

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3882292号
(P3882292)

(45) 発行日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(24) 登録日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int. Cl. F I
C09K 11/61 (2006.01) C O 9 K 11/61 C P F
G 2 1 K 4/00 (2006.01) G 2 1 K 4/00 B

請求項の数 3 (全 16 頁)

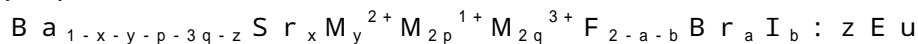
(21) 出願番号	特願平9-291799	(73) 特許権者	593194476
(22) 出願日	平成9年10月9日(1997.10.9)		アグフアーゲヴェルト, ナームローゼ・フ
(65) 公開番号	特開平10-121040		エンノートシャツプ
(43) 公開日	平成10年5月12日(1998.5.12)		ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
審査請求日	平成16年9月14日(2004.9.14)		テストラート27
(31) 優先権主張番号	96202816.3	(74) 代理人	100060782
(32) 優先日	平成8年10月10日(1996.10.10)		弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	パウル・レブラン
			ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
		(72) 発明者	テストラート27・アグフアーゲヴェルト
			・ナームローゼ・フエンノートシャツプ内
		(72) 発明者	パウル・ラルドン
			ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
			テストラート27・アグフアーゲヴェルト
			・ナームローゼ・フエンノートシャツプ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な光刺激可能な蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)：



[式中、

M¹⁺はLi、Na、K、RbおよびCsよりなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ金属であり、

M²⁺はCa、MgおよびPbよりなる群から選択される少なくとも1種の2価の金属であり、

M³⁺はAl、Ga、In、Tl、Sb、Bi、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuよりなる群から選択される少なくとも1種の3価の金属であり、

0 ≤ x ≤ 0.30、0 ≤ y ≤ 0.10、0 ≤ p ≤ 0.3、0 ≤ q ≤ 0.1、
 0.05 ≤ a ≤ 0.76、0.60 ≤ b ≤ 0.80、a + b < 1.00および
 10⁻⁶ ≤ z ≤ 0.2である]

に従う光刺激可能な蛍光体。

【請求項2】

請求項1に記載の蛍光体を含んでなる光刺激可能なスクリーンまたはパネル。

【請求項3】

i . 光刺激可能な蛍光体を含む放射像貯蔵パネルに被写体中を通過したかまたは被

写体から放射された放射線を吸収させ、

ii. 該貯蔵パネルを600～900nmの範囲内の波長を有する電磁波である刺激線に露呈して内部に貯蔵された放射エネルギーを発光として放出させ、

iii. この発光を検出する

段階を含んでなる放射像記録および再現方法であって、該光刺激可能な蛍光体が請求項1に相当するものであることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は透過性放射線に露呈された後に光刺激(photostimulation)で蛍光を発生する貯蔵蛍光体(storage phosphor)に関する。

10

【0002】

【発明の背景】

ラジオグラフィー(radiography)では、被写体の内部がX線、ガンマ線および高エネルギー素粒子放射線、例えばベータ線、電子線または中性子放射線の種類に属する電離放射線としても知られる高エネルギー放射線である透過性放射線により再現される。透過性放射線から可視光線および/または紫外線への転換のためには、蛍光体と称する蛍光物質が使用される。

【0003】

従来のラジオグラフィシステムでは、被写体の中を像通りに透過しそしていわゆる増感スクリーン(X線転換スクリーン)の中で対応する強度の光に転換させるX線によりX線写真が得られ、そこでは蛍光体が透過したX線を吸収しそしてそれらを可視光線および/または紫外放射線に転換させ、それに対する写真フィルムの感度はX線の直接衝突に対するものより大きい。

20

【0004】

実際には、該スクリーンにより像通りに発生した光が接触している写真ハロゲン化銀乳剤層フィルムを照射し、該フィルムを露光後に現像して内部にX線像に相当する銀像を形成する。

【0005】

例えば米国特許第3,859,527号に記載されているようにさらに最近では、X線照射でのそれらの中間発光(早期発光)の他にX線エネルギーの大部分を一時的に貯蔵する性質を有する光刺激可能な貯蔵蛍光体を使用するX線記録システムが開発されている。該エネルギーは光刺激により光刺激で使用される光とは異なる波長の蛍光の形態で遊離する。該X線記録システムでは、光刺激で発生した光は光電子的に検出されそして連続的な電気信号に転換される。

30

【0006】

光刺激可能な貯蔵蛍光体を用いて操作されるそのようなX線像形成システムの基本的な構成部品は、X線エネルギーパターンを一時的に貯蔵する通常は板またはパネルの中に該蛍光体を粒子形で含有する像形成センサー、光刺激用の走査レーザービーム、その後デジタル時間級数の信号に転換されるアナログ信号を与える光電子式光検出器、一般的には像をデジタル式に処理するデジタル像処理器、信号記録器、例えば磁気ディスクまたはテープ、および写真フィルムまたは電子信号表示装置、例えば陰極線管、の変調露光用の像記録器である。光刺激可能な蛍光潜像の読み取りにおいて有用なレーザーの概観は定期刊行の Research Disclosure December 1989, item 308117 に示されている。

40

【0007】

上記の像記録および再現方法の用途において特に興味あるものは米国特許第4,239,968号で同定されている特定のフルオロハロゲン化バリウム蛍光体である。

【0008】

米国特許第4,239,968号によると、(i)可視光線または赤外線で刺激可能な蛍光体に被写体の中を通過する放射線を吸収させ、(ii)該蛍光体を可視光線および赤外

50

線から選択される刺激線で刺激して内部に貯蔵された放射エネルギーを蛍光として放出させる段階を含んでなる放射線像 (radiation image) を記録および再現する方法であって、該蛍燐光体が式：



[式中、

M^{II} は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn および Cd の 1 つもしくはそれ以上であり、

