

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 27/146 (2006.01)

H01L 31/115 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610143252.5

[43] 公开日 2007年5月9日

[11] 公开号 CN 1959997A

[22] 申请日 2006.11.1

[21] 申请号 200610143252.5

[30] 优先权

[32] 2005.11.1 [33] JP [31] 2005-318839

[32] 2005.11.1 [33] JP [31] 2005-318840

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 三宅清照

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司  
代理人 陈平

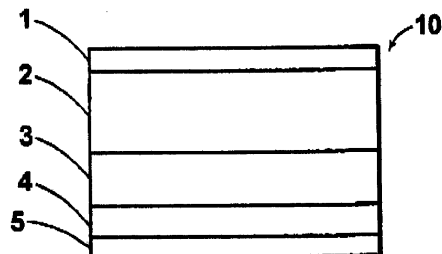
权利要求书2页 说明书19页 附图5页

[54] 发明名称

形成放射线图像拍摄板的光导层和放射线图像拍摄板

[57] 摘要

用于放射线图像拍摄板的光导层用含有0.1~1000摩尔ppm单价金属和0.1~1000摩尔ppm除Se外的硫族元素的硒合金或含有0.1~1000摩尔ppm单价金属和0.1~4000摩尔ppm V族元素的硒合金制成。



1. 一种形成放射线图像拍摄板的光导层，其特征在于所述光导层由硒合金形成，所述硒合金在其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素。
2. 如权利要求 1 所述的光导层，其中所述单价金属为 Na，硒合金在其中含有 0.2~200 摩尔 ppm 的 Na。
3. 如权利要求 2 所述的光导层，其中硫族元素为 Te，硒合金在其中含有 0.1~400 摩尔 ppm 的 Te。
4. 如权利要求 1 所述的光导层，其中硫族元素为 Te，硒合金在其中含有 0.1~400 摩尔 ppm 的 Te。
5. 一种形成放射线图像拍摄板的光导层，其特征在于所述光导层包含硒合金，所述硒合金在其中含有 0.001~10 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素。
6. 一种放射线图像拍摄板，其特征在于，所述放射线图像拍摄板包含由硒合金制成的光导层，所述硒合金在其中含有 0.001~10 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素。
7. 一种放射线图像拍摄板，其特征在于，所述放射线图像拍摄板包含含有硒合金的光导层，所述硒合金在其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素。
8. 一种形成放射线图像拍摄板的光导层，其特征在于所述光导层由硒合金形成，所述硒合金在其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~4000 摩尔 ppm V 族元素。
9. 如权利要求 8 所述的光导层，其中单价金属为 Na，硒合金在其中含有 0.2~300 摩尔 ppm 的 Na。
10. 如权利要求 8 所述的光导层，其中 V 族元素为 Sb，硒合金在其中含有 0.15~20 摩尔 ppm 的 Sb。
11. 如权利要求 9 所述的光导层，其中 V 族元素为 Sb，硒合金在其中含有 0.15~20 摩尔 ppm 的 Sb。

12. 如权利要求 8 所述的光导层, 其中 V 族元素为 As, 硒合金在其中含有 1.5~4000 摩尔 ppm 的 As。

13. 如权利要求 9 所述的光导层, 其中 V 族元素为 As, 硒合金在其中含有 0.15~4000 摩尔 ppm 的 As。

14. 一种光导层, 其包含硒合金, 其中所述硒合金在其中含有 0.001~10 摩尔 ppm 单价金属和 0.1-2000 摩尔 ppm 的 V 族元素。

15. 一种放射线图像拍摄板, 其特征在于所述放射线图像拍摄板包含由硒合金制成的光导层, 所述硒合金在其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~2000 摩尔 ppm V 族元素。

16. 一种放射线图像拍摄板, 其特征在于所述放射线图像拍摄板由光导层形成, 所述光导层由硒合金制成, 所述硒合金在其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~4000 摩尔 ppm V 族元素。

## 形成放射线图像拍摄板的光导层和放射线图像拍摄板

### 技术领域

本发明涉及一种适合例如 X 射线系统等射线照相系统的放射线图像拍摄板(radiation image taking panel), 更具体地说, 本发明涉及形成放射线图像拍摄板的光导层(也叫“光电导层”)。

### 背景技术

已经知道一种 X 射线图像拍摄板, 其中为了降低受测试者在医药 X 射线照射中所暴露的放射线剂量, 使用对 X 射线敏感的光导层作为光敏体和用光或许多电极读取和记录在光导层上用 X 射线形成的静电潜像。因为该程序具有高的分辨率, 所以与利用 TV 摄像管的常规间接发射(indirect shooting)相比, 该程序是优异的。

X 射线图像拍摄板, 响应 X 射线向在其中配置的电荷产生层上的投射, 产生相应于 X 射线的能量的电荷, 作为电信号读取产生的电荷, 从而该光导层起电荷产生层的作用。通常地, 无定形硒(a-Se)、PbO、PbI<sub>2</sub>、HgI<sub>2</sub>、BiI<sub>3</sub>、Cd(ZN)Te 等已经用作光导层的材料。

尽管用例如真空沉积等成膜技术容易大面积地制备无定形硒, 但是该无定形硒将包括许多无定形所固有的结构缺陷, 灵敏度容易变差。因此, 掺杂杂质已经被广泛地应用, 例如在日本未审查专利公开第 2003-315464 号公报中, 公开了一种使用掺杂碱金属的无定形硒的光导层。

此外, 已经知道为了扩展光谱灵敏度带的目的, 加入例如 Te 等硫族元素(“Photographic Science and Engineering” Vol.26, p245, 1982)。尽管能够抑制灵敏度变差, 但是据报道, “Photographic Science and Engineering” Vol.26, p245, 1982 中公开的光导层的光电导性的余像特性不够。

此外，还知道为了阻止结晶或改进电子转移，加入例如 As 等 V 族元素。（“Journal of Vacuum Science and Technology” Vol.9, pp. 387-390, 1972）。此外，在日本未审查专利公开 2001-284628 号中公开了硒中的杂质。

由于在掺杂碱金属的无定形硒中，例如日本未审查专利公开第 2003-315464 号公报公开的，发生局部结晶，当在光导层中使用掺杂碱金属的无定形硒时，由于时间流逝造成的图像缺陷容易发生。

### 发明内容

基于上述观察和说明，本发明的主要目的是提供一种光导层和配备该光导层的放射线图像拍摄板，所述光导层的灵敏度变差得更少和光电导性的余像特性得到改进。

本发明的另一个目的是提供一种结晶问题被克服的光导层和配备该光导层的放射线图像拍摄板，所述光导层的电子跃迁被改进和由于时间流逝的图像缺陷被抑制。

用形成放射线图像拍摄板的第一光导层可以实现本发明的前种目的，特征在于它由其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素的硒合金形成。

“单价金属”是指碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs)、Tl、Ag、Cu 等，“除 Se 外的硫族元素”是指 S 或 Te。

优选单价金属为 Na 和硒合金含有 0.2~200 摩尔 ppm 的 Na。优选硫族元素为 Te 和硒合金含有 0.1~400 摩尔 ppm 的 Te。

根据本发明，提供一种第一放射线图像拍摄板，其特征在于它包含用硒合金形成的第一光导层，所述硒合金含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素(chalcogenide element)。

