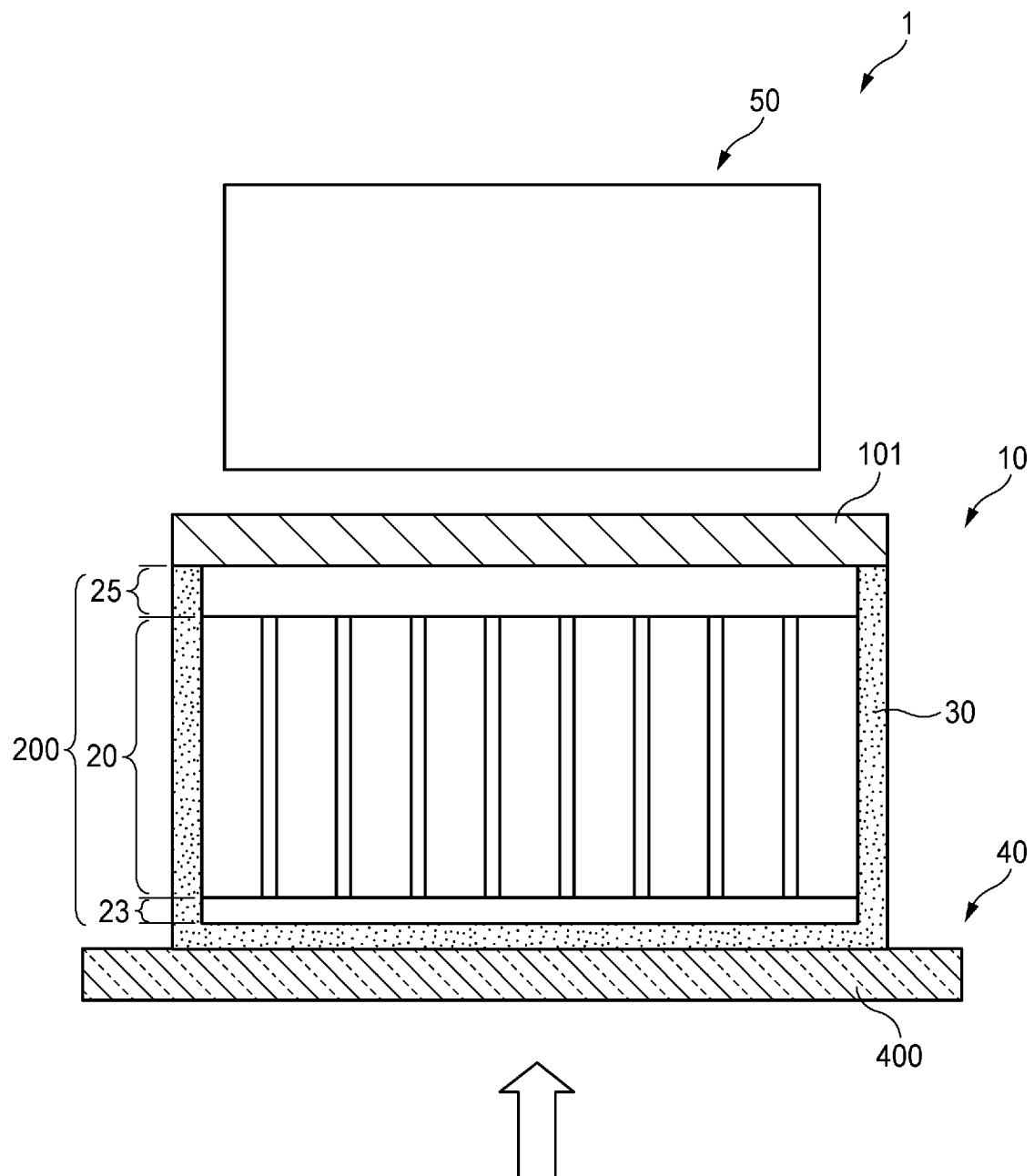
[請求項18] 請求項1から17のいずれか一項に記載の放射線画像検出装置の製造方法であって、

気相堆積法によって、前記蛍光物質の結晶を支持体上に堆積させて、前記シンチレータの柱状部と第1非柱状部を前記支持体上に形成し、

前記柱状部を形成するときの真空度、支持体温度、及び蒸着レート
の条件に対して、少なくともいずれかの条件を変更して、前記第1非
柱状部を形成する放射線画像検出装置の製造方法。