X は Br 、 Cl または I の 1 つもしくはそれ以上であり、

A は Eu 、 Tb 、 Ce 、 Tm 、 Dy 、 Pr 、 Ho 、 Nd 、 Yb および Er よりなる群からの少なくとも 1 員であり、そして

x は $0 < x < 0.6$ の範囲でありそして y は $0 < y < 0.2$ の範囲である]

10

により表されるアルカリ土類金属フルオロハロゲン化物蛍燐光体の群から選択される少なくとも 1 種の蛍燐光体であること、並びに該刺激線の波長が 500 nm より小さくないことを特徴とする方法が特許請求されている。該米国特許では、グラフが刺激線の波長と刺激された光の蛍光、すなわち刺激スペクトル、との間の関係を示しており、それからこの種の蛍燐光体が $He - Ne$ レーザービーム (633 nm) の刺激光に対する高い光刺激感度を有するが 500 nm より下では劣悪な光刺激可能性を有することがわかる。刺激される光 (蛍光) は $350 \sim 450 \text{ nm}$ の波長範囲で刺激され、約 390 nm にピークを有する (定期刊行の *Radiology*, Sept. 1983, p.834 参照)。

【0009】

ラジオグラフィーでは、像形成法のどれにでも言えるように、記録された像の信号 - 対 - 雑音比はできるだけ高くなければならない。

20

【0010】

デジタルラジオグラフィーで使用される $BaFBr : Eu^{2+}$ 貯蔵蛍燐光体は一般的な医学ラジオグラフィーに適する $30 \sim 120 \text{ keV}$ の範囲の相対的に高い X 線吸収を有しており、その吸収は例えば $LaOBr : Tm$ 、 $Gd_2O_2S : Tb$ および $YTaO_4 : Nb$ の如きスクリーン/フィルムラジオグラフィーで使用される最も即座に発色する蛍燐光体の X 線吸収より低い。従って、 $LaOBr : Tm$ 、 $Gd_2O_2S : Tb$ または $YTaO_4 : Nb$ スクリーンは同じ厚さを有する $BaFBr : Eu$ スクリーンより多量の照射 X 線を吸収するであろう。 $LaOBr : Tm$ 、 $Gd_2O_2S : Tb$ または $YTaO_4 : Nb$ スクリーンを用いて製造される像である X 線像の、吸収された X 線投与量の平方根に比例する、信号対雑音比 (SNR) は同じ厚さを有する $BaFBr : Eu$ スクリーンを用いて製造される像より雑音が少ないであろう。より厚いスクリーンを使用する時には、より多量の X 線が吸収されるであろう。しかしながら、より厚いスクリーンの使用はスクリーン中のより長い距離にわたる光の拡散をもたらす、像解像度の悪化をもたらす。この理由のために、米国特許第 4,239,968 号に開示されているように $BaFBr$ スクリーンを使用するデジタルラジオグラフィーを用いて製造される X 線像はスクリーン/フィルムラジオグラフィーを用いて製造される像より雑音の大きい印象を与える。

30

【0011】

蛍燐光体スクリーンの X 線吸収を増加させるためのさらに適切な方法は蛍燐光体の固有吸収を増加させることによるものである。 $BaFBr : Eu$ 貯蔵蛍燐光体では、これは臭素をヨウ素により部分的に置換することにより達成できる。

40

【0012】

大量のヨウ素を含有する $BaFX : Eu$ 蛍燐光体は例えば EP - A 142 734 に記載されており、その蛍燐光体の一般式は $BaF(Br_{1-x}I_x) : yEu$ であり、そして $10^{-3} < x < 1.0$ である。該特許の図 3 には、 $BaFX : Eu$ 貯蔵蛍燐光体の相対的蛍光がヨウ素含有量の関数として示されている。上記開示のその図 3 から、一般式に従う x は 1.0 程度の大きさであることができるが、 I による大部分の Br の置換は刺激時の発光の比較的少ない蛍光を生ずるため I により置換される Br の部分を好適には 50% より高くしてはならないことが明らかである。貯蔵蛍燐光体システムの感度は貯蔵蛍燐光体蛍光に比例しておりそして高い X 線吸収を除いては高いシステム感度が像雑音減少用に必須である

50

ため、貯蔵蛍光体の相対的蛍光はできるだけ高くすべきである。従って、EP-A-142734に開示されているような蛍光体では、ヨウ素の50%より多くが蛍光体中に含まれている時にはX線の比較的高い吸収による画質における利点は相対的蛍光の減少により相殺される。

【0013】

EP-A533236には、刺激が550nmの光で行われる時には刺激が600nmの光で行われる時よりも刺激された光が高い強度を有するような2価のユウロピウム活性化された刺激可能な蛍光体の特許請求されている。該蛍光体では臭素の「少量部分」が塩素および/またはヨウ素により置換されていると述べられている。少量部分とは50原子%より少ないことであると理解すべきである。

10

【0014】

デジタルラジオグラフィでは、600nmより高い波長を有する光により非常に効果的に刺激される光刺激可能な蛍光体を使用することが有利であり、その理由は刺激のために使用できる小さい確実なレーザー（例えば、He-Ne、半導体レーザー、固体レーザーなど）の選択範囲が非常に大きいため刺激可能な蛍光体スクリーンを読み取る（刺激する）装置の寸法がレーザータイプにより指定されないからである。EP-A704511には、

i. 光刺激可能な蛍光体を含有する放射像貯蔵パネルに被写体の中を通過したかまたは被写体から放射された放射線を吸収させ、

ii. 該貯蔵パネルを700~900nmの範囲内の波長を有する電磁波である刺激線に露呈して内部に貯蔵された放射エネルギーを発光として放出させ、

20

iii. 発生した光を検出する

段階を含んでなる放射像記録および再現方法であって、該光刺激可能な蛍光体が一般式



[式中、

$0 \leq x \leq 0.30$ 、 $10^{-4} \leq y \leq 10^{-3}$ 、 $10^{-7} \leq z \leq 0.15$ 、 $0 \leq r < 0.05$ 、 $0.75 \leq a + b \leq 1.00$ 、 $0.05 < b < 0.20$ である]