光导层中单价金属的含量比所用原料低约两位数，并且光导层中硫族元素的含量比所用原料低约 20%到一位数，这是由于当其为约 1000 摩尔 ppm 时的蒸馏效应所致。因此，在产品状态中，本发明的光导层包含其中含有 0.001~10 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的

硫族元素的硒合金。

用形成放射线图像拍摄板的第二光导层可以实现本发明的后种目的，其特征在于它包含其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~4000 摩尔 ppm V 族元素的硒合金。

“单价金属”是指碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs)、Tl、Ag、Cu 等，“V 族元素”是指 N、P、As、Sb 或 Bi。“硒合金”是指硒与除硒外的一种或多种元素的合金。

优选单价金属为 Na 和硒合金含有 0.2~300 摩尔 ppm 的 Na。优选 V 族元素是 Sb 和硒合金含有 0.15~20 摩尔 ppm 的 Sb。另外，优选 V 族元素是 As 和硒合金含有 1.5~4000 摩尔 ppm 的 As。

根据本发明，提供一种第二放射线图像拍摄板，其特征在于它包含用硒合金形成的第二光导层，所述硒合金含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~4000 摩尔 ppm 的 V 族元素。

产品中单价金属的含量比所用原料低约两位数，并且产品中 V 族元素的含量比所用原料低约一半到一位数，这是由于当其为约 1000 摩尔 ppm 时的蒸馏效应所致。因此，在产品状态中，本发明的光导层包含其中含有 0.001~10 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~2000 摩尔 ppm 除 Se 外的 V 族元素的硒合金。

由于本发明的第一光导层包含其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素的硒合金，所以它的灵敏度变差得更少，X 射线光电流的衰减速度得到改进，从而可以缩短形成图像的时间间隔，增加生产量。因此，本发明的第一光导层具有优异的动画性和更好的光电导性的余像特性。

特别地，当单价金属为 Na 且硒合金含有 0.2~200 摩尔 ppm Na 和硫族元素为 Te 且硒合金含有 0.1~400 摩尔 ppm 的 Te 时，第一光导层具有更好的光电导性的余像特性。

在本发明的第二光导层中，局部结晶更不容易发生，从而电子跃迁得到改进，响应局部结晶随时间的发展的图像缺陷的增加得到抑制。

特别地，当单价金属为 Na 且硒合金含有 0.2~300 摩尔 ppm Na 和 V

族元素为 Sb 且硒合金含有 0.15~20 摩尔 ppm Sb 或 V 族元素为 As 且硒合金含有 1.5~4000 摩尔 ppm As 时, 响应局部结晶随时间的发展的图像缺陷的增加得到抑制。

#### 附图说明

图 1 是表示使用本发明的光导层的放射线图像拍摄板的一个例子的剖面图。

图 2 是表示使用放射线图像拍摄板的记录/读取系统的示意图。

图 3A~3D 是表示电荷模型的潜像形成程序的图。

图 4A~4D 是表示用电荷模型的记录/读取系统的潜像读取程序的图。

图 5 是表示放射线传感器用 AMA 板整合的状态的示意图。

图 6 是表示 AMA 板的等效电路的电路图。

图 7 是表示放射线检测部分的像素的示意剖面图。

#### 具体实施方式

本发明的第一光导层的特征在于它包含其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素的硒合金。当单价金属小于 0.1 摩尔 ppm 时或当除 Se 外的硫族元素小于 0.1 摩尔 ppm 时, 不能抑制灵敏度变差, 光电导性的余像特性不够。当单价金属大于 1000 摩尔 ppm 时, 容易发生结晶和/或暗电流增加。当除 Se 外的硫族元素大于 1000 摩尔 ppm 时, 由于分馏作用等, 难以重复地形成光导层。

为了形成其中含有单价金属和除 Se 外的硫族元素的膜时, 例如, 用已知沉积设备将已用其使单价金属和除 Se 外的硫族元素反应的硒合金可以沉积在板上。

本发明的第二光导层的特征在于它包含其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~4000 摩尔 ppm V 族元素的硒合金。当单价金属小于 0.1 摩尔 ppm 时或当 V 硫族元素小于 0.1 摩尔 ppm 时, 不能充分地抑制结晶。当单价金属不低于 1000 摩尔 ppm 时, 即使含有 V 族元素, 也容

易发生结晶和/或暗电流增加。当 V 族元素不低于 4000 摩尔 ppm 时，由于分馏作用等，难以重复地形成光导层。

为了形成其中含有单价金属和 V 族元素的膜，例如，可以用已知沉积设备将已用其使单价金属和 V 族元素反应的硒合金沉积在板上。

在放射线图像拍摄板中有直接转换系统和间接转换系统。本发明的第一和第二光导层可以应用到直接转换系统和间接转换系统两者上。在直接转换系统中，直接将放射线转换成电荷，储存电荷，在间接转换系统中，用例如 CsI:Tl 或 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 等闪烁剂将放射线一次转换成光，用 a-Si 光电二极管将光转换成电荷，储存电荷。放射线例如可为  $\gamma$  射线和  $\alpha$  射线以及 X 射线。

本发明的第一和第二光导层可以应用到所谓的光读取系统（在所述光读取系统中用基于半导体材料形成和响应放射线投射产生电荷的放射线图像传感器读取图像）和读取系统（在所述读取系统中储存响应放射线投射产生的电荷和通过一个像素一个像素地打开和关闭例如 TFT 晶体管（薄膜晶体管）等电转换器而读取储存的电荷）中。下面将后种系统称为“TFT 系统”。

首先参照图 1 进行说明，图 1 是应用本发明的第一和第二光导层的光读取系统的放射线图像拍摄板的剖面图。

放射线图像拍摄板 10 包括记录放射线 L1（后面描述）可渗透的第一传导层 1、在曝光时对穿过第一传导层 1 的记录放射线 L1 表现出传导性的记录放射线传导层 2、对于第一传导层 1 带的电荷（潜像电荷；例如负电荷）基本起绝缘材料作用和对于极性与潜像电荷的极性相反的电荷（转移电荷；例如正电荷）基本起导电材料作用的电荷转移层 3、在曝光时对读取光 L2（后面描述）表现出传导性的读取光导层 4、和对于电磁波 L2 可渗透的第二传导层 5。

可以在第一传导层 1 和记录放射线传导层 2 之间配置电子注入阻挡层。作为电子注入阻挡层，使用硫化铈或 N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4-二胺（TPD）。可以在第二传导层 5 和读取光导层 4 之间配置空穴注入阻挡层。作为空穴注入阻挡层，使用氧化铈、硫化铈

或硫化锌。

作为第一和第二传导层 1 和 5，优选包含均匀地涂布在透明玻璃板（例如透明导电膜(nesa film)）上的导电性材料的那些层。更具体地，优选包含多晶 ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )，无定形 ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )，无定形 IZO ( $\text{In}_2\text{O}_2:\text{Zn}$ )，ATO ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ )，FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )，AZO ( $\text{ZnO}:\text{Al}$ )，GZO ( $\text{ZnO}:\text{Ga}$ )，金、银、铂、铝、铟等的膜，以及 10~1000 nm 的贵金属（铂、金、银）的分散液的涂布膜的那些。

