



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 005 368 T2 2007.12.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 453 066 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G21K 4/00 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 005 368.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 100 673.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.02.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.12.2007**

(30) Unionspriorität:  
**03100472      26.02.2003      EP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:  
**Agfa HealthCare NV, Mortsel, BE**

(72) Erfinder:  
**Van den Bergh, Rudy, Mortsel, BE; Cabes, Tom,  
Mortsel, BE**

(74) Vertreter:  
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **Speicherleuchtstoffträger, Strahlungsbildsensor und Verfahren zu ihren Herstellungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine zur Verwendung in der medizinischen Röntgenradiografie geeignete (ausleuchtbare) Speicherfolie und ein Verfahren zur Herstellung solcher Folien.

## ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

**[0002]** Ein allgemein bekannter Gebrauch von Speicherleuchtstoffen ist bei der Herstellung von Röntgenbildern zu finden. In US-A 3 859 527 wird ein Verfahren zur Herstellung von Röntgenbildern mit einem in einer Folie eingearbeiteten ausleuchtbaren Leuchtstoff offenbart. Bei mustermäßig modulierter einfallender Röntgenbestrahlung der Folie wird der Leuchtstoff die vom Röntgenstrahlenbild herrührende Energie zeitweilig speichern. Einige Zeit nach der Bestrahlung tastet ein Strahl sichtbaren Lichtes oder ein Infrarotlichtstrahl die Folie ab und regt dabei die Freisetzung der gespeicherten Energie als Licht ab, wobei sodann das Licht erfasst und in eine Reihe elektrischer Signale umgewandelt wird, die sich zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes verarbeiten lassen. Zu diesem Zweck muss der Leuchtstoff möglichst viel von der einfallenden Röntgenstrahlungsenergie speichern und möglichst wenig von der gespeicherten Energie emittieren, bis er vom Abtaststrahl angeregt wird. Der Leuchtstoff soll also mit anderen Worten eine möglichst niedrige Spontanemission aufweisen. Diese Technik wird als "digitale Radiografie" oder "rechnergesteuerte Radiografie" bezeichnet.

**[0003]** Da die Röntgenverstärkerfolien in den obenbeschriebenen Röntgenaufnahmesystemen wiederholt benutzt werden, ist es wichtig, sie mit einer geeigneten Deckschicht zu versehen, um die Leuchtstoffschicht vor mechanischem und chemischem Schaden zu schützen. Diese Maßnahme ist besonders wichtig bei ausleuchtbaren Röntgenfolien, die oft in einem Abtastmodul – in dem das Ausleuchten der gespeicherten Energie stattfindet – gefördert werden und dabei nicht in einer umhüllenden Kassette vorliegen, sondern ohne Schutzbehälter als solcher verwendet und gehandhabt werden.

**[0004]** Die mit einem beliebigen Radiografiesystem auf Basis einer Speicherfolie und also ebenfalls mit einem digitalen radiografischen System erzielte Bildqualität hängt vorwiegend vom Aufbau der Speicherfolie ab. Im Allgemeinen gilt die Regel, dass um so dünner eine Speicherfolie bei einer vorgegebenen absorbierten Menge von Röntgenstrahlen ist, je besser die erzielte Bildqualität sein wird. Dies bedeutet, dass um so niedriger das Bindemittel/Leuchtstoff-Verhältnis einer Speicherfolie ist, je besser die mit dieser Folie erzielbare Bildqualität sein wird. Eine optimale Schärfe lässt sich demnach mit bindemittelfreien Folien erzielen. Eine solche Folie kann z.B. hergestellt werden, indem das Leuchtstoffmaterial durch physikalische Abscheidung aus der Dampfphase, z.B. durch Thermoauddampfung, Zerstäubung, Aufdampfung durch Elektronenstrahlen oder eine sonstige Technik, auf ein Substrat aufgetragen wird. Dieses Herstellungsverfahren kann freilich nicht für die Herstellung hochqualitativer Folien mit jedem beliebigen erhältlichen Leuchtstoff angewandt werden. Die besten Ergebnisse sichert das genannte Herstellungsverfahren bei Verwendung von Leuchtstoffkristallen mit hoher Kristallsymmetrie und einfacher chemischer Zusammensetzung.

**[0005]** Der Einsatz von Alkalimetallhalogenidleuchtstoffen in Speicherfolien ist den Fachleuten im Bereich der Speicherleuchtstoffradiologie allgemein bekannt und die hohe Kristallsymmetrie dieser Leuchtstoffe erlaubt die Herstellung strukturierter Folien und bindemittelfreier Folien.

**[0006]** Aus der Literatur ist bekannt, dass es bei Herstellung von bindemittelfreien Folien mit Alkalihalogenidleuchtstoffen von Vorteil ist, den Leuchtstoffkristall in Form von Stapeln, Nadeln, Fliesen usw. abzuscheiden, um die später bei Verwendung einer solchen Folie erzielbare Bildqualität zu steigern. Aus z.B. US-A 4 769 549 ist bekannt, die Bildqualität einer bindemittelfreien Speicherfolie zu verbessern, indem die Leuchtstoffschicht in Form einer Blockstruktur mit feinen Säulen gestaltet wird. In z.B. US-A 5 055 681 wird eine einen Alkalihalogenidleuchtstoff mit stapelförmiger Struktur enthaltende Speicherfolie offenbart. Zum Optimieren der Bildqualität ist ferner in EP-A 1 113 458 eine Speicherfolie mit einer aufgedampften CsBr:Eu-Leuchtstoffschicht offenbart, in der der Leuchtstoff in Form feiner, durch Hohlräume getrennter Nadeln präsent ist.

**[0007]** Leider aber sind solche nadelförmigen Leuchtstoffe ziemlich spröde und weisen die Speicherfolien oft schon nach gerade einigen Zyklen im Abtastgerät physischen Schaden auf. Vorgeschlagen wurde, die Folien oder Schirme durch Aufbringen einer Schutzschicht auf die aufgedampfte Leuchtstoffschicht zu verstärken. Eine solche Schutzdeckschicht ist beschrieben in EP-A 0 392 474. Eine Speicherfolie mit einer sehr nutzbaren Schutzschicht aus einem Fluorharz und einem Oligomer und mit einer Polysiloxanstruktur ist beschrieben in EP-A 0 579 016. Ferner ist der Auftrag einer strahlungshärtbaren Beschichtung zur Bildung einer Schutzdeck-

schicht in einer Röntgenverstärkerfolie beschrieben in z.B. EP-A 0 209 358, JP-A 86-176900 und US-A 4 893 021. Beispielhaft enthält die Schutzschicht eine UV-gehärtete Harzzusammensetzung, die aus durch Radikalpolymerisation mittels eines Fotoinitiators polymerisierten Monomeren und/oder Prepolymeren zusammengesetzt ist. Bei den monomeren Produkten handelt es sich vorzugsweise um Lösungsmittel für die verwendeten Prepolymere. Das Imprägnieren von Speicherleuchtstoffschichten mit einem polymeren Material, wie z.B. einem wärmehärtenden Harz, ist beschrieben in EP-A 0 288 038.

**[0008]** In EP-A 1 316 969 wird eine bindemittelfreie ausleuchtbare Speicherfolie offenbart, umfassend einen Träger, eine aufgedampfte Leuchtstoffschicht und eine auf die Leuchtstoffschicht aufgetragene Schutzschicht, dadurch gekennzeichnet, dass der aufgedampfte Leuchtstoff nadelförmig ist, die Leuchtstoffnadeln eine Länge  $L$  und Hohlräume zwischen den Nadeln aufweisen und die Schutzschicht den Hohlraum um einen Faktor von zumindest  $0,10 \times L$  auffüllt. Dadurch wird die Folienstärke gesteigert, genauso wie durch Zugabe polymerer Verbindungen, die die Hohlräume teilweise auffüllen, wie beschrieben in EP-A 1 347 460. Aus anderen technologischen Bereichen, wie z.B. Produktionssystemen für keramische Produkte, hat sich z.B. der Einsatz von Polymeren des Polysilazan-Typs als vorteilhaft ergeben und zwar weil diese Polymere z.B. poröse Keramikmaterialien imprägnieren, wie beschrieben in US-A 5 459 114, und dabei die mechanische Festigkeit der keramischen Produkte steigern.

**[0009]** Angesichts der Bildqualität ist in US-A 4 947 046 offenbart worden, dass die Hohlräume zwischen Nadelleuchtstoffen durch Farbstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente aufgefüllt werden können und eine Verbesserung der Bildqualität herbeiführen.

**[0010]** Ausleuchtbare Leuchtstoffmaterialien oder Speicherleuchtstoffmaterialien, wie Alkalihalogenidleuchtstoffe, weisen bekanntlich eine sehr hohe Anfälligkeit gegenüber Feuchtigkeit auf, wobei die Absorption von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft die Eigenschaften des Leuchtstoffes und außerdem die Auflösung oder Schärfe des Bildes beeinträchtigt. Daher ist es sehr wünschenswert, die Oberseite der Leuchtstoffschicht mit einer feuchtigkeitsbeständigen, für Wasser undurchdringbaren Sperrschicht zu beschichten und somit den Leuchtstoff vor Feuchtigkeit (und physischem Schaden) zu schützen, wie z.B. in US-A 5 466 947 beschrieben, in der ein ausleuchtbarer Leuchtstoff mit einer durch Plasmaabscheidung angebrachten dünnen Schutzschicht aus Parylenpolymer beschichtet ist, die dafür sorgt, dass die Empfindlichkeit der Speicherfolie gegenüber schwachradioaktiven Etiketten nicht beeinträchtigt wird. In einem Strahlendetektor, der eine solche feuchtigkeitsempfindliche Leuchtstoffschicht auf einer Bildgebungsvorrichtung oder einer Platte aus optischen Fasern aufweist, wobei die Platte aus optischen Fasern bekannt ist als optische Komponente, die aus einer Vielzahl gebündelter optischer Fasern aufgebaut ist, die die von der Leuchtstoffschichtseite her auf den Bündel einfallende Strahlung in nach Anregung des Speicherleuchtstoffes nachzuweisendes Licht umwandeln, ist es sehr wünschenswert, sowohl die Leuchtstoffteilchen als die Schicht, in der die Leuchtstoffteilchen enthalten sind, zu schützen, insbesondere hinsichtlich der Bildschärfe.

#### AUFGABEN UND KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

**[0011]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen einer zur Verwendung in einem Röntgenaufzeichnungssystem nutzbaren ausleuchtbaren Speicherfolie, die feuchtigkeitsbeständig ist und somit Bildqualitätsverlust verhindert.

**[0012]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist im Besonderen das Bereitstellen einer für die gleichen Zwecke nutzbaren bindemittelfreien ausleuchtbaren Speicherfolie, wobei die Folie feuchtigkeitsbeständig ist und somit Bildqualitätsverlust verhindert.