に相当することを特徴とする方法が開示されている。

【0015】

30

しかしながら、EP-A704511の方法により製造されるラジオグラフィで得られる信号-対-雑音は依然として改良の余地がある。

【0016】

従って、より良好な信号-対-雑音比とより高い速度を与えそして600nmより上の波長で刺激可能である刺激可能な蛍光体に対する要望が依然として存在する。

【0017】

【発明の目的および要旨】

本発明の目的は、高い強度の光刺激された発光と高いX線吸収を兼備しており、その結果として、X線量雑音の水準減少および蛍光雑音の水準減少により同時に高い鮮鋭さおよび低い雑音量を有する像を形成するラジオグラフィのための貯蔵蛍光体システムを作成可能にする貯蔵蛍光体種を提供することである。

40

【0018】

本発明の別の目的は、高い強度の光刺激された発光と高いX線吸収を兼備しており、そして600nmより上の波長を有する光で刺激される時に光刺激された発光の高い強度を示す貯蔵蛍光体種を提供することである。

【0019】

本発明の別の目的は、医学診断用のパネル中で使用することができ、それにより患者に投与されるX線の投与量を低下させることができ且つ診断像の画質を高めることができる光刺激可能な蛍光体を提供することである。

【0020】

50

本発明の他の目的は、結合剤層の中に分散されている該光刺激可能な蛍燐光体を含有するX線スクリーンまたはパネルを提供することである。

【0021】

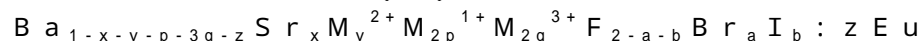
本発明の別の目的は、分散させた形態で該蛍燐光体を含むパネルにより透過性放射線のパターンを記録および再現する方法であって、それにより600nmより上の波長を有する光を用いる光刺激で非常に高い信号 - 対 - 雑音比を有する像を形成する方法を提供することである。

【0022】

本発明の他の目的および利点は以下の記載から明らかになるであろう。

【0023】

本発明によると、下記の式(I)：



[式中、

M^{1+} はLi、Na、K、RbおよびCsよりなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ金属であり、

M^{2+} はCa、MgおよびPbよりなる群から選択される少なくとも1種の2価の金属であり、

M^{3+} はAl、Ga、In、Tl、Sb、Bi、Yまたは3価のランタニド、例えばLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuよりなる群から選択される少なくとも1種の3価の金属であり、

$0 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$ 、 $0 \leq p \leq 0.3$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.76$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.90$ 、 $a + b < 1.00$ および $10^{-6} \leq z \leq 0.2$ である]

の範囲内にある光刺激可能な蛍燐光体が提供される。

【0024】

好適な態様では、 $0.06 \leq x \leq 0.20$ でありそして $0.85 \leq a + b \leq 0.96$ である。

【0025】

別の好適な態様では、 $0.06 \leq x \leq 0.20$ であり、 $0.85 \leq a + b \leq 0.96$ であり、 M^{1+} がCsまたはRbであり、 M^{2+} がPbであり、 $10^{-4} \leq y \leq 10^{-3}$ であり、 $10^{-4} \leq p \leq 10^{-1}$ でありそして $q = 0$ である。

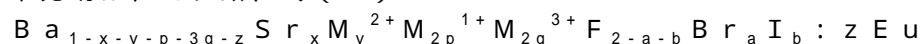
【0026】

【発明の詳細な記述】

蛍燐光体中に存在する弗素のモル量が臭素およびヨウ素の合計モル量より高い式(I)に従う光刺激可能な蛍燐光体において、刺激が観察された後に許容できないほどの蛍光の損失前に臭素がヨウ素により90%の量まで置換されていてもよいことが見いだされた。EP-A 142 734の図3に教示されているように臭素がヨウ素で約50%置換される時には蛍光が減少しないという事実により、ヨウ素含有量を増加させることによりX線の吸収が線状に増加するため、臭素をヨウ素によりさらに置換することにより本発明に従う蛍燐光体のX線吸収を増加させることができる。例えば、臭素の40%がヨウ素により置換されている蛍燐光体の相対的吸収が1である時には、例えば臭素の80%がヨウ素により置換されている蛍燐光体の吸収は1.11であり、そして本発明の蛍燐光体においては臭素の80%がヨウ素により置換されている蛍燐光体の蛍光は臭素の50%が置換されている蛍燐光体のもより20%ほど高い。それ故、臭素の80%がヨウ素により置換されている本発明に従う刺激可能な蛍燐光体は臭素の40%だけがヨウ素により置換されている蛍燐光体の速度より約30%ほど大きい速度を示すであろう。これは、本発明に従う刺激可能な蛍燐光体を用いると該蛍燐光体を含んでなる光刺激可能なパネルの速度を先行技術の蛍燐光体を用いる場合よりさらに良好に「注文製作」しうることを、すなわち種々の医学用途において必要な信号 - 対 - 雑音比に調節および適合しうることを意味する。

【0027】

本発明は、それ故、式(I)：



10

20

30

40

50

[式中、

M^{1+} は Li、Na、K、Rb および Cs よりなる群から選択される少なくとも 1 種のアルカリ金属であり、

M^{2+} は Ca、Mg および Pb よりなる群から選択される少なくとも 1 種の 2 価の金属であり、

M^{3+} は Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、Y または 3 価のランタニド、例えば La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu よりなる群から選択される少なくとも 1 種の 3 価の金属であり、

$0 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$ 、 $0 \leq p \leq 0.3$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.76$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.90$ 、 $a + b < 1.00$ および $10^{-6} \leq z \leq 0.2$ である]

に従う光刺激可能な蛍光体を包含する。

【 0 0 2 8 】

臭素をヨウ素の少なくとも 20 モル% により置換する有利な効果は式 (I) において $0.06 \leq x \leq 0.20$ および $0.85 \leq a + b \leq 0.96$ である時にさらに顕著であった。