第一传导层 1 的负电荷的迁移率和与第一传导层 1 的极性相反的正电荷的迁移率之间的差越大，电荷转移层 3 越好，作为电荷转移层 3，合适的有：有机化合物；例如聚 N-乙基吡啶 (PVK)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4-二胺 (TPD) 或 discotheque 液晶；TPD 的聚合物<聚碳酸酯、聚苯乙烯、PVK、聚乙烯醇>分散液； $\text{As}_2\text{Se}_3$ ； $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ；硅油；半导体材料，例如掺杂 10~200 ppm Cl 的 a-Se；聚碳酸酯；等。特别地，由于有机化合物 (PVK、TPD、discotheque 液晶等) 对光不敏感，所以优选有机化合物 (PVK、TPD、discotheque 液晶等)，同时，由于所述有机化合物一般具有小的介电常数，所以电荷转移层 3 和读取光导层 4 具有小的容量，从而可以增加读取图像时的信号取出效率。

作为读取光导层 4，其中含有下列材料中至少一种作为主组分的光导材料是合适的。即，a-Se、掺杂 10~200 ppm Cl 的 a-Se、掺杂 5~200 ppm As 的 a-Se、Se-Te、Se-As-Te、 $\text{As}_2\text{Se}_3$ 、无金属酞菁、金属酞菁、MgPc（镁酞菁）、VoPc（钒酞菁的相 II）、CuPc（铜酞菁）、 $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M: Ti, Si, Ge)、 $\text{BiM}_3\text{O}_{12}$ (M: Ti, Si, Ge)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiMO}_4$ (M: Nb, Ta, V)、 $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ 、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、 $\text{MNbO}_3$ (M: Li, Na, K)、PbO、 $\text{HgI}_2$ 、 $\text{PbI}_2$ 、CdS、CdSe、CdTe、 $\text{BiI}_3$  等。此外，可以适当地采用其中含有 0.1-1000 摩尔 ppm 的单价金属以及 0.1-4000 摩尔 ppm 的 V 族元素的硒合金。

作为记录放射线传导层 2，使用本发明的光导层。也就是说，本发明的光导层是记录放射线传导层。在本发明的第一光导层的情况中，优选单价金属以硫族化合物的形式加入。当单价金属是 Na 时，以  $\text{Na}_2\text{Se}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{Te}$  的形式加入 Na。Na 可以  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ，NaOH，和 NaCl 形式加

入。优选 S 和 Te 每个作为单形(simplicx)加入。在本发明的第二光导层的情况下，优选单价金属以硫族化合物的形式加入。当单价金属是 Na 时，尽管可以以  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{Te}$  的形式加入，但是优选以  $\text{Na}_2\text{Se}$  的形式加入 Na。尽管优选 As 以  $\text{As}_2\text{Se}_3$  或单形、掺杂 As 的硒的形式加入、Sb 以  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  或单形的形式加入、和 Bi 以  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  或单形的形式加入，但是它们可以以硫化物或碲化物的形式加入。

下面简要地描述为了读取静电潜像而使用光的系统。图 2 表示使用放射线图像拍摄板 10 的记录/读取系统(其中静电潜像记录系统和静电潜像读取系统被整合)。记录/读取系统包括放射线图像拍摄板 10、记录放射线投射装置 90、电源 50、电流检测装置 70、读取曝光装置 92 和一对连接装置 S1 和 S2。静电潜像记录部分包括放射线图像拍摄板 10、电源 50、记录放射线投射装置 90、和连接装置 S1，静电潜像读取部分包括放射线图像拍摄板 10、电流检测装置 70 和连接装置 S2。

放射线图像拍摄板 10 的第一传导层 1 利用连接装置 S1 连接到电源 50 的负接线柱上和连接到连接装置 S2 的一端。连接装置 S2 的另一端可以在既不连接电流检测装置 70 也不接地而是打开的第一位置、连接到电流检测装置 70 的第二位置、和接地的第三位置中移动。放射线图像拍摄板 10 的第二传导层 5 和电源 50 的正接线柱都接地。电流检测装置 70 包含检测放大器 70a (操作放大器) 和反馈电阻器 70b，形成所谓的电流-电压转换电路。

第二传导层 5 具有例如日本未审查专利公开第 2001-337171 和 2001-160922 号公报中公开的结构。

在第一传导层 1 的上表面上，放置物体 9，物体 9 具有放射线 L1 可渗透的可渗透部分 9a 和放射线 L1 不可渗透的放射线切断部分 9b。记录放射线投射装置 90 将放射线 L1 均匀地投射到物体 9 上，同时读取曝光装置 92 以图 2 中的箭头所示方向扫描读取光 L2，读取光 L2 例如为由 LED、有机 EL 或无机 EL 发射的激光束或光。读取光 L2 优选具有线性收敛形状。

参照图 3A~3D 所示的电荷模型描述记录/读取系统中的静电潜像形

成程序。当所述的连接装置 S2 的另一端放在既不接地也不连接电流检测装置 70 而是打开的第一位置和打开连接装置 S1 时，由电源 50 在第一和第二传导层 1 和 5 之间施加直流电压  $E_d$ ，第一传导层 1 充电成负电荷，同时第二传导层 5 充电成正电荷（图 3A），从而在放射线图像拍摄板 10 的第一和第二传导层 1 和 5 之间建立起平行电场。

然后，放射线 L1 从记录放射线投射装置 90 均匀地投射向物体 9。放射线 L1 通过物体 9 的可渗透部分 9a 和第一传导层 1。在暴露于通过的放射线 L1 时，记录放射线传导层 2 逐渐表现出传导性。这可以理解为由于记录放射线传导层 2 充当电阻可随放射线的量而变化的可变电阻器和由于电阻依赖于放射线 L1 产生的包括电子（负电荷）和空穴（正电荷）的带电对，随着通过物体 9 的放射线 L1 的量降低，记录放射线传导层 2 表现出更大的电阻。（图 3B）由放射线 L1 产生的负电荷和正电荷在图 3A~3D 和图 4A~4D 中用带圈的-或+表示。

记录放射线传导层 2 中产生的正电荷在记录放射线传导层 2 中高速地移向第一传导层 1，与第一传导层 1 带的负电荷重新组合，消失。（图 3C 和 3D）记录放射线传导层 2 中产生的负电荷在记录放射线传导层 2 中移向电荷转移层 3。由于电荷转移层 3 对与第一传导层 1 带的电荷（在该特殊方案中，为负电荷）极性相同的电荷基本起绝缘材料作用，在记录放射线传导层 2 中移动的负电荷在记录放射线传导层 2 与电荷转移层 3 之间的界面停止，并聚集于其上。（图 3C 和 3D）聚集的电荷量由记录放射线传导层 2 中产生的负电荷的量，即通过物体 9 的放射线 L1 的量决定。

由于放射线 L1 不通过物体 9 的放射线切断部分 9b，所以放射线图像拍摄板 10 在切断部分 9b 下的部分保持不变。（图 3B~3D）通过这样将物体 9 暴露于放射线 L1，根据物体 9 的图像的电荷可以聚集在记录放射线传导层 2 与电荷转移层 3 之间的界面上。由聚集的电荷表示的物体 9 的图像称为“静电潜像”。

参照图 4A~4D 所示的电荷模型描述静电潜像读取程序。打开连接装置 S1，连接装置 S2 接地一次，以通过在图 4A 所示的相同电势中给放射线图像拍摄板 10 的第一和第二传导层 1 和 5 充电而重新布置电荷，然