**[0013]** Gelöst werden die obengenannten Aufgaben durch Bereitstellen einer ausleuchtbaren Speicherfolie mit den in Anspruch 1 definierten spezifischen Kennzeichen. Spezifische Kennzeichen für bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

**[0014]** Weitere Vorteile und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

**[0015]** Man hat nun gefunden, dass eine angemessene Beständigkeit gegen Umgebungsluftfeuchtigkeit einer ausleuchtbaren Speicherfolie, und insbesondere einer bindemittelfreien ausleuchtbaren Speicherfolie, die ein strahlungsdurchlässiges Substrat und eine auf dem Substrat erzeugte nadelförmige ausleuchtbare Leucht-

stoffschicht enthält, durch Beschichten der ausleuchtbaren Leuchtstoffschicht mit einem ersten lichtdurchlässigen organischen Deckfilm und anschließend mit einem zweiten lichtdurchlässigen, auf den ersten lichtdurchlässigen organischen Film angebrachten Außenfilm erzielt wird, wobei als zweiter lichtdurchlässiger Film ein Film aus einem Polymer des Silazan-Typs oder Siloxazan-Typs geeignet ist. In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform handelt es sich beim zweiten lichtdurchlässigen Film um einen Polymerfilm, der Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymeren des Silazan-Typs und Siloxazan-Typs, Gemischen derselben und Gemischen aus den Polymeren des Silazan-Typs oder Siloxazan-Typs mit vereinbaren filmbildenden Polymeren enthält.

**[0016]** Für diesen Zweck nutzbare Siloxazanpolymertypen sind schon seit längerer Zeit bekannt. So wird zum Beispiel in US-A 3 271 361 ein Verfahren zur Herstellung geordneter Siloxazanpolymere beschrieben und werden in GB-A 1 084 659 Verbesserungen von Organosilikonpolymeren oder mit solchen Polymeren erzielte Verbesserungen offenbart. Eine ganz rezente Veröffentlichung ist die PCT-Patentanmeldung WO 87/05298, in der Polysilazane und verwandte Zusammensetzungen und ferner Verfahren und Anwendungen beschrieben werden. Letztere Erfindung betrifft ebenfalls den Einsatz von Polysiloxazanen und Polyhydridsiloxanen als keramische Vorstufen und erwähnt die Härte, Stärke und Formbeständigkeit unter extremen Umgebungsbedingungen als allgemein bekannte Vorteile dieser Verbindungen. Die Steuerung des Polysilazan-Molekulargewichts, der strukturellen Zusammensetzung und der viskoelastischen Eigenschaften spielt eine ganz wichtige Rolle bei der Ermittlung der Formbarkeit (Löslichkeit, Schmelzbarkeit oder Schmiedbarkeit) des Polymers, bei der Ausbeute des keramischen Produkts sowie bei der gezielten Auswahl eines Polymers für die Herstellung spezifischer keramischer Produkte. Im Besonderen spielt die Formbarkeit eine wichtige Rolle beim Bestimmen der Nutzbarkeit eines vorgegebenen Polymers als Bindemittel sowie beim Gestalten von Formen und beim Zusammensetzen von Beschichtungen, beim Spinnen von Fasern und dergleichen. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad eines Polymers nimmt die Steuerbarkeit der viskoelastischen Eigenschaften des Polymers ab. Hochvernetzte und niedermolekulare Polymere sind also nicht besonders nutzbar zum Spinnen von Fasern und zwar weil die gesponnene prekeramische Faser oft nicht zugfest sein wird und demzufolge ihr eigenes Gewicht nicht zu tragen vermag. Der Einsatz hochmolekularer, wesentlich geradkettiger Polymere in der Faser dagegen ist deshalb äußerst wichtig. Solche Polymere verkörpern ja einen merklichen Fortschritt in diesem Fachbereich und zwar weil sie das Prinzip der Kettenverknüpfungswechselwirkungen in den Faserspinnprozess einführen und dadurch eine Verbesserung der Gesamtzugfestigkeit der gesponnenen Fasern erzielt wird. "Silazane" sind Verbindungen, die mindestens eine Silicium-Stickstoff-Bindung enthalten, während "Polysilazane" sowohl oligomere als polymere Silazane umfassen, d.h. Verbindungen, die mindestens zwei monomere Silazaneinheiten enthalten. "Siloxazane" sind Verbindungen, die die [O--Si--N]-Einheit enthalten, und die Bezeichnung "Polysiloxazan" umfasst sowohl oligomere als polymere Siloxazane, d.h. Verbindungen, die mindestens zwei monomere Siloxazaneinheiten enthalten. Bereitgestellt werden also keramische Materialien, die in bestimmten Anwendungen, wozu Beschichtungen für eine Verschiedenheit von Substraten zählen, benutzt werden können. Ein Substrat kann beispielhaft durch Anwendung einer Variante des gerade beschriebenen Pyrolyseverfahrens mit Siliciumnitrid- und Siliciumoxynitrid-Beschichtungen versehen werden. Dabei wird ein Substrat, bei dessen Auswahl darauf geachtet wird, dass es gegen die hohen Pyrolysetemperaturen beständig ist (z.B. Metall, Glas, Keramik, Fasern und Grafit), mit einem prekeramischen Polymermaterial beschichtet, indem es in eine gezielt ausgewählte Silazan- oder Siloxazanpolymerlösung eingetaucht oder aber mit solcher Lösung bestrichen, besprüht oder gemäß einer ähnlichen Technik beschichtet wird, wobei die Lösung für die meisten Anwendungen ein vorgegebenes Verhältnis zwischen vorzugsweise etwa 0,1 Gew.-% und 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen etwa 5 Gew.-% und 10 Gew.-% aufweist. Vor seinem Auftrag auf das Substrat kann das flüssige oder gelöste Polymer keramischen Pulvern wie Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid, die gegebenenfalls selber mit Sinterungszusätzen wie Aluminiumoxid, Kieselsäure, Yttriumoxid und dergleichen versetzt sind, beigemischt werden. Ferner können dem Beschichtungsgemisch Vernetzungsmittel zugesetzt werden und zwar weil z.B. Siloxanoligomere oder Siloxanpolymere, wie  $[\text{CH}_3\text{SiHO}]_x$ , mit Ammoniak oder Amin in Reaktion gebracht werden können und dabei Stickstoffgruppen in diese Oligomere oder Polymere eingeführt werden. Diese Reaktionen können zur Bildung eines mit Stickstoff vernetzten Polymers mit einer homogenen Verteilung von Si--O- und Si--N-Bindungen im Polymer führen. Das so erhaltene Siloxazan kann unter Inertgasatmosphäre, wie z.B. unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre, oder aber unter Ammoniak- oder Amingasatmosphäre pyrolysiert werden, um siliciumoxynitridhaltige keramische Gemische zu erhalten. In einer alternativen Ausführungsform wird durch Pyrolyse oligomerer oder polymerer Ausgangsmaterialien auf Basis von stickstofffreiem Siloxan unter Ammoniak- oder Amingasatmosphäre Siliciumoxynitrid direkt erhalten. Im letzteren Fall wird der Stickstoff vielmehr während als vor der Pyrolyse in das Siloxan eingeführt. Das Siloxan kann ein Sesquisiloxan, ein Polyhydridsiloxan, ein vernetztes Polysiloxan oder aber ein Polysiloxan mit latenten reaktiven Gruppen, wie Wasserstoffamin, Alkoxy, Sulfid, Alkenyl, Alkynyl, usw., sein, wobei die latenten reaktiven Gruppen während der Erhitzung vernetzt oder aber während der Härtung ersetzt werden können. Das in der obenerwähnten PCT-Patentanmeldung beschriebene Verfahren zur Herstellung siliciumnitridhalti-

ger Beschichtungen kann mittels eines herkömmlichen Ofens durchgeführt werden.

**[0017]** Ferner erlaubt das Verfahren die Herstellung wärmebeständiger, verschleißfester, erosionsbeständiger, abriebfester und korrosionsbeständiger keramischer Beschichtungen auf Siliciumnitridbasis. Dank der äußerst hohen Härte und Dauerhaftigkeit von Siliciumnitrid hat das Beschichtungsverfahren ein breites Anwendungsgebiet. Die durch die vorliegende Erfindung verschafften prekeramischen Polymere, denen keramische Pulver beigemischt sind, können zur Herstellung dreidimensionaler Artikel durch Spritzgießen oder Formpressen benutzt werden. Ein System aus prekeramischem Polymer und keramischem Pulver lässt sich mit Vorteil zur Herstellung dreidimensionaler Körper durch Formpressen einsetzen.

**[0018]** In einer anderen Anwendung können im Besonderen wesentlich geradkettige hochmolekulare Polysilazane zum Spinnen prekeramischer Faser verwendet werden. Als weitere Anwendungsgebiete sind Infiltrations- und Imprägnierungsprozesse zu nennen, wie erörtert in z.B. US-A 4 177 230 und von W.S. Coblenz et al. in "Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics", Ed. Davis et al. (Plenum Publishing, 1984). In der Regel werden zwei allgemeine Verfahren benutzt. Bei einer ersten Methode handelt es sich um eine Hochvakuumtechnik, in der ein poröser keramischer Körper unter Vakuum mit einem flüssigen oder gelösten prekeramischem Polymer in Kontakt gebracht wird. Nach Infiltration unter Hochvakuum wird der Artikel zum Steigern der Artikeldichte pyrolysiert. Beim zweiten Verfahren handelt es sich um Hochdruckinfiltration. Außerdem können niedermolekulare Oligosilanzanlösungen mit höherer Beweglichkeit im porösen keramischen Körper zusammen mit diesem keramischen Körper und einem Übergangsmetallkatalysator im Heizschrank gelagert werden, wonach eine Härtung der oligomeren Reagenzien folgt. Eine In-Situ-Kettenausdehnung oder In-Situ-Vernetzung wird die Beweglichkeit und Flüchtigkeit der oligomeren Ausgangsmaterialien verringern.

**[0019]** Wie beschrieben in US-A 5 459 114 wird die Delaminierung (Abblätterung) von Fasern auf ein Minimum beschränkt, indem ein in dieser US-Anmeldung hergestelltes Polysilazan, wie zum Beispiel ein anorganisches Polysilazan, ein anorganisches Polysiloxazan, ein Polyorgano(hydro)silazan, ein modifiziertes Polysilazan oder ein Polymetallsilazan, vor oder nach dem Prozess der Imprägnierung, Härtung und Einbrennung durch Gasphasenabscheidung nach chemischem Verfahren (CVD) aufgetragen wird.

**[0020]** Neue Polysiloxazane, die  $[(\text{SiH}_2)_n\text{NH}]$  und  $[(\text{SiH}_2)_m\text{O}]$  als Hauptstruktureinheiten enthalten, werden in US-A 4 869 858 bereitgestellt. Aufgabe dieser US-Anmeldung war das Verschaffen eines einfachen Verfahrens zur Herstellung von Endlosfasern auf Siliciumoxynitridbasis. Die Polysiloxazane werden durch Reagieren eines Dihalosilans oder dessen Anlagerungsprodukts mit einer Lewis-Säure, Ammoniak und Wasserdampf oder Sauerstoff hergestellt. Aus dem Polysiloxazan lassen sich neue Siliciumoxynitridformen herstellen, die Silicium, Nitrid (mindestens 5 mol-%) und Sauerstoff (mindestens 5 mol-%) als Hauptingredienzien enthalten.