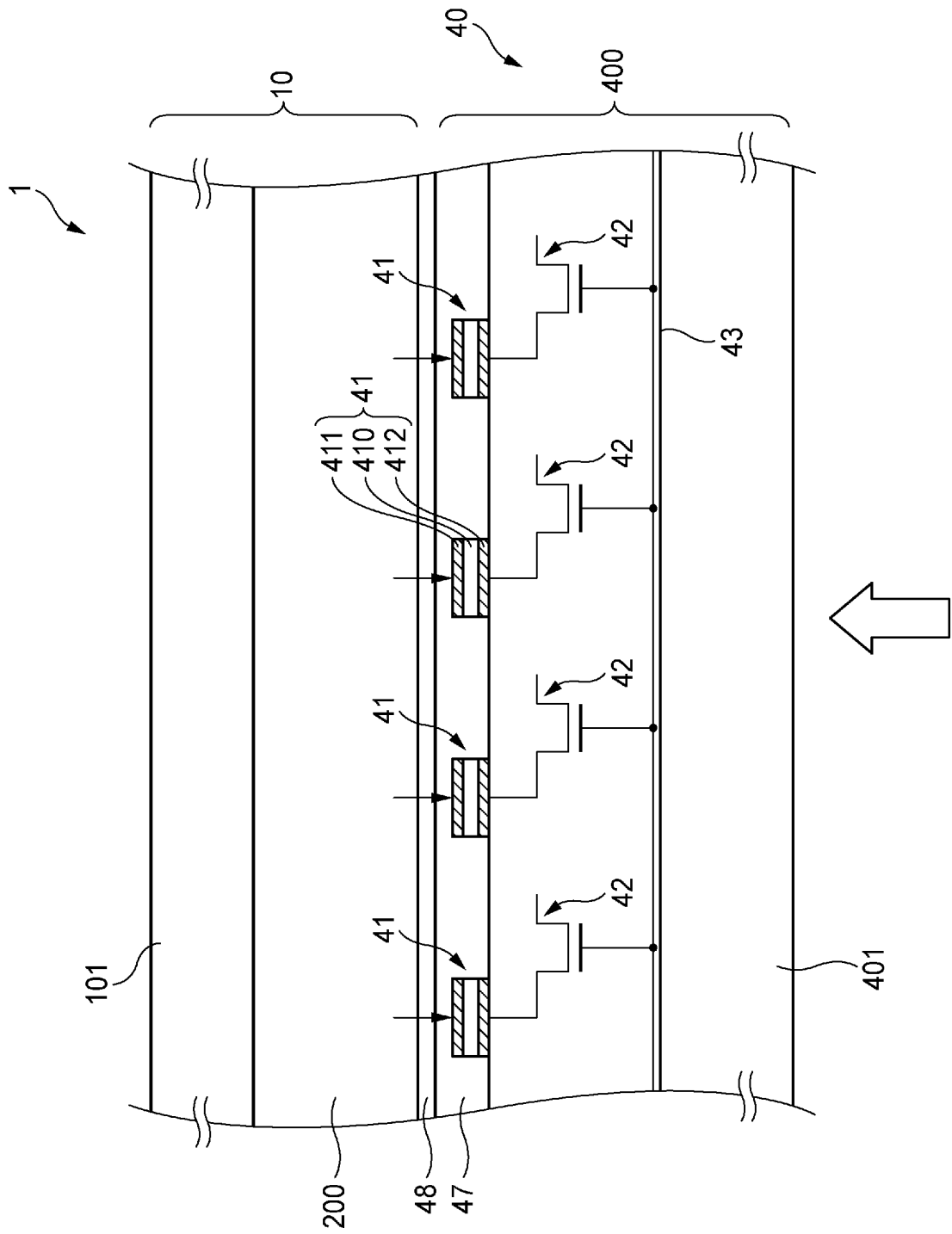
[図1]