后连接到电流检测装置 70 上。

然后，当用读取曝光装置 92 使读取光 L2 扫描放射线图像拍摄板 10 的第二传导层 5，读取光 L2 通过第二传导层 5，撞击在读取光光导层 4 上，暴露于读取光 L2 的读取光光导层 4 在曝光于读取光 L2 时逐渐表现出传导性。这依赖于，读取光光导层 4 响应对读取光 L2 的曝光产生负电荷和正电荷，类似于，放射线光导层 2 由于响应对放射线 L1 的曝光产生负电荷和正电荷而表现出传导性。（图 4B）类似于记录程序，由读取光 L2 产生的负电荷和正电荷在图 3A~3D 和图 4A~4D 中用带圈的-或+表示。

由于电荷转移层 3 对正电荷起导体作用，光导层 4 中产生的正电荷迅速通过电荷转移层 3，好像它们被聚集的电荷吸引，在放射线光导层 2 与电荷转移层 3 之间的界面与聚集的电荷重新组合，消失。（图 4C）光导层 4 中产生的负电荷与第二传导层 5 上的正电荷重新组合，消失。（图 4C）用具有充足光量的读取光 L2 扫描光导层 4。因此，聚集在放射线光导层 2 与电荷转移层 3 之间的界面上的聚集电荷，即静电潜像，通过电荷重组全部消失。放射线图像拍摄板 10 中聚集的电荷消失意味着，由于电荷的移动，电流 I 在放射线图像拍摄板 10 中流动，这种状态可以用等效电路表示，例如图 4D 所示，其中放射线图像拍摄板 10 用电源表示，电源的电流量依赖于收集的电荷的量。

通过在扫描读取光 L2 时检测流出放射线图像拍摄板 10 的电流，可以依次地读取每部分（对应像素）上聚集的电荷量，从而读取出静电潜像。读取部分的作用公开在日本未审查专利公开第 2000-105297 号公报等中。

下面描述 TFT 系统的放射线图像拍摄板。如图 5 所示，放射线图像拍摄板包括相互粘结的放射线检测部分 100 和活性矩阵阵列板（此后将称为“AMA 板”）。如图 6 所示，放射线检测部分 100 广义地包括施加偏压的公共电极 103、产生载流子的光导层 104 和收集载流子的检测电极 107，所述载流子的每个都是电子-空穴对，传感要检测的目标放射线，上述公共电极 103、光导层 104 和检测电极 107 从放射线撞击放射线图像拍

摄板的一侧依此顺序叠置。放射线检测部分载体可以以层状布置在公共电极 103 上方。

光导层 104 可以包括本发明的第一或第二光导层。而公共电极 103 或检测电极 107 包括例如 ITO（铟-锡氧化物）、Au 或 Pt 等导电性材料。根据偏压的极性，除了公共电极 103 或检测电极 107 外，还可以配备空穴注入阻挡层或电子注入阻挡层。作为空穴注入阻挡层，使用氧化铈、硫化铈或硫化锌。作为电子注入阻挡层，使用硫化铈或 N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-二苯基]-4,4-二胺（TPD）。静电潜像读取部分。

下面简要地描述 AMA 板 200 的结构。如图 7 所示，在 AMA 板 200 中，对于每一个对应于像素的放射线检测部分 105 都配置电容 210 和 TFT 220。每一个电容 210 都具有与聚集的电荷相符的电容，TFT 220 作为转换元件。在载体 102 中，对应于像素的每个放射线检测部分 105 两维地布置在矩阵（例如，根据需要的像素数目，垂直方向 1000~3000，横向 1000~3000）中，在 AMA 板 200 中，数目与像素相同的电容 210 和 TFT 220 两维地布置在同一矩阵中。光导层产生的电荷聚集在电容 210 中，形成潜像。在 TFT 系统中，放射线产生的潜像被电容 210 保持。

如图 6 所示，电容 210 和 TFT 220 在 AMA 板 200 中具有特定结构。即，AMA 板基座 230 是绝缘体，电容 210 的连接电极 210b 和 TFT 220 的源电极 220b 和漏极 220c 层压在电容 210 的接地电极 210a 上，以具有电容 210 表面的绝缘膜 240 的方式在其表面上形成 TFT 220 的栅电极 220a，TFT 220 被保护绝缘膜 250 包覆。此外，电容 210 的连接电极 210b 和 TFT 220 的源电极 220b 并入在一个电极中，同时形成。作为形成电容 210 的电容绝缘膜和 TFT 220 的栅极的绝缘膜的绝缘膜 240，例如使用等离子体 SiN 膜。使用成膜技术和/或细加工技术，例如用于制备液晶显示器的基片的技术，制备 AMA 板 200。

下面描述放射线检测部分 100 和 AMA 板 200 的粘结。对于相对于电容 210 的连接电极 210b 定位的检测电极 107，用各向异性导电膜（ACF）热粘结板 100 和 200，所述各向异性导电膜在其中包含例如银颗粒等导电性颗粒和仅仅在厚度方向上具有导电性，插在它们中间，从而板 100 和

200 机械地整合，检测电极 107 和连接电极 210b 以插入导电性部分 140 的方式电连接。

AMA 板 200 配备有读取驱动电路 260 和门驱动电路 270。如图 7 所示，读取驱动电路 260 连接到垂直的（Y 方向）读取布线（读取地址布线）280 上，所述垂直读取布线 280 连接位于同一列的 TFT 220 的各漏极，门驱动电路 270 连接到水平的（X 方向）读取布线（栅极地址布线）290 上，所述水平读取布线 290 连接位于同一行的 TFT 220 的各栅电极。尽管没有表示出，在读取驱动电路 260 中，预放大器（电荷-电压转换器）连接到布线 280 上，每个连接到一个布线 280。尽管使用读取驱动电路 260 和门驱动电路 270 与 AMA 板 200 成型在一个片上，从而成为一个整体的那些，但是读取驱动电路 260 和门驱动电路 270 这样连接到 AMA 板 200 上。

例如在日本未审查专利公开第 11(1999)-287862 号公报中公开了放射线检测部分 100 和 AMA 板 200 粘结在一起的放射线图像拍摄系统。

下面示出本发明的第一光导层的实施例。

（实施例 1~12、对比例 2~6）

高纯硒（6NSuper: Ohsaka Asahi Metal）加入  $\text{Na}_2\text{Se}$  以掺杂 Na 和无定形碲以掺杂 Te，装在石英管中，抽真空，密封，使它们在  $500^\circ\text{C}$  下反应，制得表 1 所示的硒合金。将硒合金装在不锈钢坩锅中，其中含有 Na 和 Te 的沉积 Se 膜在下列条件下以  $200\ \mu\text{m}$  的厚度形成在无定形 IZO 玻璃基片上：坩锅温度  $300^\circ\text{C}$ 、真空度  $0.0001\ \text{Pa}$ 、基片温度  $65^\circ\text{C}$  和沉积速率  $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。使用这样制得的 Se 膜，用沉积方法制备  $100\ \text{nm}$  厚的具有金的上电极（upper electrode of gold）的装置。