**[0021]** In der rezenten US-Anmeldung 6 210 786 wird eine Struktur aus einem faserverstärkten Keramikmatrix-Verbundwerkstoff (FRCCM) mit angemessenen physikalischen Eigenschaften bereitgestellt, wobei die Struktur ein keramisches Polymer-Derivat-Harz in dessen keramischer Form und ferner in das keramische Harz eingebettete Fasern in einer Menge enthält, die zureicht, um der Struktur einen erwünschten, mit variierendem prozentalem Faservolumen variierenden Dehnbarkeitsgrad zu verleihen, wobei die Fasern mit einer zum Verbundwerkstoff unterschiedlichen, zwischen den Fasern und dem Verbundwerkstoff auf die Fasern aufgetragenen Grenzflächenbeschichtung versehen sind.

**[0022]** In der noch rezenten US-Anmeldung 6 368 663 wird ein Verbundelement auf Keramikbasis mit einer auf einer Oberfläche eines geformten Gewebes erzeugten dichten Matrix und einer Matrix mit in einer Spalte der Matrix gebildeten feinen Rissen bereitgestellt. Wegen der schwachen Bindungskraft der keramischen Faser durch die Matrix mit feinen Rissen bildet sich eine weiche Struktur, wird der Elastizitätsmodul (der Youngsche Modul) reduziert, die thermische Spannung gemildert und die Beständigkeit gegenüber Thermoschocks verbessert. Daneben wird in dieser US-Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundelements auf Keramikbasis bereitgestellt, in dem zunächst durch eine CVI-Behandlung (Chemical Vapour Infiltration, d.h. chemische Gasphaseninfiltration) eine SiC-Matrix auf einer Oberfläche eines geformten Gewebes gebildet und danach durch eine PIP-Behandlung (Polymer Impregnation und Pyrolyse, d.h.

**[0023]** Polymerimprägnierung und Pyrolyse) eine Spalte in der dichten Matrix mit einem organischen Siliziumpolymer infiltriert und anschließend die Matrix pyrolysiert wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein Verfahren (im Nachstehenden als Hybridverfahren bezeichnet), bestehend aus einer Kombination der CVI- und PIP-Prozesse, wobei durch die CVI-Behandlung eine dichte Matrix um eine keramische Faser gebildet wird und die Spalte durch die PIP-Behandlung von der Matrix infiltriert und angefüllt wird. Zusätzlich wird die durch die Hybridbehandlung gebildete Matrix als Hybridmatrix bezeichnet. Die PIP-Behandlung (Polymer Impregna-

tion and Pyrolysis, d.h. Polymerimprägnierung und Pyrolyse) weist im Vergleich zum CVI-Prozess eine schnellere Matrixbildungsgeschwindigkeit auf und kann innerhalb eines kurzen Zeitraums wiederholt durchgeführt werden. Aus diesem Grund wird die nach dem CVI-Prozess vorhandene Spalte durch Wiederholung des PIP-Prozesses gut aufgefüllt und können die hermetischen Eigenschaften verbessert werden.

**[0024]** Ein Kohlenstoff/Kohlenstoff-Verbundwerkstoff, bestehend aus in einem niedrigen Verhältnis wesentlich gleichmäßig über sowohl die Innenflächen als Außenflächen des Verbundwerkstoffes verteiltem kristallinem Siliciumcarbid, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffes und der Einsatz des Verbundwerkstoffes sind in US-A 6 376 431 beschrieben. In dieser US-Anmeldung wurde entdeckt, dass durch Verwendung geringer Mengen von gleichmäßig über den Kohlenstoff/Kohlenstoff-Verbundwerkstoff verteiltem kristallinem Siliciumcarbid eine Verringerung des Verschleißes mit keiner Änderung oder nur einer leichten Zunahme des Reibungskoeffizienten erzielt wird.

**[0025]** Die Leuchtstoffschicht enthält in der Regel ein Bindemittel und einen darin dispergierten ausleuchtbaren Leuchtstoff. Bekannt ist allerdings ebenfalls eine Leuchtstoffschicht, die ein Agglomerat eines ausleuchtbaren Leuchtstoffes ohne Bindemittel enthält. Die bindemittelfreie Leuchtstoffschicht kann durch einen Abscheidungsprozess oder Einbrennprozess gebildet werden. Ebenfalls bekannt ist eine Leuchtstoffschicht, die ein Agglomerat eines mit einem polymeren Material imprägnierten ausleuchtbaren Leuchtstoffes enthält. Eine irgendwelche der obigen Leuchtstoffschichten enthaltende Strahlenbildspeicherfolie kann im Verfahren der Aufzeichnung und Wiedergabe eines Strahlenbildes verwendet werden.

**[0026]** Die Leuchtstoffschicht kann durch Auftrag einer Dispersion, die Leuchtstoffteilchen und ein polymeres Bindemittel in einem geeigneten organischen Lösungsmittel enthält, erzeugt werden. Das Bindepolymer und die ausleuchtbaren Leuchtstoffteilchen sind in der Regel in einem Verhältnis zwischen 1:1 und 1:100 (Bindemittel: Leuchtstoff-Gewichtsverhältnis), vorzugsweise zwischen 1:8 und 1:50 (Gewichtsverhältnis) in der Beschichtungsdispersion enthalten. Als erfindungsgemäß nutzbares Bindepolymer kommt eine Vielzahl bekannter Harze in Frage. Die Dispersion kann auf den permanenten Träger aufgetragen werden und also direkt darauf die Leuchtstoffschicht bilden. Die Dispersion kann aber ebenfalls auf einen zeitweiligen Träger aufgetragen werden und darauf eine Leuchtstoffschichtfolie bilden, die sodann vom zeitweiligen Träger abgezogen und haftend auf den permanenten Träger angebracht wird. Bei letzterer Technik kann die Folie für die Leuchtstoffschicht unter Erwärmung in bekannter Weise auf den permanenten Träger aufgepresst werden. Die Stärke und der Materialtyps des Trägers sind ebenfalls bekannt und können wahlweise präzise eingestellt bzw. gezielt ausgewählt werden. Der Träger kann mit Hilfsschichten, wie einer Haftschrift und einer Lichtreflexionsschicht, versehen werden. Die Stärke der Leuchtstoffschicht liegt in der Regel zwischen 20 µm und 1 mm, vorzugsweise zwischen 50 µm und 500 µm. Der Prozess, der als Schritte das Abziehen des Schutzfilms von der mehrschichtigen Endlosfolie (die eine aufgetragene Schicht, z.B. eine Fluorharzschicht, einen lichtdurchlässigen Harzfilm, eine Klebeschicht und eine Schutzschicht enthält) und das haftende Anbringen der Mehrschichtenfolie auf die Speicherfolie umfasst, kann in einem System, in dem die mehrschichtige Endlosfolie um eine Rolle gewickelt wird, durchgeführt werden. Sofort nach Abwickeln der Endlosfolie von der Rolle wird der Schutzfilm mittels der Trennwalzen abgezogen und wird eine in Überlagerung auf der Speicherfolie vorliegende Endlosfolie erhalten, wodurch die freigelegte Oberfläche in Kontakt mit der Oberfläche der Leuchtstoffschicht kommen kann. Anschließend werden die mehrschichtige Endlosfolie und die Speicherfolie zusammen durch die Laminierwalzen geführt und werden beide Folien dabei aufeinander laminiert. Ist auch die aufgetragene Schicht mit dem Schutzfilm versehen, so wird dieser Film nach obigem Laminierschritt abgezogen. Im obenbeschriebenen Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Endlosfolie, wobei der Reihe nach eine Klebeschicht, eine lichtdurchlässige Harzfilmschicht und eine aufgetragene Harzschicht auf der Leuchtstoffschicht der Speicherfolie angebracht sind, wird die mehrschichtige Folie in sodann als Strahlenbildspeicherfolie dienende Einzelstücke einer vorgegebenen Größe zerschnitten.

**[0027]** Beim Einsatz einer bindemittelfreien Leuchtstoffschicht, deren Leuchtstoff durch Gasphasenabscheidung angebracht ist, ist ferner im nachstehenden Text zu verstehen, dass ein Leuchtstoff nach einer beliebigen Methode aus der Gruppe bestehend aus Gasphasenabscheidung nach thermischem Verfahren, Gasphasenabscheidung nach chemischem Verfahren, Aufdampfung durch Elektronenstrahlung, Radiofrequenzabscheidung und Pulsaseraufdampfung auf ein Substrat abgeschieden wird. Diese Gasphasenabscheidung erfolgt vorzugsweise unter den wie in EP-A 1 113 458 beschriebenen Bedingungen. Enthalten aufgedampfte Leuchtstoffschichten durch Hohlräume getrennte Leuchtstoffnadeln, wie beschrieben in z.B. EP-A 1 113 458, so ist die Leuchtstoffschicht, wie schon oben angegeben, ziemlich empfindlich gegenüber Umgebungsfeuchtigkeit.

**[0028]** Man hat nun gefunden, dass die erfindungsgemäße ausleuchtbare Speicherfolie, bei der eine erste lichtdurchlässige organische Filmschicht mit einem zweiten lichtdurchlässigen, auf dem ersten lichtdurchlässi-

gen organischen Film angebrachten Film aus einem Polymer des Silazan- oder Siloxazan-Typs beschichtet ist, einen zweckmäßigen und hervorragenden Schutz der Folie gegen Umgebungsfeuchtigkeit sichert. Der zweite lichtdurchlässige Polymerfilm enthält also Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs, Gemischen derselben und Gemischen aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs mit vereinbaren filmbildenden Polymeren.

**[0029]** Die ausgewählten polymeren Verbindungen des Silazan- oder Siloxazan-Typs können in einem beliebigen geeigneten Lösungsmittel, z.B. Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Methoxypropanol und n-Butanol, chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid und Ethylenchlorid, Ketonen, wie Aceton, Butanon, Methylethylketon, Diethylketon und Methylisobutylketon, Estern von Alkoholen mit alifatischen Säuren, wie Methylacetat, Ethylacetat und Butylacetat, Ethern, wie Dioxan, Ethylenglycolmonoethylether, Methylglycol, aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol, und Gemischen der obigen Lösungsmittel, gelöst werden.

**[0030]** Beim in einer erfindungsgemäßen bindemittelfreien Speicherfolie verwendeten Speicherleuchtstoff kann es sich um einen beliebigen, den Fachleuten bekannten Leuchtstoff handeln. Vorzugsweise aber ist der in einer solchen bindemittelfreien Speicherfolie verwendete Leuchtstoff ein Alkalimetalleuchtstoff.

