

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4889216号  
(P4889216)

(45) 発行日 平成24年3月7日(2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日(2011.12.22)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>C09K 11/61 (2006.01)</b>	C09K 11/61	CPF	
<b>C09K 11/02 (2006.01)</b>	C09K 11/02	A	
<b>C09K 11/08 (2006.01)</b>	C09K 11/08	B	
<b>G01T 1/00 (2006.01)</b>	G01T 1/00	B	
<b>G21K 4/00 (2006.01)</b>	G21K 4/00	M	

請求項の数 7 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-367281 (P2004-367281)  
 (22) 出願日 平成16年12月20日(2004.12.20)  
 (65) 公開番号 特開2005-187817 (P2005-187817A)  
 (43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)  
 審査請求日 平成19年9月20日(2007.9.20)  
 (31) 優先権主張番号 03104859.8  
 (32) 優先日 平成15年12月19日(2003.12.19)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 307010203  
 アグファ・ヘルスケア・エヌヴィ  
 ベルギー国、ペー2640 モートゼール  
 、セプテストラート 27  
 (74) 代理人 100103816  
 弁理士 風早 信昭  
 (74) 代理人 100120927  
 弁理士 浅野 典子  
 (72) 発明者 ジャン-ピエール・タホン  
 ベルギー国モートゼール、セプテストラ  
 ト 27 アグファ・ゲヴェルト・ナム  
 ロゼ・ベンノートチャップ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリカーサから貯蔵燐光体を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CsX : Eu 刺激性燐光体 (但し、XはBr, Cl 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物を表す) を製造するための方法であって、前記方法が:

- 組成として Cs<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>X<sub>x+y</sub> (但し、x/y > 0.25, x, y 2 であり、X は Cl, Br 及び I 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物である) を有するプリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせと、CsX を混合し (但し、原料混合物が一つのるつぼだけに存在し、全セシウム量に対して 10<sup>-3</sup> ~ 5 mol % のユウロピウムが前記原料混合物において存在する);

- 前記混合物を 450 以上の温度で加熱し、
- 前記混合物を冷却し、
- 所望により前記 CsX : Eu 燐光体を回収する、

工程を含む方法。

【請求項2】

CsX : Eu 刺激性燐光体 (但し、XはBr, Cl 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物を表す) を製造するための方法であって、前記方法が:

- 組成として Cs<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>X<sub>x+y</sub> (但し、x/y > 0.25, x, y 2 であり、X は Cl, Br 及び I 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物である) を有するプリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせと、CsX を混合し (但し、原料混合物が少なくとも二つのるつぼに存在し、全セシウム量に対して 10<sup>-3</sup> ~

<sup>3</sup> ~ 80 mol % のユウロピウムが少なくとも一つのるつぼの原料混合物において存在する) ;

- 前記混合物を 450 以上の温度で加熱し、
- 前記混合物を冷却し、
- 所望により前記 Cs X : Eu 燐光体を回収する、

工程を含む方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法に従って製造された Cs X : Eu 燐光体を提供し、物理蒸着、化学蒸着及び微粒化技術からなる群から選択された方法によって支持体上に前記燐光体を蒸着する工程を含む結合剤のない燐光体スクリーン又はパネルを製造するための方法。

10

【請求項 4】

Cs X : Eu 刺激性燐光体 (但し、X は Br, Cl 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物を表す) を含有する支持体上に結合剤のない燐光体スクリーン又はパネルを製造するための方法であって、前記方法が:

- 組成として  $Cs_x Eu_y X_{x+y}$  (但し、X は Cl, Br 及び I 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物であり、 $x/y > 0.25$ ,  $x, y \geq 2$  である) を有するプリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせと、Cs X を含有する複数の加熱可能な容器を、前記支持体とともに、1 mbar 以下に排気された蒸着室にもたらし、さらにそれに不活性ガスを加え、

20

- さらに、物理蒸着、化学蒸着及び微粒化技術からなる群から選択された方法によって前記支持体上に前記 Cs X : Eu 刺激性燐光体を蒸着する、工程を含み、

組成として  $Cs_x Eu_y X_{x+3y}$  又は  $Cs_x Eu_y X_{x+2y}$  を有する前記プリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせが、前記支持体上に Cs X : Eu 貯蔵燐光体 (但し、Eu は  $10^{-5} \sim 5$  mol % の量でドーパントとして存在する) が形成されるような Cs X に対する比率で存在する方法。

【請求項 5】

Cs X : Eu 刺激性燐光体 (但し、X は Br, Cl 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物を表す) を含有する支持体上に燐光体スクリーン又はパネルを製造するための方法であって、前記方法が:

30

- 組成として  $Cs_x Eu_y X_{x+y}$  (但し、X は Cl, Br 及び I 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物であり、 $x/y > 0.25$ ,  $x, y \geq 2$  である) を有するプリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせと、Cs X を含有する複数の加熱可能な容器を、前記支持体とともに、1 mbar 以下に排気された蒸着室にもたらし、

- さらに、物理蒸着、化学蒸着及び微粒化技術からなる群から選択された方法によって前記支持体上に前記 Cs X : Eu 刺激性燐光体を蒸着する、

工程を含む方法。

【請求項 6】

40

第一のるつぼにおいて Cs Br が存在し、第二のるつぼにおいて  $Cs_x Eu_y Br_{x+y}$  (但し、 $x/y > 0.25$ ,  $x, y \geq 2$ ) が第一のるつぼとは異なる量の Cs Br の存在下で存在する請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