（实施例 13~17、对比例 7）

除了用无定形硫代替无定形碲外，以实施例 1 的相同方式使用具有表 1 所示组成的硒合金制备装置。

（对比例 1）

除了高纯硒不掺杂 Na 和 Te 外，以实施例 1 的相同方式制备装置。

（滞后(Lag)余像的测定）

用 MO 管在 30 kV（电压）的条件下用 2 秒将 1 R 的 X 射线投射到样品上，在与施加电压的条件相同的条件下用电流放大器将产生的脉冲样光电流转换成电压，用数字示波器测定 X 射线光电流信号。施加的电压相当于  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$  的电场。测定得到的电流-时间 30 秒，用 X 射线投射结束后 15 秒的光电流强度与 X 射线投射时最大光电流的比的常用对数的绝对值表示 Lag。绝对值越大，余像特性越优异。

（装置中使用的原料的分析）

用辉光放电质谱（glow-discharge mass spectrometry, 简称 GDMS）进行原料的分析。硒中元素浓度用 ppm 表示相对于每一摩尔硒的摩尔分数。对比例的 6N 高纯(super)硒小于元素浓度的测定限值，Na 浓度、S 浓度和 Te 浓度分别小于 0.03 摩尔 ppm、0.01 摩尔 ppm 和 0.03 摩尔 ppm。

结果表示在下表 1 中。

表 1

	原料		Lag
	Na	Te	
实施例 1	0.2	2.5	3.1
实施例 2	3	0.1	3.5
实施例 3	2.9	2.3	3.4
实施例 4	3.1	6.2	3.5
实施例 5	3.3	31	3.4
实施例 6	35	31	3.5
实施例 7	370	2.4	3.1
实施例 8	377	32	3.0
实施例 9	368	310	2.9
实施例 10	34	3.1	3.3
实施例 11	34	322	3.0
实施例 12	187	2.5	3.3
对比例 1	高纯硒		2.2
对比例 2	0.05	2.5	2.2
对比例 3	3.2	0.04	2.3
对比例 4	1150	1240	2.0
对比例 5	1100	25	2.3
对比例 6	379	1230	1.9
实施例 13	27	1.2	2.8
实施例 14	27	4.9	3.0
实施例 15	27	2.4	3.3
实施例 16	27	246	3.1
实施例 17	27	970	2.6
对比例 7	27	<0.1	2.2

从表 1 可以理解，由于实施例 1~17 的每个装置由其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素的 Se 合金形成，所以实施例 1~17 的每个装置的灵敏度变差的问题减轻，X 射线光电流的衰减速度方面得到改进。尽管在 5 帧/秒的半动画或 5~30 帧/秒的动画的情况中，当图像被前面传感的电信号影响时，存在图像变

不清晰或干扰的问题，但是，由于本发明的第一光导层具有优异的余像特性，所以即使本发明的第一光导层应用到动画，它也不容易受前面传感的电信号影响，更不必说应用到半动画。

在不掺杂单价金属和除 Se 外的硫族元素的对比例 1 和尽管掺杂单价金属和除 Se 外的硫族元素但它们的量少的对比例 2、3 和 7 中，X 射线光电流的衰减速度改进得不充分。在实施例 7~9 和 11 中，尽管掺杂单价金属和除 Se 外的硫族元素，但是它们的量将要超量，出现 X 射线光电流的衰减速度变得较差的趋势。在对比例 4~6 和 11 中，尽管掺杂单价金属和除 Se 外的硫族元素，但是它们的量太大，X 射线光电流的衰减速率明显地变得更差。

在实施例 1~6 和 10~17 中，Se 合金原料的 Na 含量在 0.2~200 摩尔 ppm 之间，光导性的余像特性可得到更大改进。

（装置中沉积膜的分析）

为了测定对比例 1 和实施例 4 的装置的沉积膜中的元素浓度，与其上布置无定形 IZO 层和梳电极 (comb electrode) 的 5 cm 见方玻璃基片一起制备硅晶片 (silicone wafer)，在对比例 1 和实施例 4 的条件下同时进行沉积。有机硅晶片上的全部硒合金溶解在硝酸中，用 ICP 荧光法定量该溶液中的硒量，同时分别用石墨型原子吸收光谱和 ICP-MS 定量该溶液中 Na 和 Te 的量。得到每个原子相对于硒的浓度。此时，为了消除表面 Na 污染的影响，用水洗涤两次以除去未被加入硒层中的 Na, K 等，并且在 ICP 分析中，进行两次不大于 0.1nm 的蚀刻，此时几乎检测不到硒。在除硒外的无机层或有机层被设置在硒层上的情况下，借助由于通过将硒层结晶导致的体积变化产生的应变应力(strain stress)或由于将硒层淬火产生的膨胀差造成的剥离，可以得到附着到基片上或孤立的硒层。

对比例 1 的装置中 Na 和 Te 的量分别小于 0.001 摩尔 ppm 和小于 0.07 摩尔 ppm，小于检测限值。而实施例 4 的装置中 Na 和 Te 的量分别为 0.01 摩尔 ppm 和 3 摩尔 ppm。该事实表明在沉积时 Na 难以并入在硒中，沉积膜中 Te 的浓度倾向于稍微小于原料中 Te 的浓度。

从上述说明可以理解到，由于本发明的第一光导层包含其中含有

0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~1000 摩尔 ppm 除 Se 外的硫族元素的 Se 合金,所以本发明的第一光导层的 X 射线光电流的衰减速度得到改进,从而由于动画特性优异和形成图像的时间间隔可以缩短,所以生产量增加和光导性的余像特性可以得到改进。

下面示出本发明的第二光导层的实施例。

(实施例 1~10、对比例 2~6)

在其上已经布置无定形 IZO 层的 5cm 见方玻璃基片上形成梳电极,使用真空喷镀金属器 (vacuum metallizer) 在下列条件下将高纯硒 (6NSuper: Ohsaka Asahi Metal) 沉积成 10  $\mu\text{m}$  厚的 Se 膜: 坩锅温度 300  $^{\circ}\text{C}$ 、真空度 0.0001 Pa、基片温度 65  $^{\circ}\text{C}$  和沉积速率 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。此外,在 460  $^{\circ}\text{C}$  的坩锅温度下将  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (6N: Huruuchi Kagaku) 以 0.2  $\mu\text{m}$  的厚度层压其上。此外,高纯硒加入  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  和  $\text{Na}_2\text{Se}$ , 装入石英管中,抽真空,密封,使它们在 550  $^{\circ}\text{C}$  下反应,制得表 2 所示的硒合金。在变化到 55  $^{\circ}\text{C}$  的宽温度下,在 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  的沉积速率的条件下将硒合金沉积成 200  $\mu\text{m}$  厚的沉积膜。通过溅射制备 600nm 厚的具有金的上电极的装置。

(实施例 11~20、对比例 7-11)

除使用  $\text{As}_2\text{Se}_3$  代替  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  外,以实施例 1 的相同方式使用具有表 2 所示组成的硒合金制备装置。

(对比例 1)

除高纯硒不掺杂 Na 和 Te 外,以实施例 1 的相同方式制备装置。

(聚集电荷的量和图像缺陷)

使用日本未审查专利公开第 2004-147255 号公报中公开的图像读取系统测定聚集电荷的量。以下列方式测定图像缺陷。即,不使用放射线以二维图像输出信号,利用同一读取系统将光投射到物体上,计数不小于 10  $\mu\text{m}$  的点,同时在 40  $^{\circ}\text{C}$  下随后干燥两周后以相同方式计量点数,由此计算该时间前后之间的图像缺陷的比值。

(装置中所用的原料的分析)

用辉光放电质谱法 (GDMS) 进行原料的分析。硒中元素浓度用 ppm 表示每一摩尔硒的摩尔分数。对比例 1 的 6N super 硒小于元素浓度的测

---

定限值，Na 浓度、S 浓度和 Te 浓度分别小于 0.03 摩尔 ppm、0.06 摩尔 ppm 和 1 摩尔 ppm。

结果表示在下表 2 中。聚集电荷的量和图像缺陷比值都以相对于对比例的相对值表示。

表 2

	原料		聚集电荷 的量	图像缺 陷比值
	Na	Sb		
实施例 1	0.2	0.19	1.5	1
实施例 2	2.7	0.69	1.7	1.1
实施例 3	30	0.67	2	1.2
实施例 4	151	0.65	1.9	1.3
实施例 5	31	0.64	1.8	1.2
实施例 6	34	6.5	1.8	1.1
实施例 7	343	0.19	1.7	1.5
实施例 8	148	65	1.8	1.2
实施例 9	343	27	1.3	2
实施例 10	34	19	1.5	1.1
对比例 1	高纯硒		1	1
对比例 2	0.06	0.21	1.1	1
对比例 3	3	<0.006	1.7	7.9
对比例 4	29	<0.006	1.8	10.9
对比例 5	1030	6.5	1.6	5.2
对比例 6	1030	27	1.1	4.1
实施例 11	35	1.3	1.7	1.5
实施例 12	34	5	1.8	1.3
实施例 13	36	15	1.8	1.2
实施例 14	34	53	1.8	1.1
实施例 15	69	16	1.9	1.2
实施例 16	34	105	1.5	1.1
实施例 17	2.9	38	1.5	1.1
实施例 18	33	419	1.4	1
实施例 19	37	997	1.4	1
实施例 20	38	3820	1.3	1
对比例 7	34	<1	1.7	7.5
对比例 8	35	10120	1.1	1
对比例 9	检测限度≤	41	1.1	1
对比例 10	检测限度≤	398	0.8	1
对比例 11	检测限度≤	4200	0.5	1

从表 2 可以理解, 由于实施例 1~20 的每个装置是由其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~40 摩尔 ppm V 族元素的硒合金作为原料形成的, 所以与表 2 中的没有单价金属和 V 族元素的对比例 1 的装置相比, 它们的聚集电荷的量更大, 能更多地抑制图像缺陷随时间的增加。此外, 与单价金属含量低于 0.1 摩尔 ppm 的对比例 2 相比, 实施例 1~17 的每个装置的聚集电荷的量更大, 与 V 族元素含量小于 0.1 摩尔 ppm 的对比例 3、4 和 7 的装置相比, 可以明显地抑制图像缺陷随时间的增加。从对比例 5 和 6 发现, 当 Na 含量不低于 1000 摩尔 ppm 时, 即使加入 V 族元素中的 Sb 也不能抑制图像缺陷随时间的增加。

实施例 7 和 9 的比较表明, 当 V 族元素含量太高时, 尽管能抑制图像缺陷随时间的增加, 但是聚集电荷的量减少。

由其中含有不大于 4000 摩尔 ppm 的 As 的硒合金形成的装置具有优异的聚集电荷量, 并且不存在图像缺陷随时间增加的问题。

(装置中沉积膜的分析)

为了测定对比例 1 和实施例 2 的装置的沉积膜中的元素浓度, 硅晶片与其上布置无定形 IZO 层和梳电极的 5cm 见方玻璃基片一起制备, 在对比例 1 和实施例 6 的条件下同时进行沉积。有机硅基片上的全部硒合金膜溶解在硝酸中, 用 ICP 荧光法定量该溶液中的硒量, 同时分别用石墨型原子吸收光谱和 ICP-MS 定量该溶液中 Sb 和 As 的量。得到每个原子相对于硒的浓度。此时, 为了消除表面 Na 污染的影响, 用水洗涤两次以除去未被加入硒层中的 Na, K 等, 并且在 ICP 分析中, 进行两次不大于 0.1nm 的蚀刻, 此时几乎检测不到硒。

在除硒外的无机层或有机层被设置在硒层上的情况下, 借助由于通过将硒层结晶导致的体积变化产生的应变应力(strain stress)或由于将硒层淬火产生的膨胀差造成的剥离, 可以得到附着到基片上或孤立的硒层。

对比例 1 的装置中 Na 和 Sb 的量分别小于 0.02 摩尔 ppm 和 0.07 摩尔 ppm, 小于检测限值。而实施例 2 的装置中 Na 和 Sb 的量分别为 0.03 摩尔 ppm 和 0.2 摩尔 ppm。该事实表明在沉积时 Na 难以并入在硒中, 沉积膜中 Sb 的浓度倾向于稍微小于原料中 Sb 的浓度。实施例 14 和 20 的

装置中 Na 浓度为 0.03 摩尔 ppm，并且实施例 14 和 20 的装置中 As 浓度分别为 45 摩尔 ppm 和 980 摩尔 ppm。该事实表明，沉积膜中浓度倾向于随着 As 浓度增大而从在原料中的浓度降低。

从上述说明可以理解到，在本发明的第二光导层中，由于本发明的第二光导层包含其中含有 0.1~1000 摩尔 ppm 单价金属和 0.1~4000 摩尔 ppm V 族元素的硒合金，所以可以防止局部结晶，改进载流子迁移，从而可以抑制图像缺陷随时间的增加。