**[0031]** Geeignete Leuchtstoffe sind z.B. Leuchtstoffe der Formel  $M^{1+}X \cdot aM^{2+}X'_2bM^{3+}X''_3:cZ$  in der:  
 $M^{1+}$  Li, Na, K, Cs und/oder Rb bedeutet,  
 $M^{2+}$  Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Pb und/oder Ni bedeutet,  
 $M^{3+}$  Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Bi, In und/oder Ga bedeutet,  
 $Z$   $Ga^{1+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$  und/oder  $As^{3+}$  bedeutet,  
 $X$ ,  $X'$  und  $X''$  gleich oder verschieden sein können und jeweils ein Halogenatom aus der Gruppe bestehend aus F, Br, Cl, I bedeuten und  
 $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1$  und  $0 < c \leq 0,2$ .

**[0032]** Solche Leuchtstoffe sind beschrieben in z.B. US-A 5 736 069.

**[0033]** Ganz besonders bevorzugte Speicherleuchtstoffe zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen bindemittelfreien Speicherfolie sind ausleuchtbare CsX:Eu-Leuchtstoffe, bei denen X ein Halogenid aus der Gruppe bestehend aus Br und Cl und einer Br/Cl-Kombination ist und die nach einem die folgenden Schritte umfassenden Verfahren hergestellt werden:

- Versetzen des CsX mit zwischen  $10^{-3}$  und 5 mol-% einer Europiumverbindung aus der Gruppe bestehend aus  $EuX'_2$ ,  $EuX'_3$  und  $EuOX'$ , wobei  $X'$  ein Element aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br und I ist,
- Erhitzen des Gemisches auf eine Temperatur über  $450^\circ C$ ,
- Abkühlung des Gemisches und
- Zurückgewinnung des CsX:Eu-Leuchtstoffes.

**[0034]** In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich beim in der ausleuchtbaren Speicherfolie verwendeten Leuchtstoff um einen nadelförmigen aufgedampften CsBr:Eu-Leuchtstoff. Da die Speicherfolie einen nadelförmigen aufgedampften CsBr:Eu-Leuchtstoff enthält, verwendet man vorzugsweise Polymere, die keine hydrophilen, Feuchtigkeit anziehenden Substituenten enthalten. Die ausgewählten polymeren Verbindungen des Silazan- oder Siloxazan-Typs zur Verwendung als Außenfilm auf dem einen aufgedampften nadelförmigen CsBr:Eu-Leuchtstoff enthaltenden Leuchtschirm werden vorzugsweise in einem Lösungsmittel, das problemlos wasserfrei gehalten werden kann, gelöst, wobei unter „wasserfreies“ Lösungsmittel ein Lösungsmittel mit einem Wassergehalt von weniger als 1 Gew.-% zu verstehen ist.

**[0035]** Ferner darf eine polymere Verbindung des Silazan- oder Siloxazan-Typs auch in den Hohlräumen zwischen den nadelförmigen Leuchtstoffen in einer erfindungsgemäßen aufgedampften Speicherfolie angebracht werden, ehe anschließend die Leuchtstoffschicht mit einer Schutzschicht zu beschichten. In diesem Fall kann zum Auffüllen der Hohlräume zwischen den nadelförmigen Leuchtstoffen eine Lösung, deren Viskosität es erlaubt, dass die Beschichtungslösung in die Hohlräume zwischen den nadelförmigen Leuchtstoffen hineintropfen kann, verwendet werden. Beim Auffüllen der Hohlräume wird also die Viskosität der Beschichtungslösung vorzugsweise so eingestellt, dass der Hohlraum bei Verwendung von Leuchtstoffnadeln mit einer Länge  $L$  mindestens um einen Faktor  $0,10 \times L$  oder 10% der Länge durch die Schutzschicht aufgefüllt wird. Werden die Hohlräume tiefer aufgefüllt, so wird sich der Leuchtstoff nachher nicht mehr so einfach recyceln lassen. Man hat nun gefunden, dass ein ganz akzeptabler Kompromiss zwischen einerseits der Stärke der Leuchtstoffschicht und andererseits einem problemlosen Recyceln oder Rückgewinnen des Leuchtstoffes erzielt wird, indem die Viskosität der Schutzschicht auf einen Wert, der es erlaubt, die Hohlräume bei Verwendung von

Leuchtstoffnadeln mit einer Länge L mindestens um einen Faktor  $0,10 \times L$  aufzufüllen, eingestellt wird.

**[0036]** Obgleich bei Verwendung einer erfindungsgemäßen ausleuchtbaren Speicherfolie mit nadelförmigem Leuchtstoff durch computergestützte Radiografie schon eine sehr hohe Bildqualität erzielbar ist, hat man gefunden, dass durch Verwendung eines Farbmittels, u.a. eines das Anregungslicht absorbierenden Farbstoffes oder Pigments, in den Hohlräumen zwischen den Leuchtstoffnadeln die Bildqualität noch weiter gesteigert wird. Eine weitere Verbesserung wird erzielt, indem in den Hohlräumen außer einem die Ausleuchtstrahlung absorbierenden Farbmittel ebenfalls ein Farbmittel, das das durch den ausleuchtbaren Leuchtstoff bei dessen Anregung emittierte Licht reflektiert, verwendet wird. Bei Verwendung eines Alkalimetalleuchtstoffes im erfindungsgemäßen Leuchtschirm wird als Anregungslicht entweder Rotlicht oder Infrarotlicht benutzt und ist das Farbmittel vorzugsweise ein blaues Farbmittel. Als Farbmittel kommen sowohl organische Farbmittel als anorganische Farbmittel in Frage. Zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Strahlenbildspeicherfolie geeignete organische Farbmittel mit einer zwischen Blau und Grün liegenden Körperfarbe sind u.a. ZAPON FAST BLUE 3G (hergestellt von Hoechst AG.), ESTROL BRILL BLUE N-3RL (hergestellt von Sumitomo Kagaku Co., Ltd.), SUMIACRYL BLUE F-GSL (hergestellt von Sumitomo Kagaku Co., Ltd.), D & C BLUE No. 1 (hergestellt von National Aniline Co., Ltd.), SPIRIT BLUE (hergestellt von Hodogaya Kagaku Co., Ltd.), OIL BLUE No. 603 (hergestellt von Orient Co., Ltd.), KITON BLUE A (hergestellt von Ciba Geigy AG.), AIZEN CATHILON BLUE GLH (hergestellt von Hodogaya Kagaku Co., Ltd.), LAKE BLUE A.F.H. (hergestellt von Kyowa Sangyo Co., Ltd.), RODALIN BLUE 6GX (hergestellt von Kyowa Sangyo Co., Ltd.), PRIMOCYANINE 6GX (hergestellt von Inahata Sangyo Co., Ltd.), BRILLACID GREEN 6BH (hergestellt von Hodogaya Kagaku Co., Ltd.), CYANINE BLUE BNRS (hergestellt von Toyo Ink Co., Ltd.), LIONOL BLUE SL (hergestellt von Toyo Ink Co., Ltd.) und dergleichen. Als zum vorteilhaften Einsatz in der erfindungsgemäßen Strahlenbildspeicherfolie geeignete anorganische Farbmittel mit einer zwischen Blau und Grün liegenden Körperfarbe sind Ultramarinblau, Kobaltblau und Coelinblau zu nennen. Weitere nutzbare Farbmittel sind die von BASF AG, Deutschland, unter dem Warenzeichen HELIOGEN BLUE vertriebenen blauen Farbmittel und die von Bayer AG, Deutschland, unter dem Warenzeichen MACROLEX BLUE vertriebenen blauen Farbmittel.

**[0037]** Das in den Hohlräumen einer erfindungsgemäßen Speicherfolie enthaltene, zum Reflektieren des emittierten Lichts vorgesehene Farbmittel ist vorzugsweise ein Weißpigment. Als Beispiele für sehr geeignete Weißpigmente sind  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{BaSO}_4$  zu nennen, ohne darauf beschränkt zu sein. Ein bevorzugtes Weißpigment zur Verwendung in einer erfindungsgemäßen Speicherfolie ist  $\text{TiO}_2$  in seiner Anataskristallform.

**[0038]** Das (die) Farbmittel kann (können) entweder vor Zugabe von z.B. der polymeren Verbindung des Silazan- oder Siloxazan-Typs, wie oben beschrieben, oder aber zusammen mit den polymeren Verbindungen des Silazan- oder Siloxazan-Typs in den Hohlräumen angebracht werden. Wird das Farbmittel vor Zugabe der polymeren Verbindung in den Hohlräumen angebracht, kann die Verbindung in den feinen Spalten, deren Breite vorzugsweise zwischen  $1 \mu\text{m}$  und  $30 \mu\text{m}$  liegt, angebracht werden. Die Substanz feiner Teilchen mit einem Durchmesser von einigen Hunderten Nanometer kann ohne vorangehende Behandlung mechanisch in die Spalten eingefügt werden. Bei Verwendung einer Substanz mit niedrigerem Schmelzpunkt kann sie zunächst erwärmt und sodann in die Spalten eingefügt werden. Die Substanz kann in einer Flüssigkeit mit geeigneter Viskosität gelöst oder dispergiert werden und also in gelöster oder dispergierter Form in die Spalte durchdringen und wird durch Abscheidung aus der Dampfphase oder in durch Erwärmung modifizierter Form angebracht. Die Substanz kann durch Gasphasenabscheidung in die Spalte eingefügt werden. Im letzteren Fall kommt als geeignetes Pigment ein wie bei Farbstoffübertragung durch Thermosublimation benutzter Farbstoff in Frage. Typische und spezifische Beispiele für Farbstoffe zur Verwendung bei Farbstoffübertragung durch Thermosublimation sind z.B. beschrieben in EP-A 0 209 990, 0 209 991, 0 216 483, 0 218 397, 0 227 095, 0 227 096, 0 229 374, 0 235 939, 0 247 737, 0 257 577, 0 257 580, 0 258 856, 0 400 706, 0 279 330, 0 279 467 und 0 285 665, US-A 4 743 582, US-A 4 753 922, US-A 4 753 923, US-A 4 757 046, in US-A 4 769 360, US-A 4 771 035 und US-A 5 026 677, in JP-A 84/78894, JP-A 84/78895, JP-A 84/78896, JP-A 84/227490, JP-A 84/227948, JP-A 85/27594, JP-A 85/30391, JP-A 85/229787, JP-A 85/229789, JP-A 85/229790, JP-A 85/229791, JP-A 85/229792, JP-A 85/229793, JP-A 85/229795, JP-A 86/41596, JP-A 86/268493, JP-A 86/268494, JP-A 86/268495 und JP-A 86/284 489. Werden die Farbmittel nicht durch Gasphasenabscheidung in den Hohlräumen zwischen den Leuchtstoffnadeln angebracht, können sie zunächst in einem beliebigen geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert und anschließend in den Hohlräumen einer erfindungsgemäßen Speicherfolie angebracht werden. Im Nachstehenden umfasst der Begriff „Lösung(en) eines Farbmittels“ sowohl Lösungen als Dispersionen. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind z.B. niedrigere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol und n-Butanol, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid und Ethylenchlorid, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methylethylketon und Methylisobutylketon, Ester von niedrigeren Alkoholen mit niedrigeren alifatischen Säuren, wie Methylacetat, Ethylacetat und Butylacetat, Ether, wie Dioxan,

Ethylenglycolmonoethylether, Methylglycol, und Gemische der oben erwähnten Lösungsmittel. Enthält die Speicherfolie den bevorzugten aufgedampften nadelförmigen CsBr:Eu-Leuchtstoff, verwendet man vorzugsweise Lösungsmittel, die problemlos wasserfrei gehalten werden können, wie schon oben vorgeschlagen wurde. Unter der Bezeichnung „wasserfrei“ versteht sich, dass ein Lösungsmittel mit einem Wassergehalt von weniger als 1 Gew.-% verwendet wird. Aus diesem Grund werden als Lösungsmittel Ester von niedrigeren Alkoholen mit niedrigeren alifatischen Säuren, wie Methylacetat, Ethylacetat und Butylacetat und Toluol, bevorzugt.