第一のるつぼにおいて Cs Br 及び  $Cs_x Eu_y Br_{x+y}$  (但し、 $x/y > 0.25$ ,  $x, y \geq 2$ ) が存在し、第二のるつぼにおいて  $Cs_x Eu_y Br_{x+y}$  が与えられる請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は不純物を含有しない、特に酸素を含有しないCsBr:Eu燐光体の合成又は製造のための解決策、及び前記燐光体を使用するスクリーン又はパネルの製造法、並びに前記スクリーン又はパネルを用いる像形成法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

10

【0003】

燐光体スクリーンを使用するいかなる放射線写真システムによっても、従ってデジタル放射線写真システムによっても生成される像品質は燐光体スクリーンの構成に大きく依存する。一般に、X線の所定量の吸収において燐光体スクリーンが薄いほど、像品質は良好になるだろう。

【0004】

20

これは燐光体スクリーンの燐光体に対する結合剤の比率が低いほど、そのスクリーンで達成されうる像品質は良好になることを意味する。従って、最適なシャープネスは結合剤が全くないスクリーンが使用されるときに得られることができる。かかるスクリーンは例えば支持体上の燐光体材料の物理蒸着（それは熱蒸着、スパッタリング、電子線蒸着などであってもよい）によって製造されることができ、しかしながら、この製造方法は入手可能な全ての任意の燐光体で高品質スクリーンを製造するために使用されることができない。上述の製造方法は結晶が一致溶解する燐光体を使用されるときに最良の結果に導く。

【0005】

貯蔵スクリーン又はパネルにおけるアルカリ金属ハロゲン化物燐光体の使用は貯蔵燐光体放射線の分野で良く知られており、これらの燐光体の高い一致溶解性は構造化されたスクリーン及び結合剤のないスクリーンを製造することを可能にする。

30

【0006】

アルカリハロゲン化物燐光体を有する結合剤のないスクリーンが製造されるとき、燐光体結晶をパイル状、針状、タイル状などの幾つかの種類のように蒸着させることが有益であることが開示されている。US-A 4769549では燐光体層が細い柱で形成されたブロック構造を有するときに結合剤のない燐光体スクリーンの像品質が改良されることが開示されている。

【0007】

US-A 5055681ではパイル状構造でアルカリハロゲン化物燐光体を含む貯蔵燐光体スクリーンが開示されている。かかるスクリーンの像品質はなお向上される必要があり、JP-A 06/230198では柱状燐光体を有するスクリーンの表面が粗く、その表面のレベリングがそのシャープネスを向上させることが開示されている。US-A 5874744では針状又は柱状燐光体を有する貯蔵燐光体スクリーンを製造するために使用される燐光体の屈折率に注目される。

40

【0008】

EP-A 1113458ではアルカリ金属貯蔵燐光体を含む結合剤のない貯蔵燐光体スクリーンが開示されており、前記スクリーンが $I_{100}/I_{110} = 1$ であるような、強度 $I_{100}$ を有する(100)回折線と強度 $I_{110}$ を有する(110)回折線を持つXRDスペクトルを示すことを特徴とする。かかる燐光体スクリーンはスピードとシャープネスの間のより良好な妥協を示す。

50

## 【 0 0 0 9 】

高エネルギー放射線で励起すると、励起子又は電子/正孔対が即発燐光体及びシンチレータに作られる。電子及び正孔の続く再結合では、ルミネセント光子の創造のため、即ちルミネセンス工程のために使用されるエネルギーが放出される。燐光体材料中の欠陥の存在はバンド間隙に追加のエネルギーレベルを生じる。結果として、電子は多くの小さな工程において脱励起することができる。生じたエネルギーパケットは小さすぎるので光子放出を生じることができない。その代わりにエネルギーはいわゆる光子又は格子振動に変換される。即ち、励起エネルギーは熱の形で失われる。

## 【 0 0 1 0 】

即発燐光体と同様にして、高エネルギー放射線は貯蔵燐光体において電子 - 正孔対を作る。これらの材料では、多くの電子 - 正孔対は直接的に再結合しない。その代わりに電子は電子トラップに捕捉され、正孔は正孔トラップに捕捉される。例えば赤色光のような長い波長範囲の光で貯蔵燐光体を続いて刺激すると、捕捉された電子は光子を吸収することができる。光子はトラップから逃避するために十分なエネルギーを供給する。かかる逃避の後、正孔との再結合及び刺激されたルミネセンスが続く。

10

## 【 0 0 1 1 】

貯蔵燐光体におけるトラップは固有の格子欠陥であることが多い。例えばアルカリ土類ハロゲン化物及びアルカリハロゲン化物貯蔵燐光体では、電子はハロゲン化物空孔にトラップされ、それは従ってF中心に変換される。もし貯蔵燐光体結晶格子が外来元素を混入されるなら、追加の欠陥が作られる。これらの欠陥は即発燐光体におけるようなルミネセンスに悪影響を与えうる。さらに、これらの欠陥は電子捕捉中心として固有の格子欠陥と競合しうる。追加の欠陥は一般に、長期間のエネルギー貯蔵のために有用であるためには不安定すぎるか又は電子が刺激で放出されないように安定すぎる。