【 0 0 2 9 】

速度、雑音、信号 - 対 - 雑音比および種々の医学用途の要求に対する光刺激可能なパネル中での自由度の観点から非常に有用な蛍光体は、 $0.06 \leq x \leq 0.20$ であり、 $0.85 \leq a + b \leq 0.96$ であり、 M^{1+} が Cs または Rb であり、 M^{2+} が Pb であり、 $10^{-4} \leq y \leq 10^{-3}$ であり、 $10^{-4} \leq p \leq 10^{-1}$ でありそして $q = 0$ である式 (I) に相当する。

【 0 0 3 0 】

最も好適な態様では、本発明に従う蛍光体は $0.06 \leq x \leq 0.20$ であり、 $0.85 \leq a + b \leq 0.96$ であり、 $0.3 \leq b \leq 0.8$ であり、 M^{1+} が Cs または Rb であり、 M^{2+} が Pb であり、 $10^{-4} \leq y \leq 10^{-3}$ であり、 $10^{-4} \leq p \leq 10^{-1}$ でありそして $q = 0$ である式 (I) に相当する。

【 0 0 3 1 】

本発明に従う蛍光体は当技術で既知のいずれかの方法に従い、蛍光体中に導入しようとする蛍光体前駆体から出発して、製造することができる。これらの蛍光体前駆体を適当な化学量論的割合で混合しそして次に特定の期間にわたり加熱する。冷却後に、蛍光体の焼結した塊を微細な蛍光体粒子に粉砕する。粉砕操作は適当な平均粒子寸法および寸法分布を有する蛍光体粉末が得られるまで続ける。場合により、粉砕した蛍光体粉末を特定の粒子寸法分布を有する別個の部分に分類することもできる。蛍光体の製造中に、いずれかの既知の融剤材料を反応混合物に加えることもできる。本発明に従う材料の製造における使用に有用な融剤材料は、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物、メタ珪酸塩である。原料混合物中にすでに存在するアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物を含んでなる融剤が最も好ましい。本発明に従う刺激可能な蛍光体の製造のために非常に有用であり且つ好適な方法は、ここに引用することにより本発明の内容となる Research Disclosure Volume 358, February 1994 p 93 item 35841 に見られる。

【 0 0 3 2 】

本発明に従う刺激可能な蛍光体の製造のための他の有用な方法は米国特許第 5,154,360 号に見られる。

【 0 0 3 3 】

本質的には、X 線蛍光体を製造するための既知の方法は

(i) 蛍光体前駆体材料を混合して「原料混合物 (" raw mix")」を製造し、

(ii) 該「原料混合物」を粉砕して表面積を増加させ、

(iii) 該粉砕した「原料混合物」を高温において 1 つもしくは複数の段階で燃焼して前駆体を反応させそして焼結した塊として存在する蛍光体を製造し、

(iv) この蛍光体の焼結した塊を乳鉢ミル中で崩壊し、

(v) この蛍光体の崩壊した塊を粉砕して微細な蛍光体粒子を製造しそしてこの微細

10

20

30

40

50

な蛍燐光体粒子を空気分級機の中で分級する段階を含んでなる。

【0034】

本発明に従う方法における使用のための蛍燐光体粒子は好適には分級される。この分級により、蛍燐光体粒子の寸法分布が多くとも約20重量%の、好適には多くとも10重量%の、1 μ mより小さい直径を有する粒子を含んでなることが確実になる。小さい蛍燐光体粒子($\leq 1\mu$ mの直径を有する蛍燐光体粒子)の不存在が画質に対して有利な影響を有する。

【0035】

本発明に従う方法における使用のためには、蛍燐光体は結合剤層の中に分散された形態で存在することができ、その層は担持されていてもまたは自己-担持性であってもよくそしてスクリーンまたはパネルを形成する。

【0036】

結合剤層は該蛍燐光体を分散された形態で好適には1種もしくは複数のフィルム生成性有機重合体、例えば酢酸酪酸セルロース、ポリ(メタ)アクリル酸アルキル類、例えばポリメタクリル酸メチル、例えば米国特許第3,043,710号に記載されているようなポリビニル-n-ブチラール、コポリ(酢酸ビニル/塩化ビニル)およびコポリ(アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン)またはコポリ(塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール)或いはそれらの混合物、の中に混入する。

【0037】

結合剤が使用される時には、最少量の結合剤を使用することが最も好ましい。蛍燐光体対結合剤の重量比は好適には80:20~99:1である。蛍燐光体対結合媒体の容量比は好適には85/15である。

【0038】

好適には、結合媒体は実質的に1種もしくはそれ以上の飽和ゴムブロックを有する水素化されたスチレン-ジエンブロック共重合体、例えばWO 94/00531に開示されているようなゴム状および/またはエラストマー状重合体、からなっている。本発明に従う蛍燐光体スクリーン中でのブロック-共重合体状結合剤として使用される特に適する熱可塑性ゴムはKRATON-Gゴムであり、KRATONはシェル(SHELL)からの商標名である。

【0039】

蛍燐光体の被覆率は好適には約5~250mg/cm²の、最も好適には20~175mg/cm²の間の範囲である。

【0040】

本発明に従い使用される刺激可能な蛍燐光体は好適にはそれを疎水性または疎水性になる基質と化学的または物理的に接着させることにより水分の影響に対して保護する。

【0041】

好適な態様によると、蛍燐光体層は担体シート上に担持された層として使用される。適する担体材料はフィルム生成性有機樹脂、例えばポリエチレンテレフタレートから製造されるが、場合により例えばアルファ-オレフィン系樹脂の如き樹脂層でコーティングされていてもよい紙担体およびボール紙担体も特に有用である。ガラス担体および金属担体も挙げられる。蛍燐光体層の厚さは好適には0.05mm~0.5mmの範囲である。