**[0039]** Dispergiert man die Farbmittel in der Lösung, so wird vorzugsweise die mittlere Teilchengröße des Farbmittels der Breite der Hohlräume angepasst. Aus US-A 4 947 046 ist bekannt, dass die Breite der Hohlräume zwischen Leuchtstoffnadeln z.B. zwischen 0,01 µm und 30 µm liegt.

**[0040]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die zum Auffüllen der Hohlräume verwendete polymere Lösung ferner mindestens ein Farbmittel, wodurch in einem einzelnen Schritt sowohl die Elastizität der Folie als die Bildqualität durch gleichzeitiges Einfügen eines Polymers und eines oder mehrerer Farbmittel in die Hohlräume gesteigert werden können.

**[0041]** Die erfindungsgemäße ausleuchtbare Speicherfolie enthält also ein strahlungsdurchlässiges Substrat, eine (vorzugsweise nadelförmige) ausleuchtbare, auf dem Substrat angebrachte Leuchtstoffschicht, einen ersten lichtdurchlässigen organischen Film, der die ausleuchtbare Leuchtstoffschicht bedeckt, und einen zweiten lichtdurchlässigen, auf dem ersten lichtdurchlässigen organischen Film gebildeten Film, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite lichtdurchlässige Film ein polymerer Film ist, der Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs, Gemischen derselben und Gemischen aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs mit vereinbaren filmbildenden Polymeren enthält.

**[0042]** In einer weiteren Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße ausleuchtbare Speicherfolie ferner einen zwischen das Substrat und die ausleuchtbare Leuchtstoffschicht eingefügten lichtdurchlässigen organischen Zwischenfilm.

**[0043]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich beim organischen Film, in der Unabhängigkeit davon, ob er als gesonderter erster organischer Film oder aber als Zwischenschicht zusammen mit dem ersten organischen Film in der Schichtenanordnung der ausleuchtbaren Speicherfolie vorliegt, um einen "Parylen"-Film, d.h. einen Film aus Polyparaxylylen.

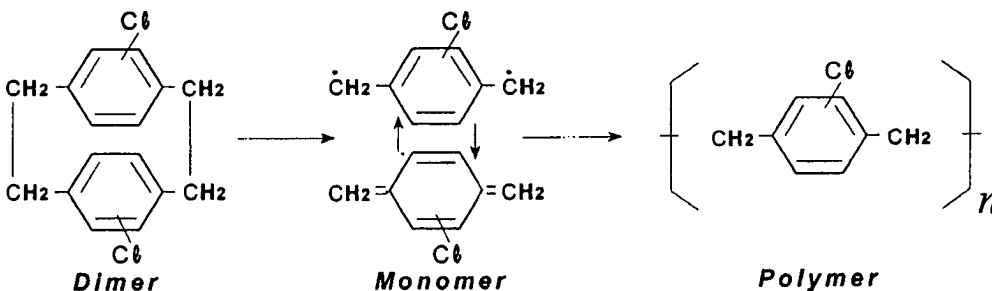
**[0044]** Bevorzugte Polymere zur Verwendung als organischer "Parylen"-Film sind Poly(p-xylylen), Poly(p-2-chlorxylylen), Poly(p-2,6-dichlorxylylen) und fluorsubstituiertes Poly(p-xylylen). Ganz besonders bevorzugte Polymere zum Einsatz in der erfindungsgemäßen Schutzschicht sind durch Vakuumaufdampfung, vorzugsweise durch chemische Vakuumaufdampfung angebrachte Poly-p-xylylenfilme. Ein Poly-p-xylylen besitzt zwischen 10 und 10.000 Struktureinheiten, wobei jede Struktureinheit eine gegebenenfalls substituierte aromatische Ringgruppe enthält. Jede eventuelle Substituentengruppe kann gleich oder verschieden sein und kann eine beliebige inerte, organische oder anorganische, in der Regel auf aromatischen Ringen substituierte Gruppe sein. Beispiele für solche Substituentengruppen sind eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aminogruppe, eine Cyangruppe, eine Carboxylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Hydroxylalkylgruppe, eine Carbalkoxygruppe und ähnliche Gruppen, sowie anorganische Ionen, wie eine Hydroxylgruppe, eine Nitrogruppe, eine Halogengruppe und andere ähnliche Gruppen, die in der Regel auf aromatischen Ringen substituiert werden können. Besonders bevorzugte substituierte Gruppen sind einfache Kohlenwasserstoffgruppen, wie die niedrigeren Alkylgruppen, wie eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine Butylgruppe, eine Hexylgruppe und eine Halogengruppe, insbesondere eine Chlorgruppe, eine Bromgruppe, eine Iodgruppe und eine Fluorgruppe, sowie eine Cyangruppe und eine Wasserstoffgruppe.

**[0045]** Als einfachstes Parylen wird also die im Handel erhältliche, von Union Carbide Co. unter dem Warenzeichen "PARYLENE" vertriebene Di-p-xylylen-Zusammensetzung bevorzugt. Als Zusammensetzungen für die feuchtigkeitsbeständige, die Speicherfolien oder Leuchtschirme abdeckende Schutzschicht bevorzugt man also das nicht-substituierte "PARYLENE N", das monochlorsubstituierte "PARYLENE C", das dichlorsubstituierte "PARYLENE D" und "PARYLENE HT" (eine vollständig fluorsubstituierte Version von PARYLENE N, die im Vergleich zu den anderen "Parylenen" eine Hitzebeständigkeit bis zu einer Temperatur von 400°C bietet, außerdem beständig gegen Ultraviolettstrahlung ist und mit einer Feuchtigkeitsbeständigkeit aufwartet, die der von "PARYLENE C" etwa gleich ist/siehe den von Guy Hall, Specialty Coating Systems, Indianapolis, geschriebenen und auf der Webseite [www.scscookson.com](http://www.scscookson.com) erhältlichen Text über "High Performance Coating for Electronics Resist Hydrocarbons and High Temperature"). Specialty Coating Systems, eine Cookson-Firma, stellt ebenfalls die Ausgabe „Technology Letters“ zur Verfügung, wie z.B. den Artikel über "Solvent Resistance of the

parylenes", in dem der Effekt zahlreicher organischer Lösungsmittel auf die Parylene N, C und D untersucht wird.

**[0046]** Ganz besonders bevorzugte Polymere zur Verwendung bei der oberbeschriebenen Herstellung der organischen Polymerfilmschicht sind Poly(p-2-chlorxylylen), d.h. PARYLENE C-Folie, Poly(p-2,6-dichlorxylylen), d.h. PARYLENE D-Folie, und "PARYLENE HT" (eine vollständig fluorsubstituierte Version von PARYLENE N).

**[0047]** Parylen ist erhältlich durch mehrere Firmen und wird in der Regel als Schutzschicht für gedruckte Leitschaltungen, Sensoren und sonstige elektronische und elektrische Geräte verwendet. Der Schutzbereich der vorliegenden Erfindung umfasst zwar nicht die spezifische Art und Weise, in der das Parylen als Deckschicht auf die Leuchtstoffschicht oder überdies als Zwischenschicht zwischen dem strahlungsdurchlässigen Substrat und der Leuchtstoffschicht angebracht wird, der Auftrag der Parylenschicht erfolgt allerdings vorzugsweise durch Gasphasenabscheidung nach chemischem Verfahren (CVD). Ein für diesen Zweck geeignetes Verfahren wird in EP-A 1 286 364 offenbart. Das Verfahren der Gasphasenabscheidung umfasst im Wesentlichen folgende Schritte:



**[0048]** Ein geeignetes Dimer, z.B. (Cyclodi(p-xylyl)) für die Abscheidung von PARYLENE N, Cyclodi(p-2-chlorxylyl) für die Abscheidung von PARYLENE C oder Cyclodi(p-2,6-dichlorxylyl) für die Abscheidung von PARYLENE D, wird erwärmt und spaltet sich in zwei Radikale auf. Diese Radikale werden auf die Leuchtstoffschicht abgeschieden, wo sie sich polymerisieren und eine polymere Schicht bilden. Die Gasphasenabscheidung nach chemischem Verfahren der Schicht aus Parylen (PARYLENE N, C oder D) wartet mit mehreren Vorteilen auf und zwar weil die Sperrschicht ohne Nadelstiche aufgetragen und überdies nicht nur auf die Hauptoberfläche der Leuchtstoffschicht, sondern ebenfalls an den Rändern abgeschieden wird und dabei eine komplette Abdichtung der Leuchtstoffschicht sichert.

**[0049]** Die Stärke der Parylenschicht(en) liegt vorzugsweise zwischen 0,05  $\mu\text{m}$  und 15  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ .

**[0050]** Als strahlungsdurchlässiges Substrat für die erfindungsgemäße ausleuchtbare Speicherfolie wird ein Substrat aus Aluminium oder ein Substrat aus amorphem Kohlenstoff (a-C) verwendet. Ein solches Substrat aus Aluminiumfilm oder einem Film aus amorphem Kohlenstoff, der vorzugsweise auf einen polymeren Träger angebracht wird, eröffnet Perspektive zur Herstellung einer bindemittelfreien ausleuchtbaren Speicherfolie auf einem Träger mit niedriger Röntgenstrahlenabsorption, sogar wenn die Speicherleuchtstoffschicht bei ziemlich hohen Temperaturen durch Vakuumbedampfung angebracht wird. Erfindungsgemäß nutzbare Filme aus amorphem Kohlenstoff (a-C) sind im Handel erhältlich durch z.B. Tokay Carbon Co, LTD, Tokyo, Japan, oder Nisshinbo Industries, Inc, Tokyo, Japan, unter den Handelsnamen "Glass-Like Carbon Film" oder "Glassy Carbon".