20

## 【 0 0 1 2 】

従って、即発燐光体に対して、さらに貯蔵燐光体に対して、外来元素の混入を避けることが最も重要である。

## 【 0 0 1 3 】

さらに原料混合物の高い湿分含有量は蒸発源の揺れとしてトラブルを生じるかも知れず、それは品質を評価するときに後でスクリーンの許容できない不均質性を生じるかもしれない。

30

## 【 0 0 1 4 】

多くの混入は燐光体合成工程において極めて純粋な物質を使用することによって避けられることができる。他の混入は防止することがより困難である。

## 【 0 0 1 5 】

アルカリハロゲン化物及びアルカリ土類ハロゲン化物燐光体は酸化物を混入されることが多い。この混入元素の源はしばしばわずかに吸湿性の塩粒子の表面で、特にEu化合物誘導体の表面で吸収される水でありうる。従来技術の方法によるCsBr:Eu貯蔵燐光体の合成ではドーパント材料は酸素混入の源として認識されることが多い。

## 【 0 0 1 6 】

EP - A 1 2 7 6 1 1 7では、Eu(II)ハロゲン化物、Eu(III)ハロゲン化物及びEuオキシハロゲン化物からなる群から選択されたユウロピウム化合物及びCsBrから出発するCsBr:Euの合成はドーパント材料としてEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用することに対する改良として記載されている。上述のドーパント化合物の使用が反応混合物における酸素の量を減少することは明らかである。

40

## 【 0 0 1 7 】

しかし、ユウロピウムハロゲン化物EuX<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 3)又はユウロピウムオキシハロゲン化物(EuOX)の使用であっても酸素混入を伴ないうる。EuOX (Xはハロゲン化物を表す)が使用される場合には酸化物混入がある程度起こることは明らかである。EuOXが700以上の温度(それはCsBr:Euの熔融温度を少なくとも100越える温度を表す)で分解するとき、蒸発プロセスはその初期工程から“一つの相”プロセ

50

スを欠くこと、及び出発材料の全てが一つのるつぼだけに混合されるとき、相分離が起こり、さらに蒸着プロセスにおいて不安定性を生じることが明らかである。この現象は前記蒸発工程中の揺れ及び燐光体支持体上への不均質な蒸着を生じるときに一層そうである。いくつかの（少なくとも二つの）るつぼにおける原料材料の厳格な分離の後、生じた燐光体粒子が化学量論の条件を満足するような方法で、燐光体の製造のために二つのるつぼ又はボートからの原料材料又はプリカーサの蒸発を行うことによって解決策を求めることができる。しかしながら、かかる解決策は蒸着室内に厳格な幾何学的配置を要求し、これはCs化合物及びEu化合物の蒸発が異なる温度で溶融した後に行われるのでプロセスの再現性に負荷を与えうる。

【0018】

さらに、一見して酸素の“構造的な”存在のない $EuX_n$  ( $2 < n < 3$ )材料が使用される場合であっても、極めて厳格な予防措置をとらない限り酸素混入が起こるだろう。

【0019】

$EuX_n$  ( $2 < n < 3$ )化合物は極めて吸湿性であることが知られている。例えば $EuBr_3$ は $EuBr_3 \cdot 6 - 9 H_2O$ としてのみ商業的に入手可能であり、“結晶水”として結合される水分子の不確定な数を伴う。この材料が加熱されるとき、加水分解が起こり、 $EuOBr$ が形成される。

【0020】

加水分解を避けるためには、脱水が完了されなければならない。なぜならば $EuBr_3$ の分子あたり1分子の水の存在が $EuOBr$ 及び $HBr$ への完全な変換のために十分であるからである。同様の問題が他のユウロピウムハロゲン化物で存在する。

【0021】

加水分解及び続くユウロピウムオキシハロゲン化物への変換はもしユウロピウムハロゲン化物が長時間減圧下で200以下に加熱されるなら避けられることができる。しかしながら、有意な量のために、このプロセスは日数がかかるか又は完了することが不可能にさえなりうる。

【0022】

しかしながら、生じた脱水されたユウロピウムハロゲン化物は周囲雰囲気さらされるとすぐに水を吸収するだろう。これはCsBrマトリックス材料との混合が状態調節された完全に乾燥した雰囲気を有する部屋又はグローブボックスで行わなければならないことを意味する。また、例えばCsBr:Eu粉末を作るための炉又は蒸着によってCsBr:Eu燐光体層を作るための蒸着室のような反応環境への材料の移動中、水の吸収を避けるために予防措置をとるべきである。

【0023】

あるいは、CsBr及び脱水された $EuX_n$  ( $2 < n < 3$ )からなる水含有原料混合物はCsBr:Eu粉末を作るための炉又は蒸着によってCsBr:Eu層を作るための蒸着室のような反応環境において乾燥されることができる。

【0024】

従って、出願US-A1-2003/0104121、対応するEP-A-1217633及びPCT出願WO-A-0103156では、CsX:Eu燐光体スクリーンが製造され、それはユウロピウムドーパント又はアクチベータを与える出発原材料として例えば $EuBr_3$ のようなユウロピウム化合物の10<sup>-3</sup>mol%~5mol%とCsXを混合し、続いてその混合物を支持体上に蒸着し、結合剤のない燐光体スクリーンを形成することを製造工程として含む。