【0042】

スクリーンまたはパネルを製造するために本発明に従う蛍燐光体を結合剤と組み合わせて使用する時には、蛍燐光体粒子を結合剤の溶液中に良く分散させそして次に担体上にコーティングしそして乾燥する。この蛍燐光体結合剤層のコーティングはいずれかの一般的な技術に従い、例えば噴霧、浸漬-コーティングまたはドクターブレードコーティングにより、行うことができる。コーティング後に、コーティング混合物の1種もしくは複数の溶媒を蒸発により、例えば熱い(60)空気流中での乾燥により除去する。

【0043】

10

20

30

40

50

超音波処理を適用して充填密度を改良しそして蛍光体 - 結合剤組み合わせの脱気を行うこともできる。保護コーティングの場合による適用の前に、蛍光体 - 結合剤層をカレンダー処理して充填密度（すなわち 1 cm^3 の乾燥コーティング当たりの蛍光体のグラム数）を改良してもよい。

【0044】

場合により、光 - 反射層を蛍光体 - 含有層とその担体との間に付与して光刺激により発生する光の出力を増加させてもよい。そのような光 - 反射層は結合剤中に分散させた白色顔料粒子、例えば二酸化チタン粒子を含有していてもよく、またはそれが蒸着金属層、例えばアルミニウム層からなっているとしてもよく、または例えば米国特許第 4,380,702 号に記載されているようにそれは刺激放射線を吸収するが発生した光を反射する着色顔料層であってよい。

10

【0045】

解像度を改良するために、蛍光体層の間に発生した光を吸収する層、すなわちカーボンブラックを含有する層を付与することまたは着色担体、例えば灰色もしくは黒色フィルム担体を使用することができる。

【0046】

刺激可能な蛍光体を刺激するためには、700 ~ 900 nm の間の波長範囲内で発光するレーザーまたは発光ダイオード（例えば He - Ne レーザー、クリプトンレーザー、ダイオードレーザー、GaAlAs - レーザー、染料レーザーなど）を使用することができる。

20

【0047】

本発明を以下に示した実施例および比較例により説明するが、それらは本発明を限定するものではない。

【0048】

【実施例】

1. 刺激可能な蛍光体の製造

全ての刺激可能な蛍光体サンプルは下記の方法で製造された。

【0049】

特定の蛍光体を生成するように選択された割合で原料混合物を製造するための蛍光体前駆体を PE 容器の中で集め、そして混合物をジャーローリングミル上で 15 分間にわたり均質化した。次に、粉末混合物を回転式ブレードミキサー（ヘンシェル - ドイツ）上で 15 分間にわたり均質化しそして Ar 雰囲気下で 2,000 rpm において 5 分間粉碎した。各々が 130 g の混合物を含有する 3 個のるつぼを石英管の中に入れた。石英管を気体出口側で水による空気止めが付いた縁で密封した。

30

【0050】

密封した石英管を 850 の炉の中に入れ、そして温度を 3 時間にわたる燃焼中にこの温度に一定に保った。燃焼中に、管に 1.5 リットル / 分の速度で Ar を流した。

【0051】

燃焼後に、管を炉から取り出しそして放冷した。

【0052】

冷却後に、縁を除去しそして 3 個のるつぼを管から取り出した。

40

【0053】

粉末を粉碎しそして均質化した。

【0054】

第二の燃焼を 750 において 6 時間にわたり 1.5 リットル / 分の 99.8% N_2 / 0.2% H_2 気体流速下で行った。

【0055】

最後に、粉末を乳棒および乳鉢を用いて崩壊した。

【0056】

蛍光体前駆体の割合は個々の実施例の項目のところに示されている。

50

【 0 0 5 7 】

2 . 測定

2 . 1 . 測定 A : 蛍燐光体組成物。

【 0 0 5 8 】

カチオンは燃焼中に蒸発しないため、蛍燐光体の Ba、Sr、Ca、Cs、Pb および Eu 含有量は測定されず、そしてそれらのカチオン比は原料混合物中のものに等しいと仮定された。

【 0 0 5 9 】

反応物としてハロゲン化アンモニウムを使用する時には、蒸発しないカチオンより過剰に存在するハロゲン化物は燃焼中に部分的に蒸発する。

10

【 0 0 6 0 】

蛍燐光体の F⁻ および Br⁻ 含有量をイオン - クロマトグラフィーにより測定した。

【 0 0 6 1 】

測定装置および条件 :

イオンクロマトグラフ : g i c 分析器

検出器 : 伝導度検出器

保護カラム : A G 3

分離器カラム : A S 3

注入カラム : 5 0 μ l

検出器感度 : 1 0 0 μ s / 1 0 0 0 m V 実物大

20

溶離剤 : 2 . 8 m M N a H C O ₃ : 2 . 2 m M N a ₂ C O ₃

溶離剤流速 : 2 . 0 m l / 分

再生剤 : 0 . 0 2 5 N H ₂ S O ₄

再生剤流速 : 3 . 0 m l / 分

基準時間 F : 1 . 6 5 分

F⁻ の測定

弗化物イオン (F⁻) の濃度を F - ピークの高さから測定した。

【 0 0 6 2 】

測定工程の精度を測定するために、5 種の 1 p p m N a F 標準を製造した。

【 0 0 6 3 】

0 . 5 5 2 5 g の N a F p . a . (プロ分析品質) を重量測定しそして 2 5 0 m l メスフラスコの中に移した。N a F を二重蒸留水の中に溶解させそして水を加えて 2 5 0 m l の合計量とした。溶液を最初に二重蒸留水で 1 0 倍に希釈しそして次にさらに 1 0 0 倍に希釈した。5 種の 1 p p m N a F 標準を注入しそしてピーク高さを測定した。平均ピーク高さは任意単位値で 3 8 5 , 0 6 8 でありそして標準偏差は 9 1 4 . 2 9 9 であった。これが 0 . 0 0 2 3 7 の変動性係数 (平均値により割算された標準偏差) を与えた。