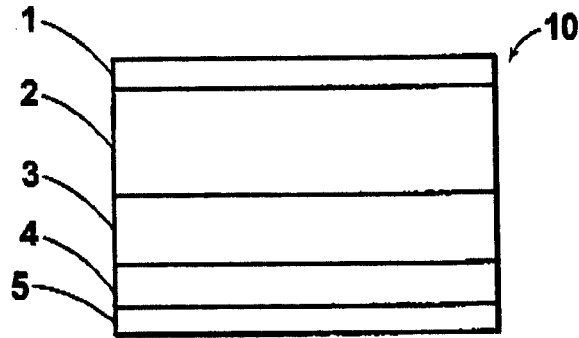


图 1

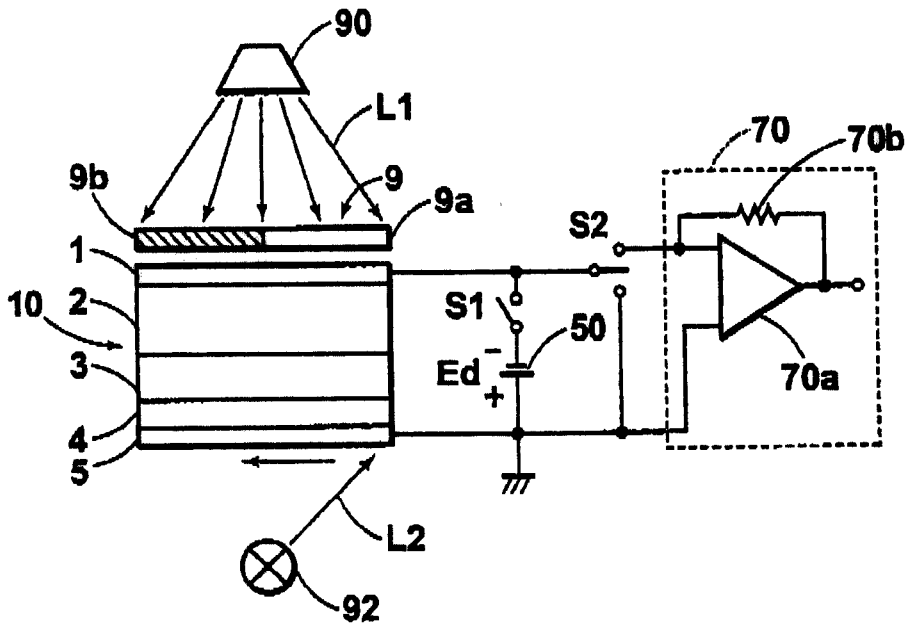


图 2

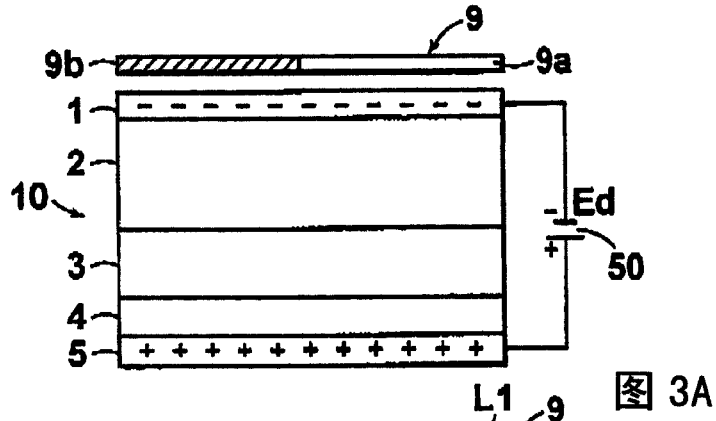


图 3A

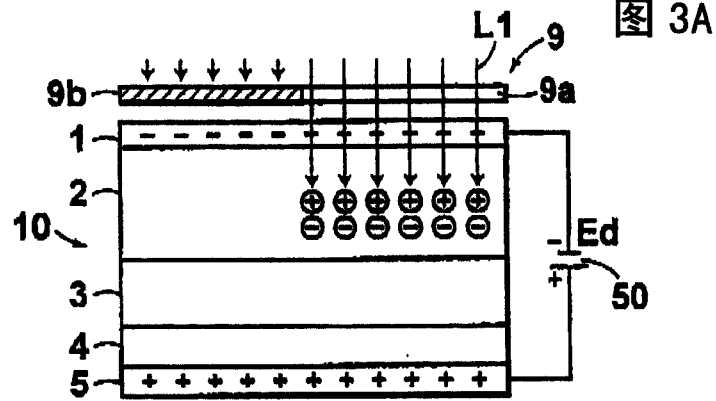


图 3B

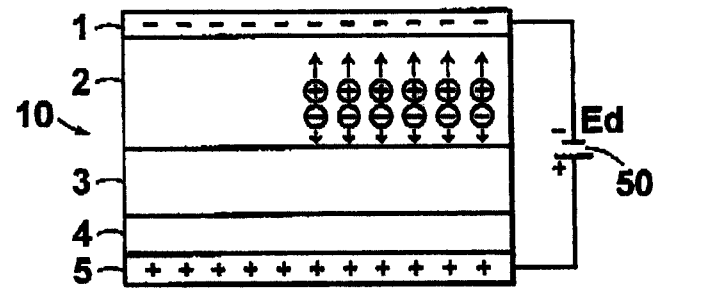


图 3C

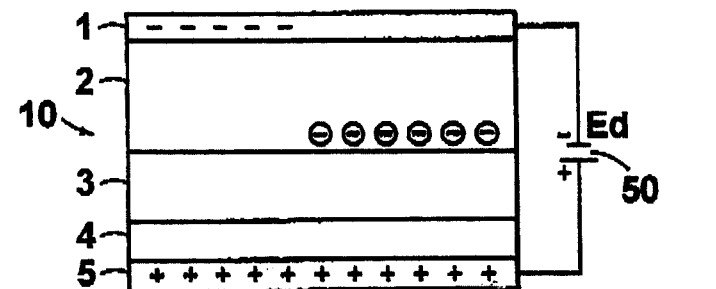


图 3D

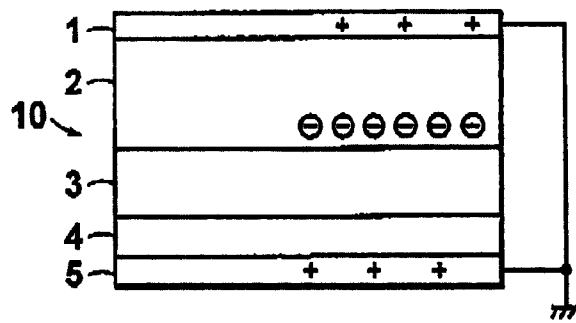