【0025】

しかしながら、炉中の原料混合物を乾燥することは極めて時間を消費し、水が厚い粉末層を通して拡散しなければならないので不可能でさえある。粉末層の限られた厚さに対してであっても、乾燥プロセスは数日を必要とするかもしれず、それは燐光体合成プロセスを極めて時間を消費するものにしかつ不十分なものにする。

【0026】

10

20

30

40

50

原料混合物が蒸着が行われるべき減圧室において乾燥されるとき、多量の水蒸気が放出されるだろう。これは減圧を妨げ腐食を起こすだろう。水は減圧室壁ですぐに吸収され、吸収された水の除去も再び極めて時間を消費するだろう。

【0027】

特に蒸着のための原材料として有用な高純度のユウロピウムハロゲン化物の溶融及び凝固体の製造方法を提供するために、JP-A 2003-201119では、ユウロピウムハロゲン化物の溶融及び凝固体の製造方法において、ユウロピウムハロゲン化物が加熱によって溶融され、次いで例えばアンモニウムハロゲン化物のようなハロゲン源、又はこのようなハロゲンの存在下で、好ましくは乾燥された空気の雰囲気下で冷却される。しかしながら、かかる化合物の存在下では周囲材料の腐食が起こりうる。さらに減圧下で400 10  
0までの温度で1~10時間の加熱時間中乾燥処理することは極めて多くの時間がかかる。

【0028】

吸湿性、腐食と関連した問題に加えて、多くの不確定な酸化物が異なる比量で存在するので、出発材料の純度は極めて曖昧に与えられ、さらに異なる不確定な“相”のつぼにおける存在が出发材料を蒸発している間に噴き出し又は揺れを生じうるので、不安定な蒸気流又は不均一な蒸着が起こりうる。

【発明の開示】

【0029】

それゆえ本発明の目的は層中の蒸着されたCsBr:Eu燐光体として又は粉末燐光体としてCsBr:Euを製造するための方法、特に合成方法を提供することであり、前記CsBr:Eu燐光体は優れた再現可能な品質を有する。 20

【0030】

特に本発明の目的は粉末形態又は針形状層形態でCsBr:Eu燐光体を製造するために効果的な方法を提供することであり、前記燐光体は燐光体結晶格子における混入物として少量しか酸素を含まない。

【0031】

前記“効果的な方法”は“出発材料の原料混合物によって水が吸収されることを避けるために特別な予防措置を全く要求しないこと”及び“燐光体合成中時間を消費する乾燥工程を全く要求しないこと”として理解されるべきであり、そこではCsBr及びEuBr<sub>n</sub> 30  
の共融組成物の融点とるつぼが加熱される前記成分の融点の間の温度範囲内において、蒸気相はより一定に保持されることができる。

【0032】

上述の目的は一般式Cs<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>X<sub>x+y</sub> (但し、XはCl, Br及びIの群から選択されるハロゲン化物であり、2であり、x/yは0.25の値を越える)を有する化合物をCsBr:Euの合成においてドーパント材料として使用することによって実現される。

【0033】

本発明の好ましい例についての特別な特徴は従属請求項に述べられている。

【0034】

本発明のさらなる利点及び具体例は以下の記述から明らかになるだろう。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

Less-Common Materials, Vol. 127 (1987), p. 155-160の定期刊行物に記載されているように、“乾燥ルート”に続く臭化アンモニウムで処理された後に第一工程Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>において“希土類臭化物を無水化するための臭化アンモニウムルート”は臭化ユウロピウム錯塩(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>EuBr<sub>5</sub>及び(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>EuBr<sub>6</sub>を与え、そこでは競合反応においてEuOBrが形成される。その代替法として、湿式製造工程では、濃縮されたHBrにおいてNH<sub>4</sub>Br及びEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物が加熱される。水和EuBr<sub>3</sub>·6aqを使用してもよいが、過剰量のNH<sub>4</sub>BrがEu 50

O B r の加水分解及び形成を避けるために要求される。

【 0 0 3 6 】

( N H <sub>4</sub> )<sub>2</sub> E u B r<sub>5</sub> 及び ( N H <sub>4</sub> )<sub>3</sub> E u B r<sub>6</sub> は加水分解又は水和物形成を避けるために乾燥状態で保存されるべきであり、それは続く三臭化物の分解中のオキシ臭化物の混入に導く。しかしながら、減圧下で 3 5 0 ~ 4 0 0 の範囲の温度でのそれらの三元錯塩の分解は最終分解工程において所望の二元 E u B r<sub>3</sub> に導く。

【 0 0 3 7 】

他の方法では、E u B r<sub>2</sub> は出発材料として E u<sub>2</sub> O<sub>3</sub> から出発して作られ、希 H B r に溶解され、N H<sub>4</sub> B r の添加後に蒸発され、そこでは E u B r<sub>3</sub> は M h . C h e m . , B d 9 7 , p . 8 6 3 - 8 6 5 に記載されているように E u B r<sub>2</sub> 及び B r<sub>2</sub> に分離する

10

【 0 0 3 8 】

ユウロピウム三臭化物の相平衡、蒸発挙動及び熱力学特性についてのさらに有用な情報は J . C h e m . T h e r m o d y n a m i c s , V o l . 5 ( 1 9 7 3 ) , p . 2 8 3 - 2 9 0 に見い出されることができ、そこでは正方晶 E u 二臭化物、斜方晶の濃い鏽茶の E u 三臭化物、及び臭素の間に可逆性平衡が存在し、そこでは E u 三臭化物から E u 二臭化物及び臭素への不均化プロセスは極めて温度依存性であることが明確に示されている。そして前記不均化プロセスが 2 0 0 の温度から開始すること及びより吸湿性の E u 三臭化物と吸湿性の劣る E u 二臭化物の間の平衡が反応が明確に吸熱性であるときにさらなる焼成後に達成されるだけであることが示されている。結果として、変化した組成を有する凝縮相は E u B r<sub>2</sub> . 2 組成まで測定される。