30

【 0 0 6 4 】

蛍燐光体サンプル中の F⁻ 濃度を測定するために、5 0 m g の各々のサンプルを試験管の中に移しそして 1 m l の分析的に純粋な H C l (1 N) を加え、その後約 1 0 m l の二重蒸留水を加えた。管を次に密封しそして沸騰している水浴の中で 5 ~ 1 0 分間にわたり加熱した。管を次に氷の中で冷却しそして 1 m l の N a O H (1 N) を注入した。溶液を次に 5 0 m l メスフラスコの中に注ぎそして溶液を二重蒸留水で 5 0 m l とした。最後に、溶液を溶離剤で 5 0 倍に希釈しそしてイオン - クロマトグラフの中に注入した。

40

【 0 0 6 5 】

測定工程で得られた結果の精度を、それを理論的には 2 1 . 7 % F を含有する純粋な B a F ₂ 標準に適用することにより、試験した。希釈因数は 5 0 の代わりに 1 0 0 であった。純粋な B a F ₂ 標準に対して測定された平均百分率 F は 2 1 . 7 3 であり、0 . 1 1 5 の標準偏差であった。これが 0 . 0 0 5 3 の変動性係数 (平均値により割算された標準偏差) を与えた。

【 0 0 6 6 】

50

蛍燐光体中の F - 濃度測定 of 再現性を、測定を標準蛍燐光体に関して 5 倍で行うことにより、測定した。標準蛍燐光体に関して測定した平均値百分率 F は 8 . 1 4 であり、0 . 2 8 8 の標準偏差であった。これが 0 . 0 3 5 4 の変動性係数 (標準変動性を平均値により割算したもの) を与えた。

【 0 0 6 7 】

Br⁻ の測定

臭化物イオン (Br⁻) の濃度を Br - ピークの高さから測定した。

【 0 0 6 8 】

臭化物イオン含有量を測定するための測定工程の精度を測定するために、5 種の 5 p p m Na Br 標準を以下の通りにして製造した。

【 0 0 6 9 】

0 . 3 2 1 9 g の Na Br p . a . (プロ分析品質) を重量測定しそして 2 5 0 m l メスフラスコの中に移した。Na Br を二重蒸留水の中に溶解させそして水を加えて 2 5 0 m l の合計量とした。1 0 0 0 p p m 溶液を最初に二重蒸留水で 2 0 0 倍に希釈しそして次にイオン - クロマトグラフに注入した。ピーク高さを測定した。平均ピーク高さは任意単位値で 2 0 0 , 7 0 9 でありそして標準偏差は 6 6 9 . 1 0 6 であった。これが 0 . 0 0 3 3 3 の変動性係数 (平均値により割算された標準偏差) を与えた。

【 0 0 7 0 】

上記の工程で得られた結果の再現性を、測定を標準蛍燐光体に関して 5 倍で行うことにより、測定した。標準蛍燐光体に関して測定した平均値百分率 Br は 3 2 . 0 7 6 であり、0 . 1 8 0 の標準偏差であった。これが 0 . 0 0 5 6 の変動性係数 (平均値により割算された標準偏差) を与えた。

【 0 0 7 1 】

I - 含有量を X R F (X 線回折) により測定した。

【 0 0 7 2 】

2 . 2 . 測定 B : 特定の X 線投与量への露呈で貯蔵された光刺激可能な合計エネルギー X 線励起前に、蛍燐光体スクリーン中に依然として存在する残存エネルギーを 5 0 0 W のハロゲンランプでの照射により除去する。蛍燐光体スクリーンを次に 8 5 k V p および 2 0 m A で操作する X 線源で励起する。この目的のために、シーメンス A G - W ドイツの N A N O P H O S X 線源を使用した。低エネルギー X 線を 2 1 m m 厚さのアルミニウム板を用いて濾過して X 線スペクトルを強めた。X 線励起後に、蛍燐光体を暗所で測定装置に移した。この装置中で、レーザー光線を使用して X 線照射された蛍燐光体スクリーンを光刺激する。この測定で使用したレーザーは He - Ne レーザー (スペクトラ・フィジックス) である。このレーザーを用いると 1 2 m W の光学的な力を 6 3 2 n m で利用できる。

【 0 0 7 3 】

このレーザー - 光学機器は電子シャッター、ビーム - 拡張器およびフィルターを含んでなる。光電子増倍管 (Hamamatsu R 1 3 9 8) が光刺激により発生した光を集めそして対応する電流を与える。測定工程は H P 6 9 4 4 マルチプログラマーに連結されたヒューレット・パカード・ベーシック・コントローラー 3 8 2 により調節される。電流対電圧変換器を用いる増幅後に、TEKTRONIX TDS 4 2 0 デジタル・オシロスコープが得られた光電流を可視化させる。電子シャッターが開いている時にはレーザー光線が蛍燐光体スクリーンを刺激し始めそしてデジタル・オシロスコープを始動させる。スクリーンと接触して置かれている隔膜を使用して、7 m m² によってのみ発生した光を集める。レーザー力 (6 m W) の半分だけがスクリーンに到達する。この方法で刺激光線の強度はより均一となる。

【 0 0 7 4 】

光増幅器からの信号量振幅は光刺激性の光の強度および貯蔵された光刺激可能なエネルギーと線状である。信号は力の法則につれて減少する。信号曲線が入る時にオシロスコープが第二の時間を始動させて、一定であり且つ入力に依存しないエラーの成分として定義されている相殺分を測定する。この相殺分を引いた後に、信号が最大値の 1 / e に達する点

10

20

30

40

50

を計算する。曲線より下の合計を次に開始時からこの $1/e$ 点までにわたり計算する。関数は $f(t) = A \cdot e^{-t/\tau}$ [式中、 A は振幅であり、 τ は時間定数であり、 t は刺激時間であり、そして e は自然対数の基本値である] により数学的に記載される。