图 4A

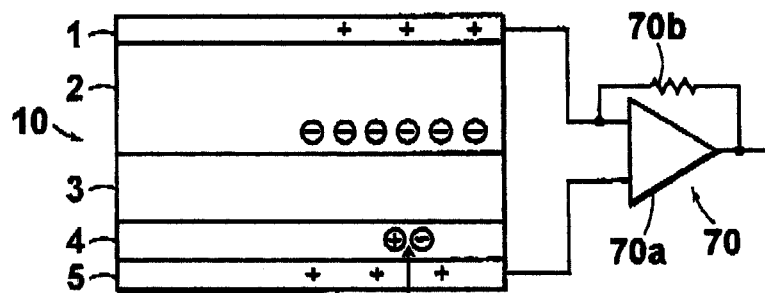


图 4B

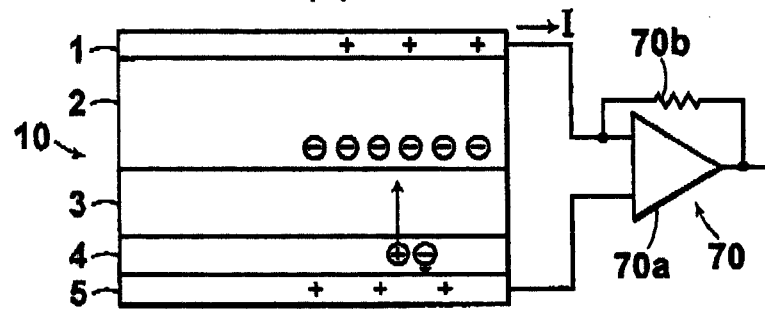


图 4C

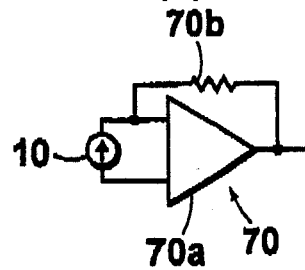


图 4D

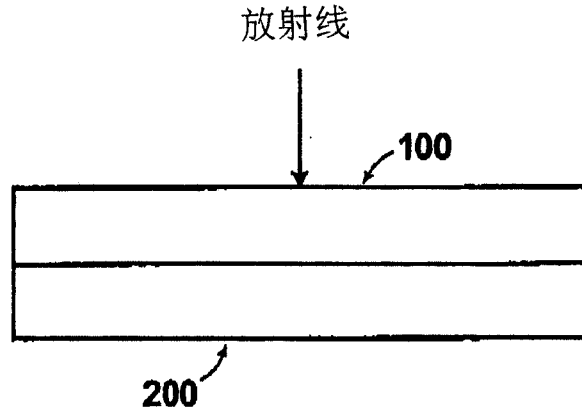


图 5

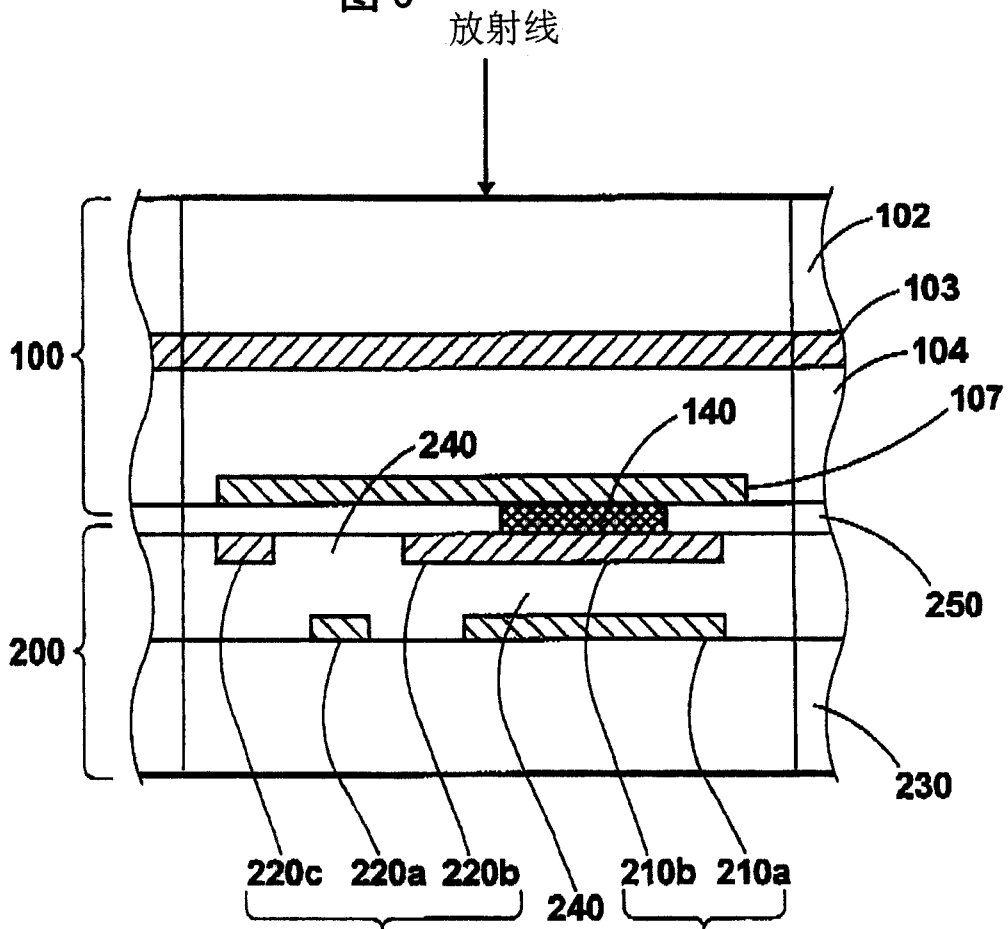


图 6

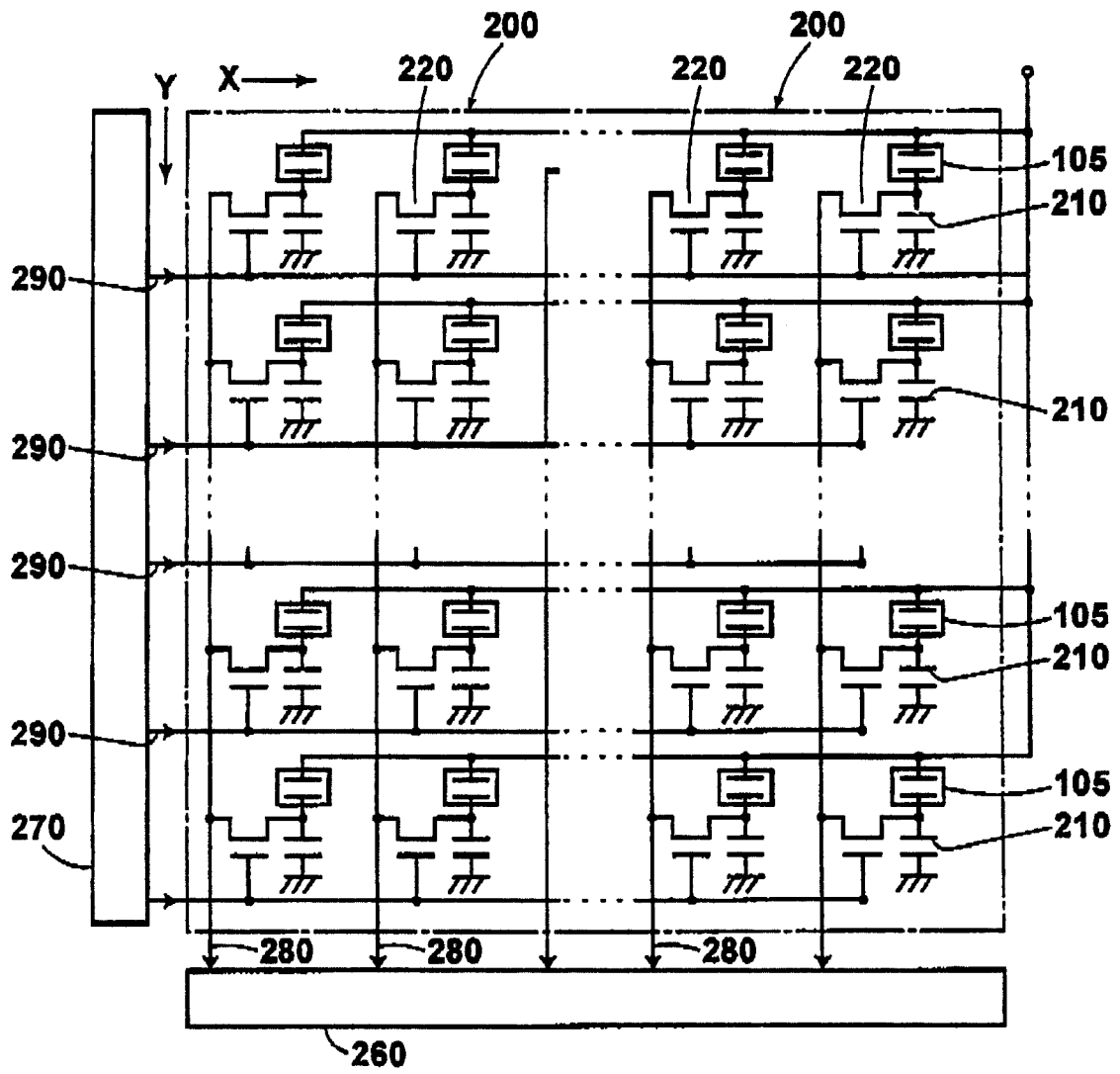


图 7