20

【 0 0 3 9 】

U S - A 2 0 0 3 / 0 0 4 2 4 4 2 9 では、圧縮によってタブレット形態で使用されるユウロピウム化合物はまず三価ユウロピウムの還元法によって処理された後、単離して圧縮前にガス抜きすることが好ましい。主成分（少なくとも 9 0 m o l % の量）としての C s B r に加えて、タブレットは最大 1 0 % の量でユウロピウム化合物を含有する。前記圧縮を開始する前に粉末混合物を窒素雰囲気中で加熱し、それを 5 2 5 で 2 時間燃焼することが要求され、そこでは燃焼された粉末は湿分をできるだけ多く除去するために排気された室において 2 0 0 で加水分解及びガス抜きされる。粉末をタブレットに圧縮した後（ 8 0 0 k g / c m<sup>2</sup> の高い力を必要とする）、タブレットの蒸発プロセスが電子ビームの適用によって実施される。

30

【 0 0 4 0 】

本発明では、より好都合で、湿分感受性の少ない方法が見い出され、そこでは主成分としての C s B r 及び C s<sub>x</sub> E u<sub>y</sub> X<sub>x+y</sub>（但し、x / y > 0 . 2 5 , 2 であり、X は C l , B r 及び I 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物である）から出発する蒸発プロセスが開発された。R a r e M e t a l s , V o l . 2 1 ( 1 ) , 2 0 0 2 年 3 月、p . 3 6 - 4 2 に記載されているように、パターン認識による溶融塩相ダイアグラム評価は実験的証拠なしに例えば C s E u<sub>3</sub> B r<sub>7</sub>（C s B r は 5 0 % 未満の量で存在する）、ペロブスカイト様 C s E u B r<sub>3</sub>（C s B r は E u B r<sub>2</sub> として平衡な量で存在する）、及び C s<sub>3</sub> E u B r<sub>5</sub>（C s B r は 5 0 % より多い量で存在する）のような中間化合物の存在の予測に導き、中間化合物の全てにおいて、二価ユウロピウムはアクチベータ要素又はドーパントとして存在する。

40

それらの中間体の存在の実験的証拠は得られた塩の X R D 分析から導かれることができ、X R D 信号は C s B r , E u O B r , E u B r<sub>3</sub> , E u B r<sub>2</sub> , E u<sub>3</sub> O<sub>4</sub> B r 及び E u<sub>2</sub> O<sub>3</sub> のような良く知られた信号とは異なるように現れる。

【 0 0 4 1 】

本発明の方法によれば、C s X : E u 刺激性燐光体（但し、X は B r , C l 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物を表す）の製造は下記工程によって行われる：

- 組成として C s<sub>x</sub> E u<sub>y</sub> X<sub>x+y</sub>（但し、x / y > 0 . 2 5 , 2 であり、

50

X は Cl, Br 及び I 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物である)を有するプリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせと CsX を混合し

- 前記混合物を 450 以上の温度で加熱し、
- 前記混合物を冷却し、
- 所望により前記 CsX : Eu 燐光体を回収する。

【0042】

本発明の方法による好ましい例では、比  $x/y = 1$ 、より好ましくは  $x/y > 1$ 、さらにより好ましくは  $x/y = 3$ 、最も好ましくは  $x/y > 3$  である。

【0043】

さらに本発明の前記方法は不活性雰囲気、空気又は酸素雰囲気において 25 ~ 400 の範囲の温度 T でアニールする工程を含む。

【0044】

原料混合物 (“原料混合物” は Eu プリカーサ及び CsBr 塩を含有する塩の混合物として理解されるべきであり、前記 CsBr 塩はその原料混合物を得るために添加される) では、全セシウム量に対して  $10^{-3} \sim 25 \text{ mol } \%$  のユウロピウムが存在し、より好ましい例では全セシウム量に対して  $10^{-3} \sim 10 \text{ mol } \%$  の範囲のユウロピウムの量が存在する。

【0045】

さらに本発明の方法によれば、原料混合物が一つのるつぼだけに存在し、前記原料混合物において全セシウム量に対して  $10^{-3} \sim 5 \text{ mol } \%$  のユウロピウムが存在し、より好ましくは前記原料混合物において全セシウム量に対して  $10^{-3} \sim 3 \text{ mol } \%$  のユウロピウムが存在する。

【0046】

本発明の方法の別の例では、原料混合物は少なくとも二つのるつぼに存在し、さらに少なくとも一つのるつぼの原料混合物において全セシウム量に対して  $10^{-3} \sim 80 \text{ mol } \%$  のユウロピウムが存在する。

【0047】

本発明による結合剤のない燐光体スクリーンは前述のような方法の例に従って製造された CsX : Eu 燐光体を含有する。

【0048】

本発明によれば結合剤のない燐光体スクリーン又はパネルの製造方法は前述のような燐光体製造の例によって製造された CsX : Eu 燐光体を提供し、物理蒸着、化学蒸着及び微粒化技術からなる群から選択された方法によって支持体上に前記燐光体を蒸着する工程を含む。

【0049】

さらに、本発明によれば CsX : Eu 刺激性燐光体 (但し、X は Br, Cl 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物を表す) を含有する支持体上に結合剤のない燐光体スクリーン又はパネルを製造する方法が記載され、前記方法は組成として  $Cs_x Eu_y X_{x+y}$  (但し X は Cl, Br 及び I 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物であり、 $x/y > 0.25$ ,  $x, y \geq 2$  である) を有するプリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせ及び CsX の多数の加熱可能な容器を前記支持体とともに、1 mbar 以下に排気された蒸着室にもたらし、さらにそれに (例えば  $10^{-4} \text{ mbar}$  から 1 mbar へ減圧を変えるために) (Ar のような) 不活性ガスを加え、さらに物理蒸着、化学蒸着及び微粒化技術からなる群から選択された方法によって前記支持体上に前記 CsX : Eu 及び組成として  $Cs_x Eu_y X_{x+3y}$  又は  $Cs_x Eu_y X_{x+2y}$  を有する前記プリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせを、前記支持体上に CsX : Eu 燐光体 (但し、Eu は  $10^{-5} \sim 5 \text{ mol } \%$ 、別の例では  $10^{-3} \sim 5 \text{ mol } \%$  の量でドーパントとして存在する) が形成されるような比率で蒸着する工程を含む。

10

20

30

40

50

## 【0050】

CsX : Eu 刺激性燐光体 (但し、X は Br , Cl 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物を表す) を含有する支持体上に燐光体スクリーン又はパネルを製造するための本発明による方法では、前記方法は組成として  $Cs_x Eu_y X_{x+y}$  (但し、X は Cl , Br 及び I 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物であり、 $x/y > 0.25$  , 2 ( 所望により 3 )) を有するプリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせ及び CsX の混合物を含有する加熱可能な容器を前記支持体とともに、1 mbar 以下に排気された蒸着室にもたらし、さらに物理蒸着、化学蒸着及び微粒化技術からなる群から選択された方法によって前記支持体上に前記 CsX : Eu 及び組成として  $Cs_x Eu_y X_{x+y}$  を有する前記プリカーサ化合物又はプリカーサ化合物の組み合わせを蒸着する工程を含む。

10

## 【0051】

本発明による特に好ましい例では CsX だけが一つのるつぼに存在し、一方別の ( 第二の ) るつぼでは  $Cs_x Eu_y X_{x+y}$  が所望により CsX の存在下で与えられる。さらにより好ましい例では一つのるつぼにおいて CsBr が存在し、一方第二のるつぼにおいて  $Cs_x Eu_y Br_{x+y}$  (但し、 $x/y > 0.25$  , 2 ) が所望により別の量の CsBr の存在下で存在する。

## 【0052】

本発明によるさらに特に好ましい例では一つのるつぼにおいて CsX が  $Cs_x Eu_y X_{x+y}$  の存在下で存在し、一方別の ( 第二の ) るつぼにおいて  $Cs_x Eu_y X_{x+y}$  が与えられる。そのさらにより好ましい例では一つのるつぼにおいて CsBr 及び  $Cs_x Eu_y Br_{x+y}$  (但し、 $x/y > 0.25$  , 2 ) が存在し、第二のるつぼにおいて  $Cs_x Eu_y Br_{x+y}$  が与えられる。

20

## 【0053】

さらに本発明によれば高エネルギー放射線によって作られた物体の像を記録及び再現するための方法が開示され、前記方法は連続工程として下記工程を含む：

- 像貯蔵パネルを X 線放射線で露光し ( 前記パネルは CsX 刺激性燐光体を含み、X は Br , Cl 及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるハロゲン化物を表し、Eu は  $10^{-3} \sim 5 \text{ mol } \%$  の量でドーパントとして存在し、前記燐光体は上記方法に従って製造される )、

30

- 前記パネルを  $500 \text{ nm} \sim 1100 \text{ nm}$  の波長を有する放射線で刺激し、それによって刺激された放射線を放出し、

- 前記刺激された放射線を収集する。

## 【0054】

さらに本発明によれば高エネルギー放射線によって作られた物体の像を記録及び再現するための方法が開示され、前記方法は連続工程として下記工程を含む：

- 前に開示されたような結合剤のない燐光体スクリーンを X 線放射線で露光し、
- 前記パネルを  $500 \text{ nm} \sim 1100 \text{ nm}$  の波長を有する放射線で刺激し、それによって刺激された放射線を放出し、

- 前記刺激された放射線を収集する。

40

## 【0055】

まず三価ユウロピウム誘導体を単離して乾燥し、乾燥された三価化合物を還元してその二価の形のユウロピウムを得、ユウロピウム塩 (  $10 \text{ mol } \%$  未満の量で存在 ) を CsBr 塩 (  $90 \text{ mol } \%$  より多い量で存在 ) と均質化するために多くの予防措置をとる条件とは逆に、アクチベータ又はドーパントは安定した二価ユウロピウムとして存在し、マトリックス成分として CsBr に埋め込まれ、一緒に安定した三元中間錯塩を形成し、そこではその錯塩の形成及び臭素 (  $Br_2$  ) の形成はドーパント又はアクチベータイオンとして二価ユウロピウムの存在の方へ平衡をシフトする。