FIG. 1



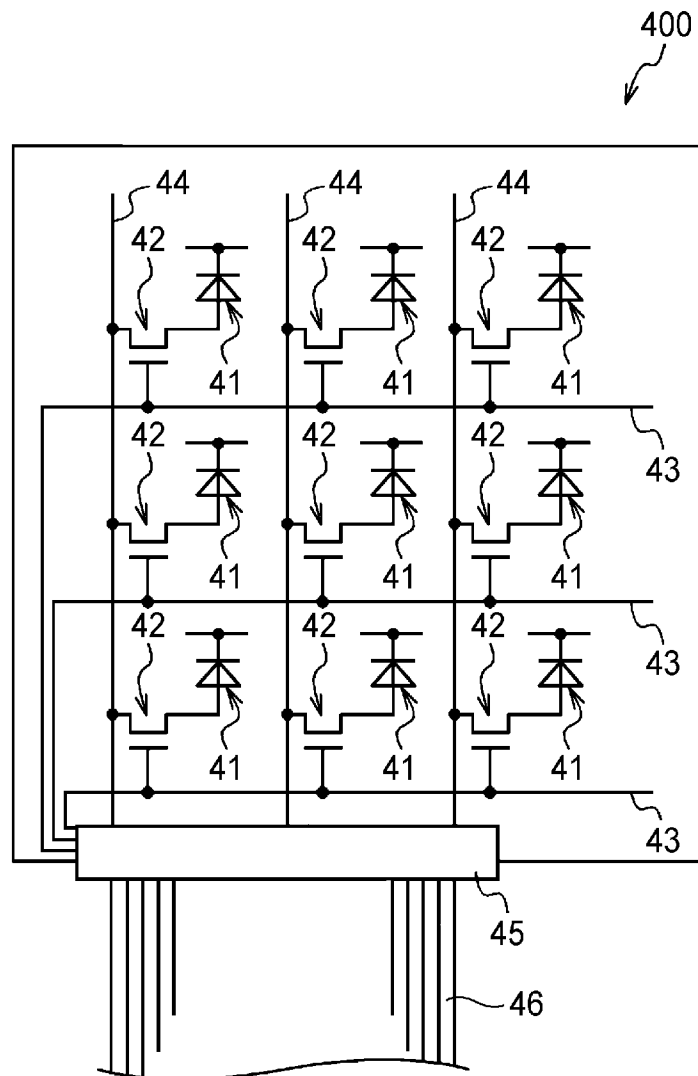
[図2]

FIG. 2



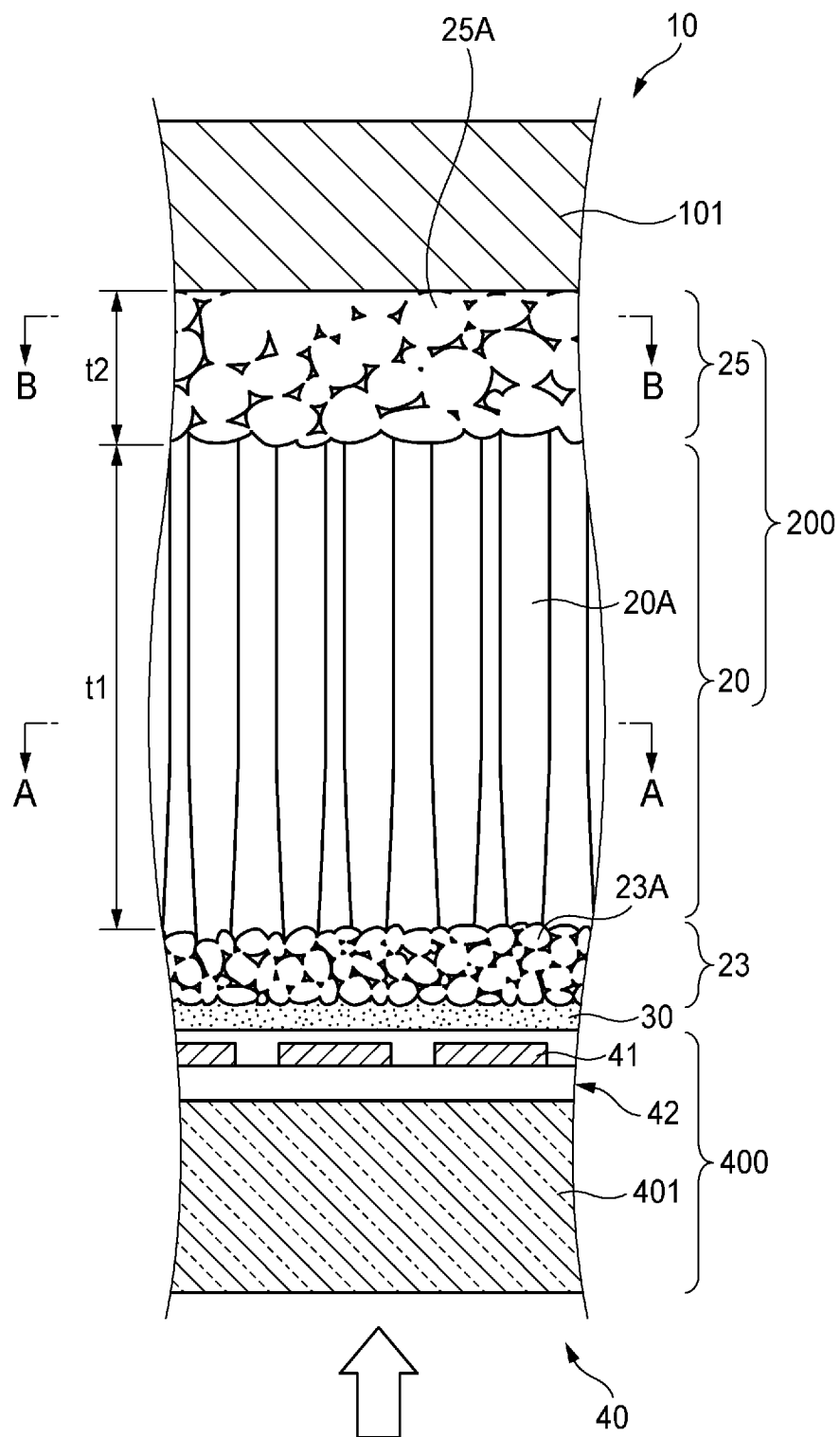
[図3]