【 0 0 7 5 】

貯蔵されたエネルギーの 63% が放出される $t = \tau$ の時に $1/e$ 点に到達する。この結果を得るためには、コンピューターがこの合計をシステムの感度と掛算する。光増幅器および増幅器の感度は従って光増幅器の陽極 - 陰極電圧の関数として測定すべきであり、そして蛍光体の発色スペクトルおよび分離フィルターの透過スペクトルの渦巻き状態を計算すべきである。発光は全ての方向に拡散するため、発生した光の一部だけが光増幅器により検出される。パネルおよび光増幅器の位置は合計発光の 10% が光増幅器により検出されるようなものである。全てのこれらの補正が行われた後に、転換効率値 (C.E.) が $\mu\text{J}/\text{mm}^3/\text{mR}$ で得られる。この値はスクリーンの厚さにつれて変動し、従って測定を比較可能にするためにはそれらを一定の蛍光体被覆率で行わなければならない。

10

【 0 0 7 6 】

刺激エネルギー (S.E.) は貯蔵されたエネルギーの 63% を刺激するのに必要なエネルギーであると定義されそして $\mu\text{J}/\text{mm}^2$ で表示される。

【 0 0 7 7 】

C.E. および S.E. の値から、実際的な使用に関する蛍光体の感度を記載する値である示性数 (F.O.M.) が計算された。 $F.O.M. = 1000 \times C.E. / S.E.$ 。

【 0 0 7 8 】

2.3. 性質 C : 蛍光体の X 線吸収

種々の蛍光体の吸収を 40 keV の単色 X 線露光に関して「光電気およびコンプトン吸収係数」、 $(\mu/\rho)_a$ として計算した。計算の基礎として、"Storm, E., H.J. Israel: "Photon Cross Sections from 0.001 - 100 MeV for Elements 1 -100", Report LA3753 - Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, Nov. 1967" を使用した。BaFBr が対照として選択されそして吸収が $Ba_{0.90}Sr_{0.10}F_{1.10}Br_{0.90-x}I_x$ に関して計算された。

20

【 0 0 7 9 】

結果は以下の表 1 および図 1 に従い、そこにはヨウ素含有量の関数としての相対的吸収が示されている。

30

【 0 0 8 0 】

【表 1】

表 1

x の値	$(\mu/\rho)_a(\text{cm}^2/\text{g})$	$(\mu/\rho)_{a, \text{rel}}$
基準	16.5	1.00
0.10	16.5	1.00
0.20	17.1	1.04
0.30	17.7	1.07
0.40	18.2	1.10
0.60	19.2	1.16
0.80	20.1	1.22
0.90	20.6	1.25

10

【0081】

20

基準蛍燐光体 (RP) の製造

下記の組成を有する原料混合物を製造した：

BaF₂： 0.8557モル

SrF₂： 0.14モル

PbF₂： 0.0003モル

CsI： 0.003モル

NH₄Br： 0.95モル

EuF₃： 0.001モル

上記の製造工程後に、蛍燐光体サンプルが得られ、そしてその組成を測定 A に従い測定した。

30

【0082】

基準蛍燐光体は式：

Ba_{0.8557}Sr_{0.14}Eu_{0.001}Pb_{0.0003}Cs_{0.003}F_{1.10}Br_{0.90} (RP)

に相当した。

【0083】

本発明に従う蛍燐光体 (IP) の製造

BaI₂の存在量および比例して減少するNH₄Brの量以外は基準蛍燐光体に関して以上で記載された7種の原料混合物を製造した。NH₄Brを下記の割合でBaI₂により置換した：0.5モルのBaI₂で1モルのNH₄Brを置換した。同時にBaF₂の量もBa/Sr比が7種全ての原料混合物に関して同じになるように減少させた。

40

【0084】

種々の本発明の蛍燐光体 (IP1 ~ IP7) に関する原料混合物中に存在するBaI₂の量は表2に示されている。

【0085】

【表2】

表2

本発明の蛍燐光体#	BaI ₂ の量、モル
IP1	0.075
IP2	0.12
IP3	0.165
IP4	0.25
IP5	0.30
IP6	0.35
IP7	0.45

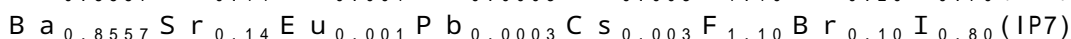
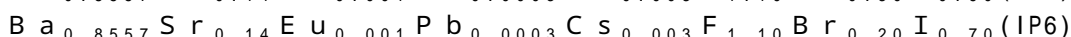
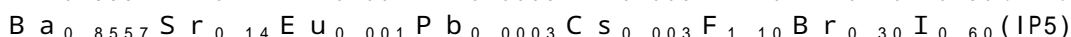
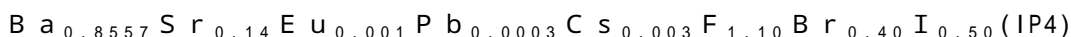
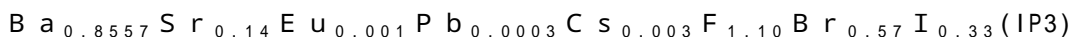
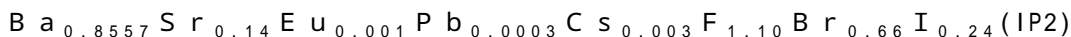
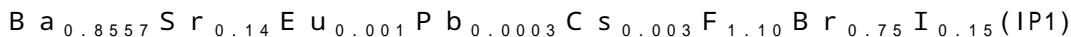
10

【0086】

上記の製造工程後に、7種の蛍燐光体サンプルが得られ、そしてそれらの組成を測定Aに従い測定した。 20

【0087】

7種の本発明の蛍燐光体は式：



に相当した。 30

【0088】

7種の蛍燐光体粉末を、メチルエチルケトン中に溶解させたアセト酪酸セルロースを含有する結合剤溶液の中に分散させた。得られた分散液をポリエチレンテレフタレートの100 μm厚さの透明シート上にコーティングして約1,000 g/m²の乾燥コーティング厚さを与えた。