## 【0056】

“ 安定 ” という用語はここでは “ 空気酸素又は他の酸化体に対して耐酸化性二価ユウロ

50

ピウムとしての存在”だけでなく、湿分に対する耐性も反映し、臭化アンモニウム又はHBrガスのようないかなるハロゲン化物も含有しない。

【0057】

特に安定な錯体として $Cs_xEu_yX_{x+y}$ はCsBrと一緒に混合されるときに均質な溶融物を可能にし、蒸発目的のためにるつぼと一緒に入れられる：600 までは部分的な溶融物がまだ観察される。観察された最初の融点は共融組成物の範囲にある。混合物を一体的に溶融するためにはより高い温度が要求され、いったん溶融が開始すると、異なる相の形成なしに及び噴き出し又は揺れの発生なしに溶融物が均質な方法で形成されることは明らかである。さらに本発明で与えられるようなこの確固としたシステムが一つ並びに二つの“ポート”又は“るつぼ”を使用する蒸発システムに対して利点を示すことは明らかである。なぜならばアクチベータプリカーサ及び主成分の異なる相溶しない相はもはや存在しないからである。

10

【0058】

サーモグラフィック分析によって安定した三元中間プリカーサ錯塩の純度に対する実験的証拠が見い出された。さらに、マトリックスにおいて $EuBr_2$ とともにCsBrを埋め込むことはその吸湿性を明らかに低下する。

【0059】

上で説明したような本発明と関連した利点は所望のCsBr:Eu燐光体の製造方法において不可欠な化合物の安定化と明らかに関連し、その固体粒子では、400 の温度を越える温度で処理すると、 $Cs_xEu_yX_{x+y}$  プリカーサ及びCsBrとしての主要な塩の混合物に対してさえも共融組成物が緩衝された状態で保持される。

20

【0060】

観察された現象の妥当な解釈は585~675 の範囲、そしてさらに700 までの蒸発温度内の蒸発を制御する核として作用する固体核粒子の存在と明らかに関連する。XRDスペクトルにおける信号の解釈はX がBrである場合の二価のユウロピウムプリカーサとして $Cs_2EuBr_4$ に加えてペロブスカイト様 $CsEuBr_3$ をかなり高い確率で示す。

【0061】

従って、上述した“緩衝された状態”は蒸着されたCsBr:Euの一定の組成を保証する。

30

【実施例】

【0062】

本発明はその好ましい例と関連して以下に記載されるが、本発明をそれらの例に限定することを意図しないことが理解されるだろう。

【0063】

1. アクチベータ要素プリカーサ $Cs_xEu_yBr_z$ の製造:

プリカーサ(EUBLA)を製造するために異なる量の $EuBr_3$ 及びCsBrが秤量された。混合物を均質化した後、クリアな溶液が形成されるまで脱イオン水が添加された。溶液はトリエチレングリコールの浴に設置されたガラスバットのROTA VAP(登録商標)ユニットに添加され、溶液が乾燥され白色から黄色へ着色されるまで減圧(50 mbar 末端)下で100 まで加熱された。

40

【0064】

次いで乾燥は150 で8時間減圧下で続けられた。乾燥された化合物は冷却後、注意深く秤量され、不活性ガス(窒素)下でグローブボックスに貯蔵された。

【0065】

以下の表1では異なる実験のデータがまとめられ、それらは $EuBr_3$ 及びCsBrのモル数、 $Eu+CsBr$ の全量に対するEuの比率、得られた正味重量、乾燥時間、及び前に与えられた手順によって得られた粉末混合物になお存在する水のモル数を与える。

【0066】

以下の表1から“結晶水”として存在する0.1 mol 未満の水だけがかくして得られ

50

た結晶混合物の結晶中に混入されることが結論づけられる。

【 0 0 6 7 】

【 表 1 】

	0212A	0212B	0213A	0213B	0214A	0214B	1101	1102
モル	.239953	0.239953	0.160047	0.2400705	0.1	0.1007051	0.3199765	0.4
EuBr <sub>3</sub>								
モル	.5601504	0.56015	0.6400376	0.9600564	0.899906	0.899906	0.47979332	0.399906
CSBr								
比率	0.30	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.40	0.50
Eu/ Eu+CSBr								
正味重量	214.74	214.5	200.35	300.2	231.78	232.2	229.32	244.44
乾燥時間	1h100° 8h150°	1h100° 8h150°	1h100° 8h150°	1h100° 8h150°	1h100° 8h150°	1h100° 8h150°	1h100° 8h150°	1h100° 8h150°
モル	0.0276831	0.011016	0.0480113	0.0494475	0.04375	0.0535032	0.02425582	0.051389
H <sub>2</sub> O/mol								
乾物量 EuBr <sub>3</sub> +CSBr	214.34	214.34	199.66	299.49	231.15	231.43	228.97	243.70

表 1

【 0 0 6 8 】

2. アクチベータ要素プリカーサCs<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>Br<sub>z</sub>の燃焼:

これらの実験では50gのプリカーサ粉末がオープン中で窒素(1.5l/分)下で処理され、15分後燃焼手順が表2にまとめられているように開始された。表2ではモルあたりのCSBrのモル数、モルあたりのEuBr<sub>3</sub>のモル数及び二価Eu及び三価Euに対する臭素の損失と等価な重量の損失のモル数に加えて燃焼条件が与えられた。