FIG. 3



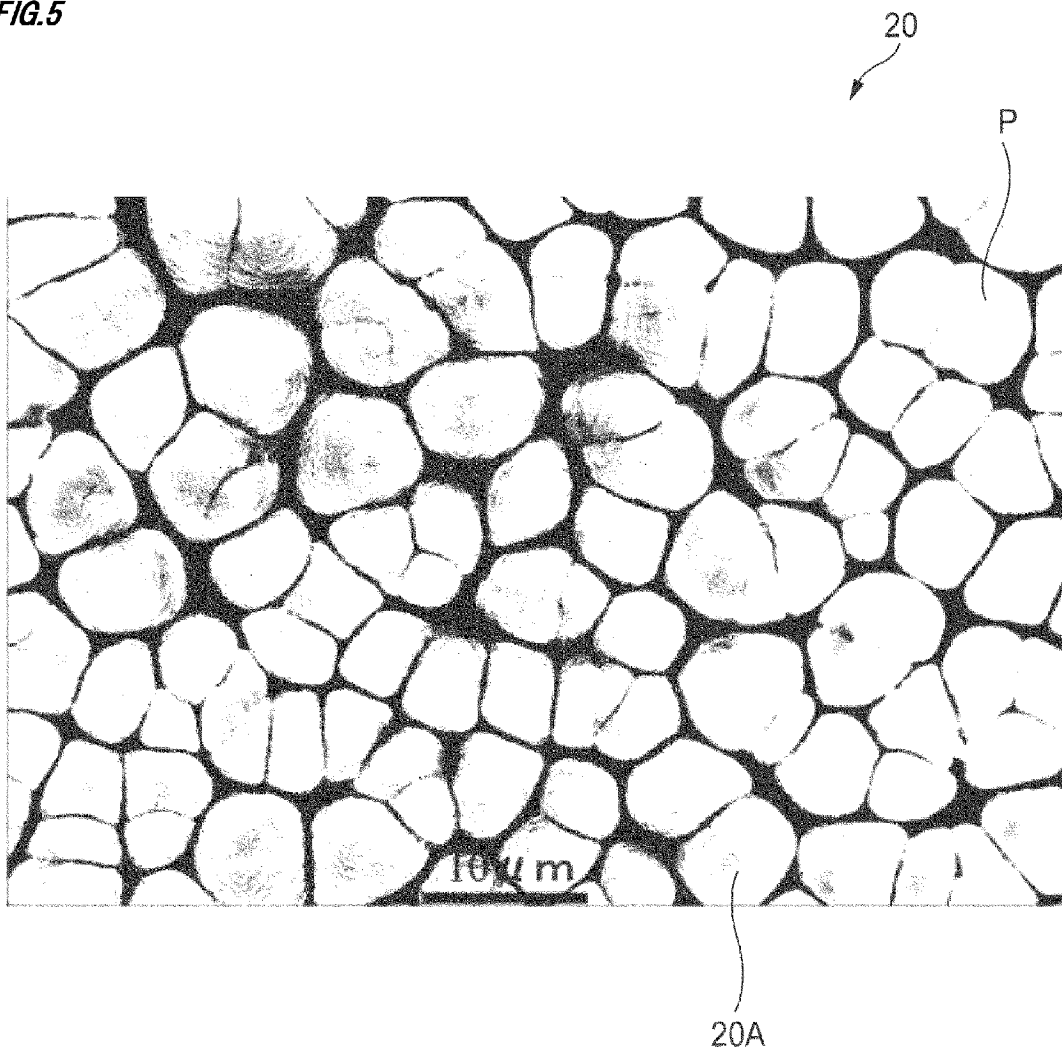
[図4]