【0089】

基準蛍燐光体(RP)および本発明の蛍燐光体(IP1~IP7)に関する転換係数(C.E.)および刺激エネルギー(S.E.)を刺激下で632 nmで発光するHe-Neレーザーを用いて測定した(測定B)。C.E.およびS.E.の値から、実際的な使用に関する蛍燐光体の感度を記載する値である示性数(F.O.M.)が計算された。F.O.M.=1000×C.E./S.E.. 40

【0090】

F.O.M.の値および相対的な値は表3に示されている。相対的な値は図2にもヨウ素含有量の関数として表示されている。

【0091】

【表3】

表3

蛍光体 #	ヨウ素含有量	F. O. M.	相対的 F. O. M.
RP	0	4,530	1
IP1	0.15	7,390	1.63
IP2	0.24	8,130	1.80
IP3	0.33	8,450	1.86
IP4	0.50	9,500	2.10
IP5	0.60	11,125	2.46
IP6	0.70	12,380	2.73
IP7	0.80	11,380	2.53

10

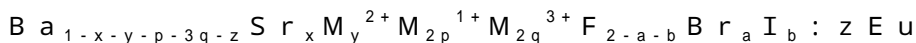
20

【0092】

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0093】

1. 式 (I) :



[式中、

M^{1+} は Li、Na、K、Rb および Cs よりなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ金属であり、

M^{2+} は Ca、Mg および Pb よりなる群から選択される少なくとも1種の2価の金属であり、

M^{3+} は Al、Ga、In、Tl、Sb、Bi、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu よりなる群から選択される少なくとも1種の3価の金属であり、

$0 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$ 、 $0 \leq p \leq 0.3$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.76$ 、 $0.20 \leq b \leq 0.90$ 、 $a + b < 1.00$ および $10^{-6} \leq z \leq 0.2$ である]

に従う光刺激可能な蛍光体。

【0094】

2. $0.06 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < p \leq 0.3$ および $0.85 \leq a + b \leq 0.96$ である上記1の光刺激可能な蛍光体。

【0095】

3. M^{1+} が Cs または Rb であり、 M^{2+} が Pb であり、 $10^{-5} < y \leq 10^{-3}$ であり、 $10^{-4} \leq p \leq 10^{-1}$ でありそして $q = 0$ である上記1または2の光刺激可能な蛍光体。

【0096】

4. $0.30 \leq b \leq 0.80$ である上記1~3のいずれかの光刺激可能な蛍光体。

【0097】

5. 前記項のいずれかの蛍光体を含んでなる光刺激可能なスクリーンまたはパネル。

【0098】

6. i. 光刺激可能な蛍光体を含有する放射像貯蔵パネルに被写体中を通過したかまたは被写体から放射された放射線を吸収させ、

ii. 該貯蔵パネルを $600 - 900 \text{ nm}$ の範囲内の波長を有する電磁波である刺激線に露

30

40

50

呈して内部に貯蔵された放射エネルギーを発光として放出させ、

iii. この発光を検出する

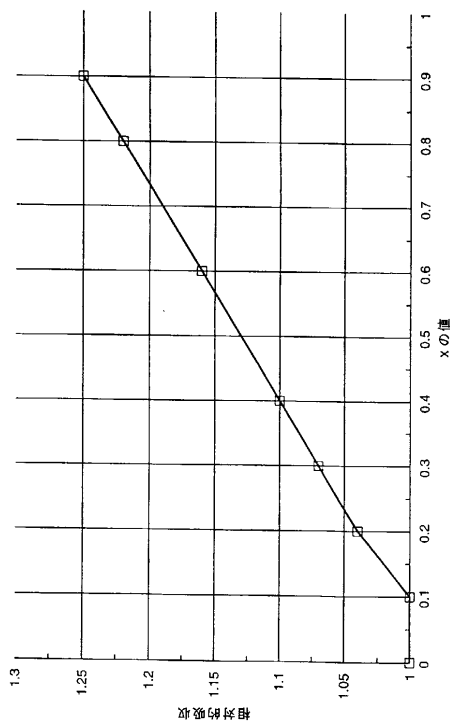
段階を含んでなる放射像記録および再現方法であって、該光刺激可能な蛍光体が上記 1 ~ 4 のいずれかに相当することを特徴とする方法。

【図面の簡単な説明】

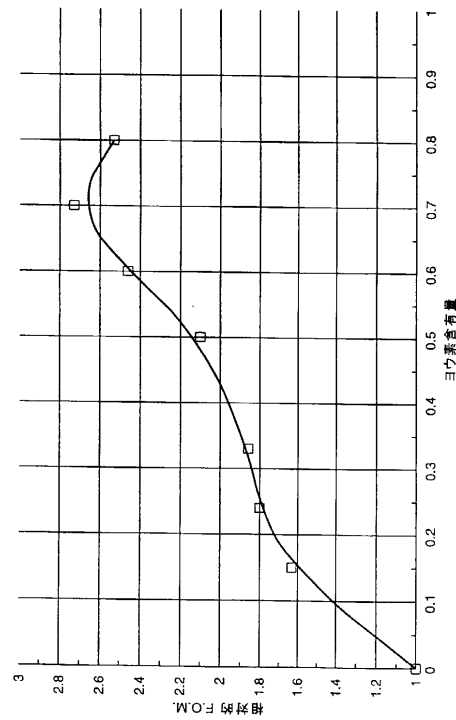
【図 1】ヨウ素含有量の関数としてのフルオロハロゲン化バリウム蛍光体の相対的 X 線吸収を示すグラフである。

【図 2】ヨウ素含有量の関数としての本発明に従うフルオロハロゲン化バリウム蛍光体の相対的 F.O.M. (示性数) を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平08-226998(JP,A)
特開昭60-090286(JP,A)
特開平05-222365(JP,A)
特開平05-222364(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K11/00-11/89