**[0051]** Die Stärke der Schicht aus amorphem Kohlenstoff in einer erfindungsgemäßen bindemittelfreien Speicherfolie oder einem erfindungsgemäßen bindemittelfreien Leuchtschirm kann zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 3.000  $\mu\text{m}$  variieren, wobei zum Erzielen eines Kompromisses zwischen Biegsamkeit, Stärke und Röntgenabsorption eine Stärke zwischen 500  $\mu\text{m}$  und 2.000  $\mu\text{m}$  bevorzugt wird.

**[0052]** Eine sehr hohe mechanische Festigkeit ist besonders erforderlich und erwünscht bei Radiografiesystemen, die mit einer ausleuchtbaren Speicherfolie arbeiten, die während des Auslesens der in der Folie gespeicherten Energie automatisch aus der Kassette herausgenommen, durch eine Leseinheit geführt – oft über einen kurvenreichen Förderweg – und dann zurück in die Kassette hinein geführt wird. Bei solcher Leseinheit ist es ziemlich vorteilhaft, eine Folie oder einen Schirm, auf deren bzw. dessen Schicht aus amorphem Kohlenstoff oder Aluminium eine Hilfsschicht auflaminiert ist, zu benutzen, wobei diese polymere Hilfsträgerschicht aus einer beliebigen, den Fachleuten bekannten Polymerfolie zusammengesetzt sein kann, z.B. einer Polyesterfolie, Polyvinylchlorid, Polycarbonat, syntaktischem Polystyrol usw. Bevorzugte polymere Folien sind

Polyesterfolien, wie z.B. Polyethylenterephthalatfolien, Polyethylennaphthalatfolien usw. Die Stärke der Hilfsschicht kann zwischen 1 µm und 500 µm variieren. Es kann ein ziemlich dünner, z.B. 400 µm dünner, Film aus amorphem Kohlenstoff mit einem 500 µm dicken, auflaminierten polymeren Film oder aber ein dicker, z.B. 2.000 µm dicker, Film aus amorphem Kohlenstoff mit einem dünnen, z.B. 6 µm dünnen, auflaminierten polymeren Film verwendet werden. Die relative Stärke von einerseits der Schicht aus amorphem Kohlenstoff oder Aluminium und andererseits dem polymeren Trägerfilm kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich lediglich nach der erforderlichen physikalischen Stärke des amorphen Kohlenstoffes oder Aluminiums während der Abscheidung der Leuchtstoffschicht sowie der erforderlichen Biegsamkeit während des praktischen Einsatzes des Leuchtschirms.

**[0053]** Der Einsatz eines wahlweise mit einer feuchtigkeitsbeständigen Parylenschicht überzogenen strahlungsdurchlässigen Substrats, einer darüber aufgetragenen bindemittelfreien Speicherleuchtstoffschicht (wobei für die erfindungsgemäße ausleuchtbare Speicherfolie ein bindemittelfreier nadelförmiger, aufgedampfter CsBr:Eu-Leuchtstoff bevorzugt wird), eines ersten lichtdurchlässigen organischen Films, vorzugsweise einer die Speicherleuchtstoffschicht bedeckenden feuchtigkeitsbeständigen Parylenschicht, und eines zweiten lichtdurchlässigen, anorganischen, auf den ersten lichtdurchlässigen organischen Film angebrachten Films aus einem Polymer des Silazan-Typs oder Siloxazan-Typs verleiht der Speicherfolie oder dem Leuchtschirm einen merklich verbesserten Schutz gegen Feuchtigkeit aus Umgebungsluft.

**[0054]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Strahlenbildspeicherfolie also dadurch gekennzeichnet, dass sie ein strahlungsdurchlässiges Substrat (wobei die Strahlungsdurchlässigkeit besonders erwünscht ist für mammografische Anwendungen), einen auf das Substrat aufgetragenen bindemittelfreien nadelförmigen Speicherleuchtstoff, wahlweise eine zwischen dem Substrat und der Leuchtstoffschicht eingefügte Zwischenschicht, einen ersten lichtdurchlässigen, die Speicherleuchtstoffschicht bedeckenden organischen Film (bevorzugt eine „Parylenschicht“, vorzugsweise – ohne aber darauf beschränkt zu sein – mit der gleichen Zusammensetzung wie die eventuelle Zwischenschicht) und einen lichtdurchlässigen anorganischen, auf den ersten lichtdurchlässigen organischen Film angebrachten Film aus einem Polysilazan oder Polysiloxazan enthält, wobei der Speicherfolie zugewandt eine Bildgebungsvorrichtung angeordnet ist. Eine solche obenbeschriebene Schichtenanordnung verleiht der normalerweise feuchtigkeitsempfindlichen und kratzerempfindlichen Leuchtstoffschicht in zweckmäßiger Weise eine hervorragende Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Kratzfestigkeit und sichert somit ein effizientes Aufrechterhalten der Bildqualität.

**[0055]** Ein erfindungsgemäßer Strahlenbilddetektor umfasst also eine obenbeschriebene ausleuchtbare Speicherfolie und eine der ausleuchtbaren Speicherfolie zugewandt angeordnete Bildgebungsvorrichtung. In einer erfindungsgemäßen bevorzugten Ausführungsform umfasst ein Strahlenbilddetektor eine ausleuchtbare Speicherfolie und eine der ausleuchtbaren Speicherfolie zugewandt angeordnete Bildgebungsvorrichtung. In einer erfindungsgemäßen bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Bildgebungsvorrichtung um ein ladunggekoppeltes Element (CCD).

**[0056]** Das Verfahren der Herstellung einer solchen erfindungsgemäßen Speicherfolie kennzeichnet sich ferner dadurch, dass es als Schritte die Herstellung einer bindemittelfreien nadelförmigen, auf ein strahlungsdurchlässiges Substrat aufgedampften CsBr:Eu-Leuchtstoffschicht, die Bildung eines ersten lichtdurchlässigen, die Speicherleuchtstoffschicht bedeckenden organischen Films und die Bildung eines lichtdurchlässigen anorganischen, auf den ersten lichtdurchlässigen organischen Film angebrachten Films umfasst.

**[0057]** Wahlweise wird eine Zwischenschicht angebracht, vorzugsweise mit der gleichen Zusammensetzung wie der erste lichtdurchlässige organische Film, und zwar um eine Strahlenbildspeicherfolie mit merklich verbesserter Feuchtigkeitsbeständigkeit der Leuchtstoffschicht zu erhalten. Es ist klar, dass die hierin beschriebenen Schichten in einer bevorzugten Ausführungsform die gleichen bevorzugten Schichten wie oben beschrieben sind.

**[0058]** Die vorliegende Erfindung verschafft ferner ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer ausleuchtbaren Speicherfolie mit den obenbeschriebenen spezifischen Kennzeichen:

- Bildung einer ausleuchtbaren Leuchtstoffschicht auf einem strahlungsdurchlässigen Substrat,
- Bildung eines ersten lichtdurchlässigen organischen, die Schicht aus nadelförmigem ausleuchtbarem Leuchtstoff bedeckenden Films und
- Bildung eines zweiten lichtdurchlässigen Films auf dem ersten lichtdurchlässigen organischen Film, wobei der zweite lichtdurchlässige Film ein polymerer Film ist, der Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs, Gemischen derselben und Gemischen aus Polymeren des Sila-

zan- und Siloxazan-Typs mit vereinbaren filmbildenden Polymeren enthält.

**[0059]** In einer bevorzugten Ausführungsform der obenbeschriebenen Herstellungsverfahren handelt es sich beim organischen Film um einen Polyparaxylylenfilm.

**[0060]** In einer bevorzugten Ausführungsform kennzeichnet sich das Herstellungsverfahren einer erfindungsgemäßen Strahlenbildspeicherfolie dadurch, dass es als Schritte die Bildung einer wahlweise mit einem lichtdurchlässigen organischen Film (vorzugsweise einem Parylenfilm) beschichteten Speicherleuchtstoffschicht (vorzugsweise aus durch Vakuumaufdampfung angebrachtem nadelförmigem Leuchtstoff) auf einem strahlungsdurchlässigen Substrat, die Bildung eines ersten lichtdurchlässigen organischen, die Speicherfolie bedeckenden Films (ebenfalls mit einer Parylenzusammensetzung) und die Bildung eines lichtdurchlässigen anorganischen Films auf dem ersten lichtdurchlässigen organischen Film umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite lichtdurchlässige Film ein Film aus einem Polymer des Silazan-Typs oder Siloxazan-Typs ist, wobei ferner der Speicherfolie zugewandt eine Bildgebungsvorrichtung angeordnet ist.

**[0061]** Dadurch, dass der lichtdurchlässige anorganische Film auf dem ersten lichtdurchlässigen organischen Film gebildet wird, wird in der vorliegenden Erfindung ein Strahlenbilddetektor mit einer Speicherfolie mit merklich verbesserter Feuchtigkeitsbeständigkeit hergestellt.

**[0062]** Die vorliegende Erfindung verschafft ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer ausleuchtbaren Speicherfolie:

- Bildung einer nadelförmigen ausleuchtbaren Leuchtstoffschicht auf einem strahlungsdurchlässigen Substrat,
- Bildung eines ersten lichtdurchlässigen organischen, die Schicht aus nadelförmigem ausleuchtbarem Leuchtstoff bedeckenden Films und
- Bildung eines lichtdurchlässigen anorganischen Films auf dem ersten lichtdurchlässigen organischen Film, wobei der zweite lichtdurchlässige anorganische Film ein polymerer Film ist, der ein Polymer des Silazan- und Siloxazan-Typs enthält.

**[0063]** Die vorliegende Erfindung umfasst ferner ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer bindemittelfreien nadelförmigen ausleuchtbaren Leuchtstoffschicht auf einem strahlungsdurchlässigen Substrat:

- Aufdampfung eines ausleuchtbaren Leuchtstoffes auf ein Substrat zur Bildung einer aus Leuchtstoffnadeln und Hohlräumen zwischen den Nadeln zusammengesetzten Leuchtstoffschicht,
- Auftrag einer Polymerlösung auf den aufgedampften Leuchtstoff,
- gegebenenfalls Abwischen des Überschusses an Lösung von der Leuchtstoffschicht (dieser Schritt entfällt bei Tauchbeschichtung, Aufsprühen, Stabbeschichtung und Siebbeschichtung) und
- Trocknung der Speicherfolie.