FIG. 4



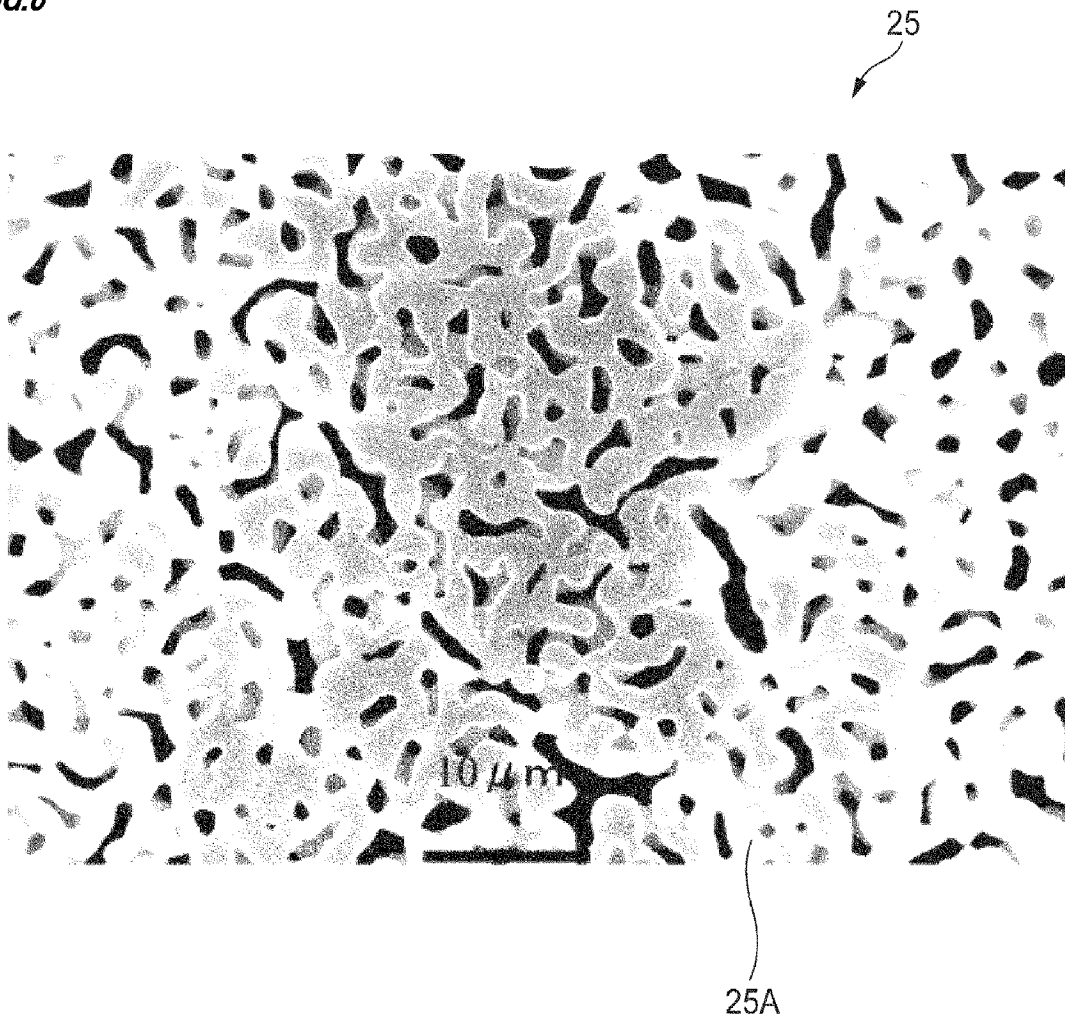
[図5]