【 0 0 6 9 】

表2は異なる燃焼条件においてCSBr/EuBr<sub>2</sub>二元系の中間化合物から得られた

10

20

30

40

50

結果を示す。

【 0 0 7 0 】

【 表 2 】

表 2 燃焼条件 CsBr/EuBr<sub>2</sub> (30 mol% Eu)

	0214/01/1	0214/02/1	0214/03/1	0214/04/1	0214/05/1	0214/07/1
燃焼条件	24h 150° 3h 200°	24h 150° 3h 300°	24h 150° 3h 400°	24h 150° 3h 500°	24h 150° 3h 600°	24h 150° 3h 650° 1h 575°
モル CsBr/mol	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
モル EuBr <sub>3</sub> / mol	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
モル CsBr+ EuBr <sub>3</sub>	0.188	0.188	0.190	0.188	0.188	0.188
Brの等価 損失 (EuBr <sub>2</sub> )	0.027	0.028	0.045	0.053	0.050	0.042
Brの等価 損失 (EuBr <sub>3</sub> )	0.029	0.029	0.012	0.004	0.006	0.015
色	黄	濃い黄	極めて濃い黄	濃い黄	濃い黄	茶

10

20

30

【 0 0 7 1 】

表2の重量バランスから燃焼によって得られたプリカーサ化合物がCsBr/EuBr<sub>2</sub>二元系と実際に対応すること及びかくして得られたプリカーサがCs<sub>x</sub>EuBr<sub>2+x</sub>であることが結論づけられる。70/30モル比に対して前で得られたような中間化合物のあらゆる比率に対して類似の結果が得られることができた(さらに実施された実験は90/10, 80/20, 60/40及び50/50の比率に対してなされた)。表2から600の高温で、CsBrの蒸発時に損失がある。得られた重量減少はEuBr<sub>3</sub>がEuBr<sub>2</sub>に還元されBrが損失する還元工程における臭素の損失と明らかに等価である。

40

【 0 0 7 2 】

まとめられた表3では、CsBr及びEuBr<sub>3</sub>プリカーサ混合物の異なる比の燃焼後に得られた化合物に対して熔融温度及び100 - 200間の重量減少%(熱重量分析(TGA)及び示差走査熱量計(DSC)によって測定)が与えられた。

【 0 0 7 3 】

【表 3】

表 3

CsBr の Mol %	EuBr <sub>3</sub> の Mol %	溶融温度 T <sub>melt</sub>	100-200°C 間の重量減少 %
100	0	640°C	0
90	10	585°C	0
80	20	635°C	0
70	30	675°C	0
60	40		
0	100	680°C	>22,8* >9,23**

注 \* EuBr<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 化合物に対する重量減少 %

\*\* 乾燥された EuBr<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O に対する重量減少 %

## 【0074】

表3から、もしEuBr<sub>3</sub>及びEuBr<sub>2</sub>化合物と比較されるなら、燃焼後に得られたプリカーサ組成物が吸湿性でないことが結論づけられる。低温では、重量増加は全く測定されなかった。もしCsBr/EuOBr系と比較されるなら、Cs<sub>x</sub>EuBr<sub>2+x</sub>プリカーサはCsBrとともにさらに良好な溶融及び蒸発挙動を与える。最適化された蒸発環境は実験的に決定されるべきである。

## 【0075】

3. X線回折(XRD)によるアクチベータ要素プリカーサCs<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>Br<sub>z</sub>の特性

上で作られたようなCs<sub>x</sub>EuBr<sub>2+x</sub>プリカーサ(混合物は400で燃焼された)のXRDスペクトルから、燃焼されたCs<sub>x</sub>EuBr<sub>2+x</sub>プリカーサの回折スペクトルにおける“2”ピークは登録されたようなピークがCsSmBr<sub>3</sub>の公知のピークと同様であること及びCsBr及びEuOBr不純物と一致する余分のピークだけが見い出されたことが明確に示された。さらに、EuBr<sub>2</sub>, EuBr<sub>3</sub>, Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br及びEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが現れないことが明確に示され、それはCs<sub>x</sub>EuBr<sub>2+x</sub>プリカーサの明確に証明された存在に対するさらなる証拠である。

## 【0076】

従って、従来技術の文献とは逆に、良く知られたEuBr<sub>3</sub>とは異なるプリカーサ化合物がCsBr:Eu燐光体の合成において出発原材料として使用するために好適な優れたプリカーサであることが明らかに証明された。ドーパント又はアクチベータ源として特に望ましいCsEuBr<sub>3</sub>及びCs<sub>2</sub>EuBr<sub>4</sub>出発プリカーサ原材料の存在は好適な分析技術としてX線回折によって明確に証明された。

## 【0077】

本発明の目的で述べられたように、合成されるCsBr:Eu燐光体組成物とは明らかに異なる出発材料の原料混合物による水の吸収を避けるための特別な予防措置は全く要求されず、CsBr:Eu燐光体の合成中の時間を消費する乾燥工程は全く要求されない。

## 【0078】

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

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ヨハン・ラモッテ  
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナムロゼ・ベンノ  
ートチャップ内
- (72)発明者 ポール・ルブラン  
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナムロゼ・ベンノ  
ートチャップ内

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開2001-249198(JP,A)  
特開2003-329798(JP,A)  
特開2003-050298(JP,A)  
特表2003-504458(JP,A)  
特開2002-256263(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89  
G21K 4/00  
G01T 1/00