**[0064]** Die vorliegende Erfindung umfasst ferner ein Verfahren zur Herstellung einer bindemittelfreien nadelförmigen ausleuchtbaren, einen ausleuchtbaren CsX:Eu-Leuchtstoff enthaltenden Leuchtstoffschicht auf einem strahlungsdurchlässigen Substrat, wobei X ein Halogenid aus der Gruppe bestehend aus Br, Cl und einem Br/Cl-Gemisch ist, wobei das Verfahren durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnet ist:

- Anordnen mehrerer beheizbarer Behälter, die CsX und eine Europiumverbindung aus der Gruppe bestehend aus  $\text{EuX}'_2$ ,  $\text{EuX}'_3$  und  $\text{EuOX}'$  enthalten, wobei X' F, Cl, Br, I oder ein Gemisch derselben ist, und des Substrats in einer Vakuumbedampfungskammer, die auf einen Druckwert von zumindest  $10^{-1}$  mBar entleert ist,
- Abscheidung, gemäß einem Verfahren aus der Gruppe bestehend aus physikalischer Gasphasenabscheidung, chemischer Gasphasenabscheidung oder Zerstäubung, der CsX-Verbindung und der Europiumverbindung auf ein Substrat in einem solchen Verhältnis, dass sich auf dem Substrat ein mit zwischen  $10^{-3}$  und 5 mol-% Europium dotierter CsX-Leuchtstoff bildet,
- Auftrag einer Lösung einer polymeren Verbindung des Silazan-Typs oder Siloxazan-Typs auf den aufgedampften Leuchtstoff und
- Trocknung der Speicherfolie.

**[0065]** Die vorliegende Erfindung umfasst ferner im Besonderen ein Verfahren zur Herstellung einer bindemittelfreien nadelförmigen ausleuchtbaren Leuchtstoffschicht auf einem strahlungsdurchlässigen Substrat, wobei die Leuchtstoffschicht einen ausleuchtbaren CsX:Eu-Leuchtstoff enthält und das Verfahren durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnet ist:

- Anordnen eines einen CsX:Eu-Leuchtstoff enthaltenden beheizbaren Behälters, wobei X Cl, Br oder ein

Cl:Br-Gemisch ist, und des Substrats in einer Vakuumbedampfungskammer, die auf einen Druckwert von zumindest  $10^{-1}$  mBar entleert ist

- Abscheidung, gemäß einem Verfahren aus der Gruppe bestehend aus physikalischer Gasphasenabscheidung, chemischer Gasphasenabscheidung oder Zerstäubung, des CsX:Eu-Leuchtstoffes zur Bildung einer aufgedampften Leuchtstoffschicht aus nadelförmigem Leuchtstoff,
- Auftrag einer Lösung einer polymeren Verbindung des Silazan-Typs oder Siloxazan-Typs auf den aufgedampften Leuchtstoff und
- Trocknung der Speicherfolie.

**[0066]** Ferner kann die erfindungsgemäße Speicherfolie auf dem lichtdurchlässigen anorganischen Film der Speicherfolie einen zweiten lichtdurchlässigen organischen Film enthalten. Dieser zweite lichtdurchlässige organische, auf dem lichtdurchlässigen anorganischen Polysilazan- oder Polysiloxazanfilm angebrachte Film (vorzugsweise auch hier ein Parylenfilm, ohne aber darauf beschränkt zu sein) kann verhindern, dass sich der lichtdurchlässige anorganische Film ablöst, insbesondere wenn außer dem Polysilazan- oder Polysiloxazan auch anorganische Teilchen, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$  und  $\text{SiNO}$ , enthalten sind.

**[0067]** Dadurch, dass der erste lichtdurchlässige organische Film, der vorzugsweise die gleiche Zusammensetzung wie die eventuelle Zwischenschicht aufweist, nach seinem Auftrag, der in einer bevorzugten Ausführungsform, wie für Parylen, durch Aufdampfung erfolgt, das ganze Substrat bedecken kann, wird ein hervorragender Schutz der Speicherleuchtstoffschicht gegen Feuchtigkeit erzielt.

**[0068]** Die nachstehende detaillierte Beschreibung, die lediglich als Erläuterung dient und also die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt, wird die vorliegende Erfindung weiter verdeutlichen.

**[0069]** Das Anwendungsgebiet der vorliegenden Erfindung wird zwar den Fachleuten aus der vorstehenden Beschreibung sowie der nachstehenden Beschreibung ersichtlich sein, es sollte jedoch klar sein, dass spezifische Beschreibungen, unter deutlicher Angabe bevorzugter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, nur als Erläuterung dienen und also innerhalb des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung verschiedene Änderungen und Modifikationen möglich sind.

**[0070]** Eine Oberfläche eines Aluminiumsubstrats in der Speicherfolie ist vorzugsweise aus einem Speicherleuchtstoff mit einer säulenförmigen Struktur zusammengesetzt, die derartig gestaltet ist, dass sie einfallende Strahlung in sichtbares Licht umsetzt. Aus diesem Grund wird in dieser Schicht vorzugsweise Eu-dotiertes CsBr verwendet.

**[0071]** Alle Oberflächen des auf dem Aluminiumsubstrat gebildeten Speicherleuchtstoffes sowie das Substrat selbst sind mit einem ersten Polyparaxylylenfilm (d.h. einem ersten lichtdurchlässigen organischen Film) beschichtet, wobei die Oberfläche dieses ersten Polyparaxylylenfilms an der Leuchtstoffschichtseite aus Polysiloxazanfilm (lichtdurchlässigem anorganischem Film) besteht.

**[0072]** Seinerseits weist der Strahlenbilddetektor eine Struktur auf, in der eine Bildgebungsvorrichtung an der Speicherfolie auf dem Speicherleuchtstoff befestigt ist.

**[0073]** Die Herstellung der Speicherfolie umfasst folgende bevorzugte Schritte: auf einer Oberfläche des Aluminiumsubstrats (mit einer Stärke von 1,0 mm) lässt man durch Aufdampfung säulenförmige Kristalle von mit Eu dotiertem CsBr wachsen und die Speicherleuchtstoffschicht bilden. Infolge seiner hohen Feuchtigkeitsabsorption würde das die Speicherleuchtstoffschicht bildende CsBr:Eu-Gemisch durch Absorption von Luftdampf zerfließen, wenn nicht die Schicht dagegen geschützt wird. Zum Verhindern des Zersetzens der feuchtigkeitsempfindlichen Schicht wird durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) der erste Polyparaxylylenfilm angebracht. Dazu wird das Aluminiumsubstrat, auf das also schon der nadelförmige Leuchtstoff abgeschieden ist, in ein CVD-Gerät eingelegt und in einer Stärke von 10  $\mu\text{m}$  mit dem ersten Polyparaxylylenfilm beschichtet. Dabei werden also alle Oberflächen der ausleuchtbaren nadelförmigen Leuchtstoffschicht sowie das Aluminiumsubstrat (an seiner keinen säulenförmigen nadelförmigen Leuchtstoff enthaltenden Seite) mit dem ersten Polyparaxylylenfilm beschichtet. Dadurch, dass der Spitzenbereich des säulenförmigen nadelförmigen Speicherleuchtstoffes eine unebene Form aufweist, dient der erste Polyparaxylylenfilm ebenfalls als Verflachungsschicht für den Spitzenbereich der säulenförmigen nadelförmigen Speicherleuchtstoffschicht.

**[0074]** Anschließend wird der erste Polyparaxylylenfilm an der Speicherleuchtstoffseite durch Aufsprühen mit einem Polysiloxazanfilm mit einer Stärke von etwa 10  $\mu\text{m}$  beschichtet. Weil man mit dem Polysiloxazanfilm die

Kratzfestigkeit der Speicherleuchtstoffschicht zu verbessern bezweckt, wird er in einem die Speicherleuchtstoffschicht bedeckenden Bereich angebracht. Dieser Schritt ist der letzte Schritt im Herstellungsablaufschemata des Speicherleuchtstoffes.

**[0075]** Ferner wird der Strahlenbilddetektor hergestellt, indem man z.B. ein ladunggekoppeltes Element (CCD) als Bildgebungsvorrichtung an der Speicherleuchtstoffschichtseite der Speicherfolie befestigt.

**[0076]** Als Substrat in der oben erwähnten bevorzugten Ausführungsform wird zwar ein Substrat aus Aluminium verwendet, jedoch ist klar, dass alle beliebigen Substrate, die mit einer günstigen Röntgenstrahlendurchlässigkeit aufwarten, in Frage kommen. Es können also ebenfalls Substrate aus amorphem Kohlenstoff (a-C), Substrate aus Grafitkohlenstoff, Berylliumsubstrate, Substrate aus Siliciumcarbid und dergleichen verwendet werden.

**[0077]** Ferner wird zwar der Polysiloxazanfilm in der oben erwähnten Ausführungsform an der Speicherleuchtstoffseite auf die Oberfläche des ersten Polyparaxylylenfilms angebracht, zweckmäßigerweise aber wird er nicht nur auf diese Oberflächenseite der Speicherfolie, sondern ebenfalls über die ganze Oberfläche des ersten Polyparaxylylenfilms aufgetragen.

**[0078]** In den oben erwähnten Ausführungsformen umfasst das als erfindungsgemäß bevorzugte organische Filmschicht benutzte Polyparaxylylen nicht nur Polyparaxylylen, sondern ebenfalls Polymonochlorparaxylylen, Polydichlorparaxylylen, Polytetrachlorparaxylylen, Polyfluorparaxylylen, Polydimethylparaxylylen und Polydiethylparaxylylen, ohne aber darauf beschränkt zu sein.

**[0079]** In der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren beschrieben, das einen zusätzlichen Schritt zur Bildung einer dritten lichtdurchlässigen Filmschicht umfasst, wobei die dritte lichtdurchlässige Filmschicht ein die zweite lichtdurchlässige Filmschicht bedeckender polymerer Film ist. Zum Erhalten dickerer Deckschichten wird diese dritte lichtdurchlässige Filmschicht überdies in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine polymere Filmschicht sein, die Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs, Gemischen derselben und Gemischen aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs mit vereinbaren filmbildenden Polymeren enthält.

**[0080]** Da die Speicherfolie der vorliegenden Erfindung einen lichtdurchlässigen anorganischen Film auf dem ersten lichtdurchlässigen organischen, die Speicherfolie bedeckenden Film enthält, kann die Feuchtigkeitsbeständigkeit der Speicherleuchtstoffschicht durch Beschichtung dieser Schicht mit einem oder mehreren lichtdurchlässigen anorganischen Filmen in merklichem Maße verbessert werden.

**[0081]** Ferner kann bzw. können diese lichtdurchlässige(n) anorganische(n) Filmschicht(en) mit einem organischen lichtdurchlässigen Außenfilm, der zu verhindern vermag, dass sich der lichtdurchlässige anorganische Film nach häufiger Verwendung von der Folie ablöst, beschichtet werden.

**[0082]** Die vorliegende Erfindung wird in den nachstehenden Beispielen anhand bevorzugter erfindungsgemäßer Ausführungsformen beschrieben, jedoch soll bemerkt werden, dass die vorliegende Erfindung nicht auf diese Ausführungsformen beschränkt wird.

## BEISPIELE

### Herstellung der Speicherfolien

**[0083]** Es werden CsBr:Eu-Speicherfoliensichten durch thermische Aufdampfung von CsBr und EuOBr hergestellt.

**[0084]** Dazu wird CsBr mit EuOBr versetzt und das Gemisch in einen in einer Vakuumbedampfungskammer angeordneten Behälter eingefüllt. Der Leuchtstoff wird dann auf ein Aluminiumsubstrat mit einer Stärke von 1,5 mm und einem Kreisdurchmesser von 40 mm abgeschieden.