FIG. 5



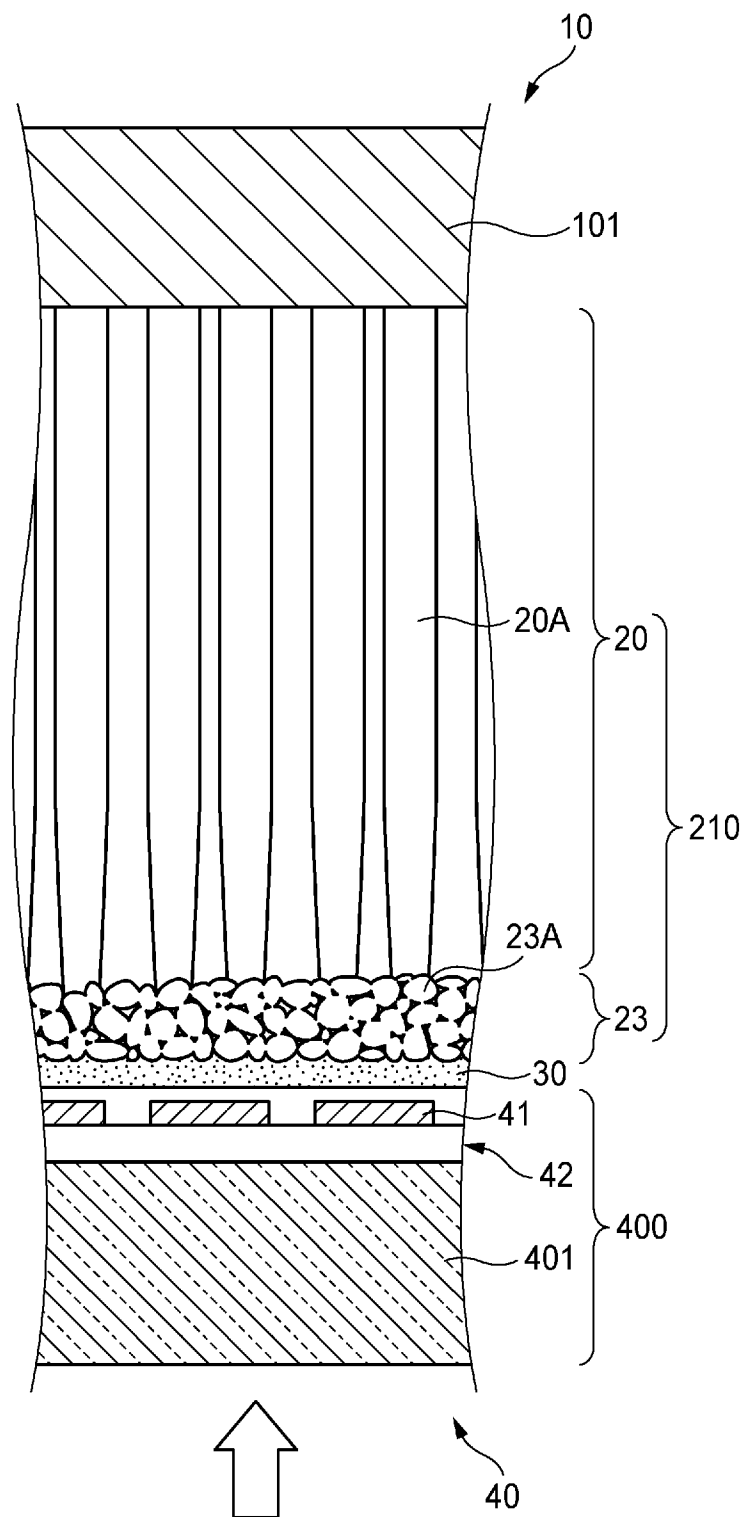
[図6]

FIG. 6



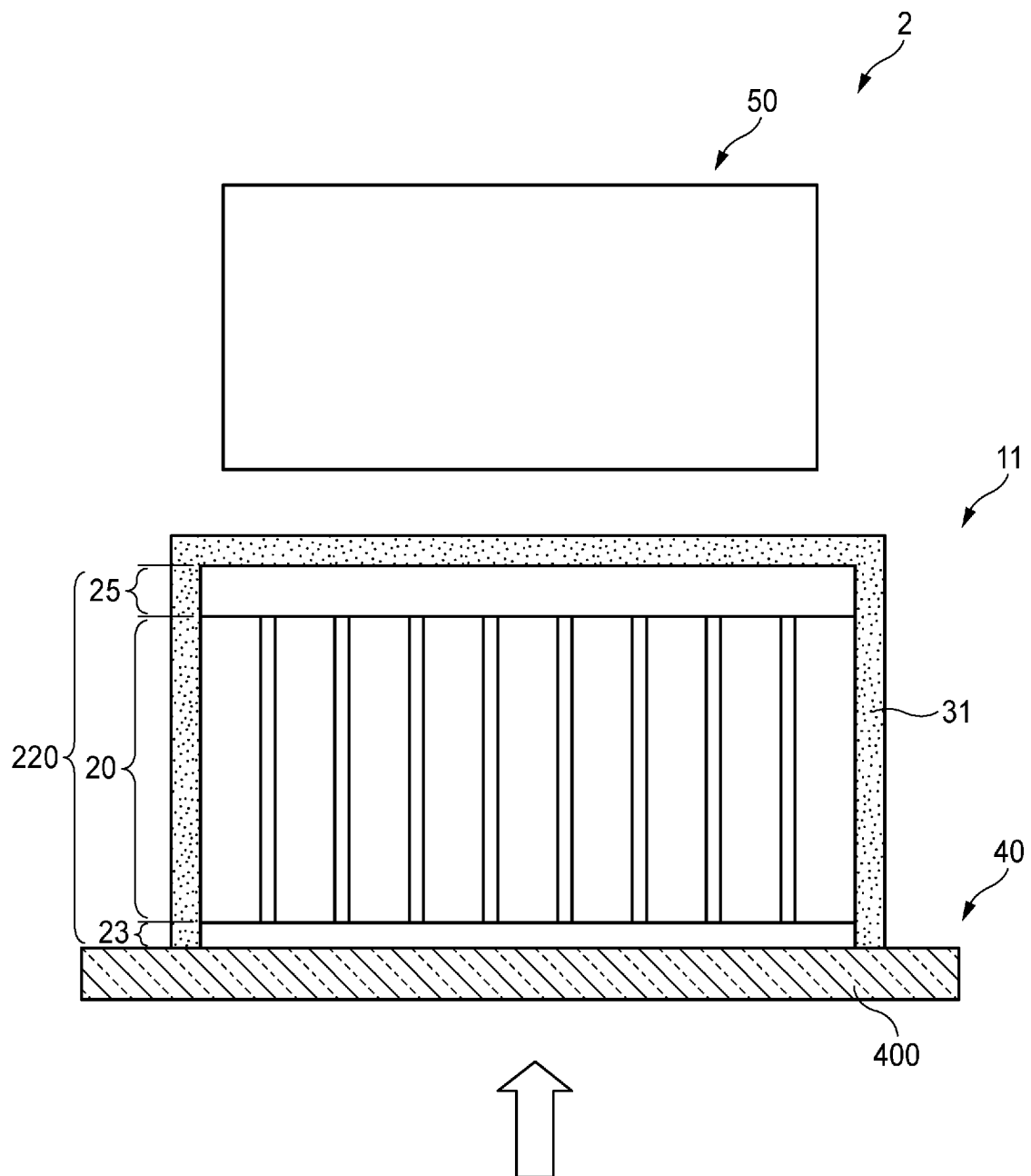
[図7]

FIG. 7



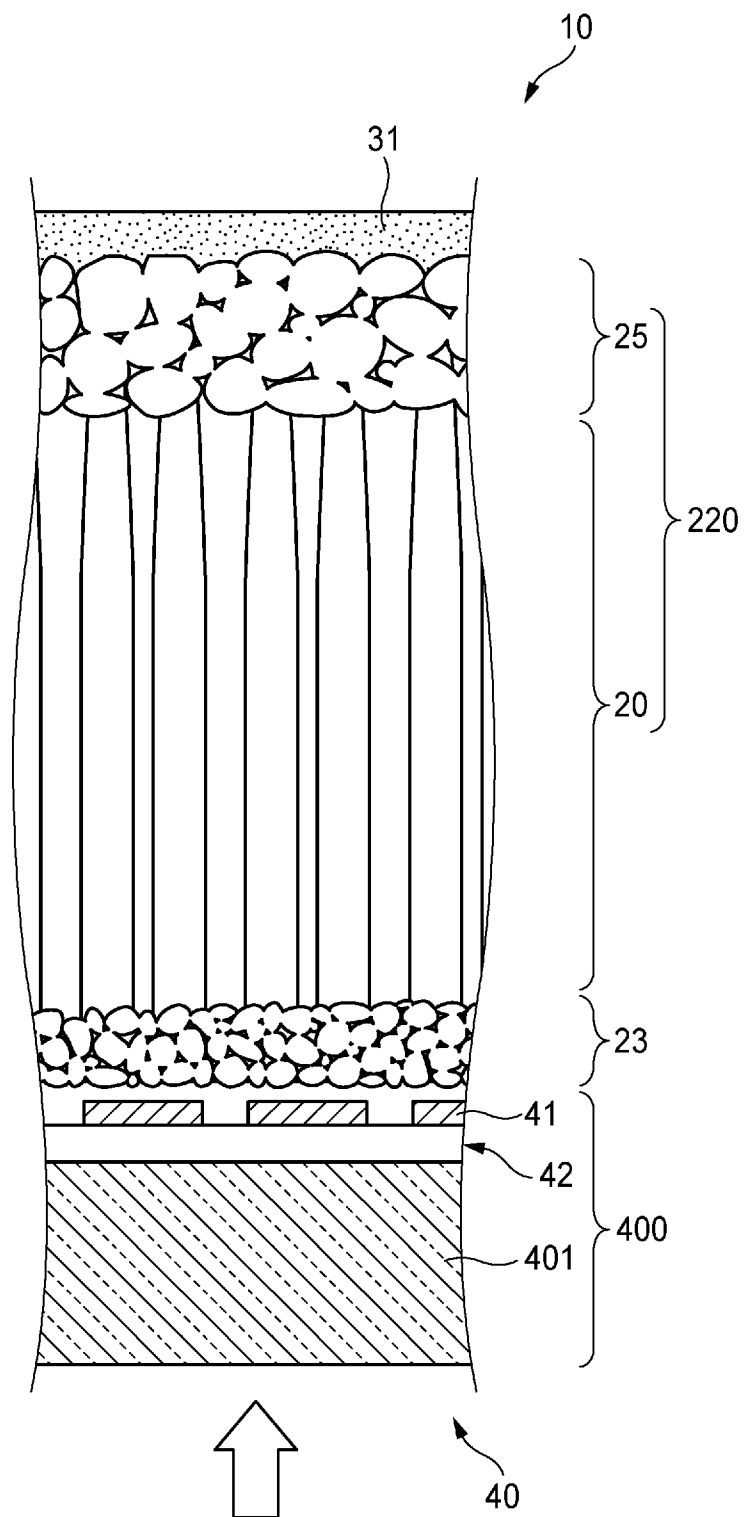
[図8]

FIG. 8



[図9]

FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01T1/20(2006.01) i, A61B6/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01T1/20, A61B6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-111789 A (Fujifilm Corp.), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraphs [0015] to [0020]; fig. 2 (Family: none)	1-18
Y	JP 2003-60181 A (Konica Corp.), 28 February 2003 (28.02.2003), fig. 5 (Family: none)	1-18
Y	JP 2007-170908 A (Shimadzu Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), paragraph [0048]; fig. 5 (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 June, 2011 (23.06.11)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2011 (05.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062400

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-69991 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), paragraphs [0021], [0026] & US 2005/0051736 A1	4-8
A	JP 2007-315866 A (Fujifilm Corp.), 06 December 2007 (06.12.2007), paragraph [0022] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01T1/20(2006.01)i, A61B6/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01T1/20, A61B6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-111789 A（富士フイルム株式会社）2008.05.15, 段落【0015】～【0020】、図2（ファミリーなし）	1-18
Y	JP 2003-60181 A（コニカ株式会社）2003.02.28, 図5（ファミリーなし）	1-18
Y	JP 2007-170908 A（株式会社島津製作所）2007.07.05, 段落【0048】、図5（ファミリーなし）	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

木下 忠

2 I

3 9 0 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-69991 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 03. 17, 段落【0 0 2 1】、【0 0 2 6】 & US 2005/0051736 A1	4-8
A	JP 2007-315866 A (富士フイルム株式会社) 2007. 12. 06, 段落【0 0 2 2】 (ファミリーなし)	1-18