**[0085]** Der Abstand zwischen dem Behälter und dem Substrat beträgt 10 cm. Während der Aufdampfung wird das Substrat bei einer Geschwindigkeit von 12 TpM gedreht.

**[0086]** Vor Beginn der Aufdampfung wird die Kammer auf einen Druckwert von  $4 \cdot 10^{-5}$  mBar entleert. Während der Aufdampfung wird Ar als Inertgas in die Kammer eingeführt.

- [0087]** Es werden mehrere Folien hergestellt und zwar um ein geeignetes Prüfmaterial, auf das mehrere unterschiedliche Techniken zum Auftrag einer Schutzschicht angewandt werden können, zu erhalten.
- [0088]** Parylene C wird gemäß einer bei niedriger Temperatur arbeitenden Niederdruckbeschichtungstechnik auf eine Speicherfolie angebracht. Das Dimer Chlordiparaxylylen wird bei 150°C verdampft und bei 690°C zur Monomerform zerlegt. Der Monomerdampf wird zur Vakuumbedampfungskammer geleitet, wo der Dampf auf der Oberfläche der Speicherfolie polymerisiert.
- [0089]** Die Muster werden in einer Stärke von 10 µm beschichtet.
- [0090]** Es wird eine Lösung von 20 g des Polysilazans Kion VL20 von Kion Corporation, Columbus, Ohio, USA, in einem Lösungsmittelgemisch aus 30 g Toluol und 30 g Methylethylketon angesetzt. Dazu werden 10 g einer 30 gew.-%igen Lösung eines Copolymers aus Methylmethacrylat und Butylmethacrylat gegeben. Als Thermoinitiator werden 5 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexylcarbonat in die Lösung eingemischt, wodurch eine klare, farblose Lösung erhalten wird. Die Lösung wird durch Tauchbeschichtung auf die mit einer Parylenschicht versehene Speicherfolie aufgetragen und anschließend 20 h lang bei 90°C in einem Trockenofen getrocknet. Die gehärtete Polysilazanacrylat-Beschichtung mit hoher Abriebfestigkeit ist eine klare, lichtdurchlässige und farblose Schicht (Beschichtung A) mit einer Stärke von etwa 10 µm.
- [0091]** Bei einer zweiten Anwendung (Beschichtung B) werden 2 g eines Polysilazans in 10 g Toluol gelöst. Dieser Lösung werden unter starker Homogenisierung 2 g einer 20 gew.-%igen Lösung von Dimethyl-2,2-azobis(2-methylpropionat) zugetropft. Nach 30minütigem Rühren wird die Lösung durch Stabbeschichtung auf die mit einer Parylenschicht versehene Speicherfolie aufgetragen und 1 h lang bei 120°C getrocknet.
- [0092]** Die gehärtete Beschichtung vereint eine hohe Abriebfestigkeit, eine hohe Elastizität und eine hohe Lichtdurchlässigkeit.
- [0093]** Für Beschichtung C wird eine Polysilazanlösung angesetzt. Dazu werden 20 g Polysilazan in 20 g Methylethylketon gelöst. Zu dieser Lösung werden 20 g Servocure RT184 von Servo, Niederlande, und 20 g Ebecryl 1290 von UCB Radcure, Belgien, gegeben. Die Lösung wird durch 2stündiges Rühren homogenisiert. Anschließend werden 4 g Darocur 1173 von Ciba, Deutschland, zugesetzt. Der Lack wird durch Siebdruck aufgetragen und mit intensivem UVA-Licht mit einer Intensität von zumindest 200 mW/cm<sup>2</sup> gehärtet.
- [0094]** Bei einer weiteren Anwendung (Beschichtung D) wird eine Lösung von Polysiloxazan und Urethancrylaten auf die mit einer Parylenschicht versehene Speicherfolie aufgesprüht und anschließend 20 h lang unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit bei 60°C gehärtet. Es wird eine 6 µm starke, abriebfeste, klare, nicht-spröde Schicht erhalten.
- [0095]** Die aufgesprühte Polymerlösung ist ein in 400 g Methylethylketon und 300 g Methoxypropanol gelöstes Gemisch aus 7,5 g Poly(oxy-1,2-ethandihydro-(1-oxo-2-propenyloxy))-ether, 2,5 g 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol, 5 g Hexandioldiacrylat, 15 g eines hexafunktionellen Urethancrylatoligomers und 60 g Kion ML33/C33 von Kion Corporation, Columbus, USA.
- [0096]** Zum Vermeiden von Rissbildung und Unregelmäßigkeiten, die beim Auftrag dicker Beschichtungen infolge Schrumpfung während der Härtung der Beschichtungen auftreten können, empfiehlt es sich, die dickeren Beschichtungen in Form einer mehrschichtigen Anordnung aufzutragen (wobei die Polysilazanvorstufenlösungen in einer doppelten Beschichtung, dreifachen Beschichtung oder sogar noch mehr Schichten angebracht werden).
- [0097]** Die Abriebfestigkeit der Beschichtungen wird gemäß der Norm ASTM D1044 mit einem mit Calibrase CS10F-Elementen, Sandpapier P220 und einer Last von 250 g auf jedem Element ausgestatteten Teledyne Taber 5130 Abraser ausgewertet. Der Verlust von Schichtmasse wird nach 100 Zyklen gemessen.
- [0098]** Zum Auswerten der Beständigkeit gegen Luftfeuchtigkeit werden die Muster 1 Woche lang in einem Exsikkator (Trockenapparat) mit einer voreingestellten Atmosphäre von 87% relativer Feuchtigkeit bei 25°C gelagert. Die (in mg ausgedrückte) gravimetrische Wasserabsorption wird im Verhältnis zur (in cm<sup>2</sup> ausgedrückten) spezifischen Oberfläche beobachtet. Die Ergebnisse beider Prüfungen für Folien mit den oben erwähnten Zusammensetzungen sind in nachstehender Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beschichtung	Massenverlustprüfung gemäß ASTM D1044	Wasserabsorption bei 87% relativer Feuchtigkeit und 25°C
keine Beschichtung der nadelförmigen Leuchtstoffschicht	> 20 mg	komplette Zersetzung nach weniger als 12 h
Parylene C-Schicht 8 µm	10 mg	0,40 mg/cm <sup>2</sup>
Parylene C + Schicht A	3,0 mg	0,20 mg/cm <sup>2</sup>
Parylene C + Schicht B	1,5 mg	0,15 mg/cm <sup>2</sup>
Parylene C + Schicht C	0,2 mg	0,10 mg/cm <sup>2</sup>
Parylene C + Schicht D	0,5 mg	0,10 mg/cm <sup>2</sup>

**[0099]** Es hat sich also eindeutig ergeben, dass bei der Prüfung gemäß der Norm ASTM D1044 unter Verwendung eines mit Calibrase CS10F-Elementen, Sandpapier P220 und einer Last von 250 g auf jedem Element ausgestatteten Teledyne Taber 5130 Abraser nach 100 Zyklen ein Massenverlust der Oberflächenschicht der erfindungsgemäßen Folie von nicht mehr als 3 mg ermittelt wird. Die gleichzeitig gemessene Wasserabsorption beträgt nicht mehr als 0,20 mg/cm<sup>2</sup>.

**[0100]** Aus diesen Ergebnissen ergibt sich eindeutig die zweckmäßige Beständigkeit gegen Verschleiß (Kratzfestigkeit) und Feuchtigkeit der auf die erfindungsgemäße bindemittelfreie Speicherfolie aufgetragenen Schutzschichtkombination.

**[0101]** Im Vorstehenden ist also unter Beweis gestellt worden, dass Speicherfolien mit einer hervorragenden Beständigkeit gegen Feuchtigkeit an sowohl der Oberseite als den Rändern der Speicherfolie in einem Strahlendetektor hergestellt werden können.

**[0102]** Nach der detaillierten Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dürfte es den Fachleuten auf diesem Gebiet klar sein, dass hier innerhalb des in den nachstehenden Ansprüchen definierten Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung zahlreiche Modifikationen möglich sind.

### Patentansprüche

1. Eine ausleuchtbare Speicherfolie, enthaltend:

- ein strahlungsdurchlässiges Substrat,
- eine auf dem Substrat gebildete ausleuchtbare Leuchtstoffschicht,
- einen ersten lichtdurchlässigen organischen Film, der die ausleuchtbare Leuchtstoffschicht bedeckt,
- einen zweiten lichtdurchlässigen, auf dem ersten lichtdurchlässigen organischen Film gebildeten Film,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass der zweite lichtdurchlässige Film ein polymerer Film ist, der Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymeren des Silazan-Typs und Siloxazan-Typs, Gemischen derselben und Gemischen aus den Polymeren des Silazan-Typs oder Siloxazan-Typs mit vereinbaren filmbildenden Polymeren enthält.

2. Ausleuchtbare Speicherfolie nach Anspruch 1, die ferner einen lichtdurchlässigen organischen Zwischenfilm zwischen dem Substrat und der ausleuchtbaren Speicherfolie enthält.

3. Ausleuchtbare Speicherfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Film ein Polyparaxylylenfilm ist.

4. Ausleuchtbare Speicherfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Aluminiumsubstrat oder ein Substrat aus amorphem Kohlenstoff (a-C) ist.
5. Ausleuchtbare Speicherfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Speicherleuchtstoff ein bindemittelfreier, nadelförmiger, aufgedampfter CsBr:Eu-Leuchtstoff ist.
6. Ein Strahlenbilddetektor, der eine ausleuchtbare Speicherfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und eine der ausleuchtbaren Speicherfolie zugewandt angeordnete Bildgebungsvorrichtung enthält.
7. Strahlenbilddetektor nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildgebungsvorrichtung ein ladunggekoppeltes Element (CCD) ist.
8. Ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer ausleuchtbaren Speicherfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5:
  - Bildung einer ausleuchtbaren Leuchtstoffschicht auf einem strahlungsdurchlässigen Substrat,
  - Bildung eines ersten lichtdurchlässigen organischen, die Schicht aus nadelförmigem ausleuchtbarem Leuchtstoff bedeckenden Films und
  - Bildung eines zweiten lichtdurchlässigen Films auf dem ersten lichtdurchlässigen organischen Film, wobei der zweite lichtdurchlässige Film ein polymerer Film ist, der Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs, Gemischen derselben und Gemischen aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs mit vereinbaren filmbildenden Polymeren enthält, und der organische Film ein Polyparaxylylenfilm ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren einen zusätzlichen Schritt zur Bildung einer dritten lichtdurchlässigen Filmschicht umfasst, wobei die dritte lichtdurchlässige Filmschicht ein die zweite lichtdurchlässige Filmschicht bedeckender polymerer Film ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte lichtdurchlässige Filmschicht eine polymere Filmschicht ist, die Polymere aus der Gruppe bestehend aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs, Gemischen derselben und Gemischen aus Polymeren des Silazan- und Siloxazan-Typs mit vereinbaren filmbildenden Polymeren enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen