

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4985379号
(P4985379)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

F 1

G 2 1 K	4/00	(2006.01)	G 2 1 K	4/00	M
G 0 1 T	1/00	(2006.01)	G 2 1 K	4/00	N
G 0 3 B	42/02	(2006.01)	G 0 1 T	1/00	B
C 0 9 K	11/00	(2006.01)	G 0 3 B	42/02	B
C 0 9 K	11/61	(2006.01)	C 0 9 K	11/00	B

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-325640 (P2007-325640)
(22) 出願日	平成19年12月18日 (2007.12.18)
(65) 公開番号	特開2008-175815 (P2008-175815A)
(43) 公開日	平成20年7月31日 (2008.7.31)
審査請求日	平成22年3月8日 (2010.3.8)
(31) 優先権主張番号	特願2006-344064 (P2006-344064)
(32) 優先日	平成18年12月21日 (2006.12.21)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者	303000420 コニカミノルタエムジー株式会社 東京都日野市さくら町1番地
(74) 代理人	110001070 特許業務法人 S S I N P A T
(72) 発明者	前田 景子 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタエムジー株式会社内
(72) 発明者	嶋 徹男 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタエムジー株式会社内

審査官 木下 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線画像変換パネル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に気相堆積法により設けられたアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体を含有する蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、

X線光電子分光法により測定される、該アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体の表面元素組成におけるアルカリ／ハライド比率が1.0～1.5であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項 2】

前記アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体のハライドの主成分がBrまたはIであり、且つ、Fの含有率が0 ppm～10 ppmであることを特徴とする請求項1に記載の放射線画像変換パネル。 10

【請求項 3】

前記蛍光体層の主成分がCsBr：Eu（臭化セシウム：ユーロピウム賦活体）を含む輝尽性蛍光体であることを特徴とする請求項1または2に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項 4】

前記支持体が有機高分子フィルムであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は放射線画像変換パネルに関する。

【背景技術】

【0002】

従来の放射線画像変換パネルにおいては、気相体積法で設けられた蛍光体結晶の表面・側面は蒸着～封止までの工程において結晶内部と異なり、さまざまな環境におかれ。

【0003】

例えば、蒸着中には真空雰囲気下や温度変化、不活性ガスの吸脱着等があり、その後の工程では表面処理や大気中の水分の影響等がある。

【0004】

特に、蛍光体の結晶表面・側面は前記の影響で輝度劣化や柱状結晶同士の癒着等により性能劣化を起こしやすいという問題点があった。 10

【0005】

特に、性能上重要と思われる表面の状態については、これまで報告がほとんどなく、CsとCの比率を規定した報告がされている（例えば、特許文献1参照。）が、これは結晶表面汚染を少なくすることが目的であり、結晶そのものの組成の研究ではないという点で本発明とは異なる。

【特許文献1】特開2005-24272号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、輝度、鮮鋭性が高く、且つ、経時特性に優れている放射線画像変換パネルを得ることである。 20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記目的は下記の構成により達成された。

【0008】

1. 支持体上に気相堆積法により設けられたアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体を含有する蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、

該アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体の表面元素組成におけるアルカリ／ハライド比率が1.0～1.5であることを特徴とする放射線画像変換パネル。 30

【0009】

2. 前記アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体のハライドの主成分がBrまたはIであり、且つ、Fの含有率が0 ppm～10 ppmであることを特徴とする前記1に記載の放射線画像変換パネル。

【0010】

3. 前記蛍光体層の主成分がCsBr：Eu（臭化セシウム：ユーロピウム賦活体）を含む輝尽性蛍光体であることを特徴とする前記1または2に記載の放射線画像変換パネル。

【0011】

4. 前記支持体が有機高分子フィルムであることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の放射線画像変換パネル。 40

【発明の効果】

【0012】

本発明により、輝度、鮮鋭性が高く、且つ、経時特性に優れている放射線画像変換パネルを得ることができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の放射線画像変換パネルにおいては、請求項1～4のいずれか1項に規定される構成とすることにより、輝度、鮮鋭性が高く、且つ、経時特性に優れている放射線画像変換パネルを得ることができた。 50

【0014】

以下、本発明に係る各構成要素について説明する。

【0015】

本発明の放射線画像変換パネルの一態様である図1を参照しながら説明する。

【0016】

図1は、本発明の放射線画像変換パネルの一態様を示す断面図である。図1に示す通り、放射線画像変換パネル1は、支持体2上に、アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体を含有する輝尽性蛍光体層3が形成された蛍光体プレート4を有している。

【0017】

支持体2は、短形状を呈しており、支持体2は、高分子材料、ガラス、金属等で構成されており、特に、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等の有機高分子フィルム、石英、ホウ珪酸ガラス、化学的強化ガラス等の板ガラス、またはアルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シート若しくはそれら金属酸化物の被覆層を有する金属シートで構成されているものが挙げられるが、中でも、X線透過性や断裁適性の観点から好ましく用いられるのは有機高分子フィルムである。

【0018】

また、支持体2の表面2a(図1中上面)は滑面であってもよいし、マット面であってもよい。支持体2の表面2a(図1中上面)は輝尽性蛍光体層3との接着性を向上させる目的でマット面でもよく、表面2a上には輝尽性蛍光体層3との接着性を向上させる目的で下引層を設けてもよいし、また、表面2a上には支持体2を透過して輝尽性蛍光体層3に励起光が入射するのを防止する目的で光反射層(図示していない)が設けられていてもよい。

【0019】

輝尽性蛍光体層3は、少なくとも1層の層状構造を有することが好ましく、また、その層厚は50μm以上が好ましく、更に好ましくは100μm~500μmの範囲である。

【0020】

輝尽性蛍光体層3は、後述するアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体から構成された多数の柱状結晶3が互いに間隔をあけて並んだ柱状構造を有していてもよい。

【0021】

《アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体》

ここで、本発明の放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層3に含有されるアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体について説明する。

【0022】

本発明者等は上記の問題点を種々検討した結果、蛍光体の結晶表面を化学的に最適な状態にする、具体的には、蛍光体として用いられるアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体の表面元素組成におけるアルカリ/ハライド比率を1.0~1.5とすることにより、高性能な蛍光体結晶が得られることを見出した。尚、アルカリ/ハライド比率は、更に好ましくは、1.1~1.4の範囲である。

【0023】

また、更に、アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体のハライドの主成分がBrまたはIであり、且つ、Fの含有率が0ppm~10ppmであることで、本発明に記載の効果が更に好ましく得られることを見出した。

【0024】

(アルカリ/ハライド比率の測定)

アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体のアルカリ/ハライド比率の測定は、VG社製XPS装置(ESCALAB 200R)を用いて行った。

【0025】

測定条件を以下に示す。

【0026】

10

20

30

40

50

アノード：Al（モノクロ）／180W（18kV）、

Pass Energy：150eV、Take off angle：90°、

室温にて表面組成の測定を実施した。ピーク面積とイオン化断面積値から表面組成濃度（原子%）を算出した。アルカリ（原子%）／ハライド（原子%）を算出し、アルカリハライド比率とした。また、ハライドが2種類以上含有される場合は、すべてを合わせた値を使用する。

【0027】

（蛍光体中のハライドの主成分及びFの含有率の測定）

蛍光体中のハライドの主成分（ここで、主成分とは蛍光体中の全ハライド含量の50質量%以上のものを表す。）の特定、ハライド中のF含有量の定量を行った。

10

【0028】

以下に、イオンクロマトグラフの測定条件を示す。

【0029】

主成分の定量は試料約100mgを超純水で100mlに仕上げ、更に超純水で適宜希釈した後、DIONEX社製DX-500にてアニオングラジェント分析により行った。

【0030】

Fの定量は試料約250mgを超純水で25mlに仕上げた後、固相カートリッジ（DIONEX社製 On Guard - Ag）で妨害となるBrイオンを除去した。

【0031】

その後DIONEX社製DX-500にてアニオングラジェント分析を行った。

20

【0032】

イオンクロマトグラフ DIONEX社製 DX500

分離カラム DIONEX社製 IonPac AS11

ガードカラム DIONEX社製 IonPac AG11

溶離液 A：超純水

B：100mM NaOH

時間（分）	0	1	5	15	25	35
-------	---	---	---	----	----	----

A（%）	99	99	98	88	70	70
------	----	----	----	----	----	----

B（%）	1	1	2	12	30	30
------	---	---	---	----	----	----

流量 1ml/分、

30

サプレッサ ASRS-ULTRA（300mA）

モード エクスターナルモード

再生液 超純水（高純度窒素10psiで送液）

検出 電気伝導度検出

《一般式（1）で表される化合物》

本発明に係るアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体（輝尽性蛍光体ともいう）としては、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

【0033】

一般式（1）

$M^1X \cdot a M^2X'_{2} \cdot b M^3X'_{3} : e A$

40

ここで、 M^1 は、Li、Na、K、Rb及びCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属原子を表し、好ましくは、K、Rb及びCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属原子で挙げられるが、特に好ましくは、Csである。

【0034】

M^2 は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNiから選ばれる少なくとも一種の二価の金属原子であり、特に、Be、Mg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる少なくとも一種の二価の金属原子であることが好ましい。

【0035】

M^3 は、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも一種の三価

50

の金属原子であり、特に、Y、La、Ce、Sm、Eu、Gd、Lu、Al、Ga及びInから選ばれる少なくとも一種の三価の金属原子であることが好ましい。

【0036】

X、X'及びX''は、F、Cl、Br及びIから選ばれる少なくとも一種のハロゲン原子であり、特にXは、Br及びIから選ばれる少なくとも一種のハロゲン原子であることが好ましい。

【0037】

Aは、Eu、Tb、In、Ga、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属原子であり、特にEu、Cs、Sm、Tl及びNaから選ばれる少なくとも一種の金属原子であることが好ましい。 10

【0038】

a、b、eは、それぞれ $a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < e < 0.2$ の範囲の数値を示し、特にbは $0 < b < 10^{-2}$ の範囲の数値を示すことが好ましい。

【0039】

《一般式(2)で表される化合物》

上記一般式(1)で表される化合物の中でも、下記一般式(2)で表される化合物が好ましく、特に好ましくは、CsBr:Euで表される化合物である。

【0040】

一般式(2)

CsX:A

ここで、Xは、F、Cl、BrまたはIを表し、AはEu、In、GaまたはCeを表す。特にEuを賦活剤とするとX線変換効率が向上することができ好ましい。

【0041】

《アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体の製造》

上記の一般式(1)または一般式(2)で表される、アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体は、例えば下記(a)~(d)の蛍光体原料を用いて以下に述べる製造方法により製造される。

【0042】

(a) LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr及びCsIから選ばれる少なくとも1種もしくは2種以上の化合物。 30

【0043】

(b) BeF₂、BeCl₂、BeBr₂、Bei₂、MgF₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、CaF₂、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、SrF₂、SrCl₂、SrBr₂、SrI₂、BaF₂、BaCl₂、BaBr₂、BaI₂、ZnF₂、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、CdF₂、CdCl₂、CdBr₂、CdI₂、CuF₂、CuCl₂、CuBr₂、CuI₂、NiF₂、NiCl₂、NiBr₂及びNiI₂から選ばれる少なくとも1種もしくは2種以上の化合物。

【0044】

(c) ScF₃、ScCl₃、ScBr₃、ScI₃、YF₃、YCl₃、YBr₃、YI₃、LaF₃、LaCl₃、LaBr₃、LaI₃、CeF₃、CeCl₃、CeBr₃、CeI₃、PrF₃、PrCl₃、PrBr₃、PrI₃、NdF₃、NdCl₃、NdBr₃、NdI₃、PmF₃、PmCl₃、PmBr₃、PmI₃、SmF₃、SmCl₃、SmBr₃、SmI₃、EuF₃、EuCl₃、EuBr₃、EuI₃、GdF₃、GdCl₃、GdB₃、GdI₃、TbF₃、TbCl₃、TbBr₃、TbI₃、DyF₃、DyCl₃、DyBr₃、DyI₃、HoF₃、HoCl₃、HoBr₃、HoI₃、ErF₃、ErCl₃、ErBr₃、ErI₃、TmF₃、TmCl₃、TmBr₃、TmI₃、YbF₃、YbCl₃、YbBr₃、YbI₃、LuF₃、LuCl₃、LuBr₃、LuI₃、AlF₃、AlCl₃、AlBr₃、AlI₃、GaF₃、GaCl₃、GaBr₃、GaI₃、InF₃、InCl₃、InBr₃及びInI₃ 50

から選ばれる少なくとも 1 種もしくは 2 種以上の化合物。

【0045】

(d) Eu、 Tb、 In、 Ga、 Cs、 Ce、 Tm、 Dy、 Pr、 Ho、 Nd、 Yb、 Er、 Gd、 Lu、 Sm、 Y、 Tl、 Na、 Ag、 Cu 及び Mg から選ばれる少なくとも 1 種もしくは 2 種以上の金属原子。

【0046】

上記(a)～(d)の蛍光体原料を一般式(1)の a、 b、 e の範囲を満たすように秤量し、純水にて混合する。この際、乳鉢、ポールミル、ミキサーミル等を用いて充分に混合してもよい。

【0047】

次に、得られた混合液の pH 値 C を $0 < C < 7$ に調整するように所定の酸を加えた後、水分を蒸発気化させる。

【0048】

次に、得られた原料混合物を石英ルツボあるいはアルミナルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉内で焼成を行う。焼成温度は 500 ~ 1000 が好ましく、焼成時間は原料混合物の充填量、焼成温度等によって異なるが、0.5 時間 ~ 6 時間が好ましい。

【0049】

焼成雰囲気としては少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱還元性雰囲気、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気あるいは少量の酸素ガスを含む弱酸化性雰囲気が好ましい。

【0050】

尚、前記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉碎し、しかる後、焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、前記と同じ焼成条件で再焼成を行なえば輝尽性蛍光体の発光輝度を更に高めることができ、また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の輝尽性蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気、中性雰囲気あるいは弱酸化性雰囲気のままで冷却してもよい。

【0051】

また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷却部へ移動させて、弱還元性雰囲気、中性雰囲気あるいは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた輝尽性蛍光体の輝尽による発光輝度をより一層高めることができる。

【0052】

上記のアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体を用いて、図 1 の輝尽性蛍光体層 3 が形成され、輝尽性蛍光体層 3 及び支持体 2 により蛍光体プレート 4 が構成される。

【0053】

アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体の表面元素組成におけるアルカリ / ハライド比率を本発明の範囲に調整するには、蛍光体蒸着のプロセス条件を最適化してもよいが、蒸着後に後処理を施すことにより調整することができる。

【0054】

ハロゲンガスを導入し直接置換する方法でもよく、ハロゲン放出剤を加熱などによりハロゲンを放出させ、置換する方法でもよい。

【0055】

ハロゲンガスは、HCl、HBr、HI などであり、これらは腐食性が強いため特殊容器が必要である。ハロゲン放出剤としては、加熱などによりハロゲンを放出する物質全般を使用することが出来る。

【0056】

たとえば、炭化水素化合物において水素原子の少なくとも 1 つが Cl, Br, I 等のハロゲンに属する原子で置換された化合物である。前記ハロゲン放出剤は構造的には各元素同士の結合が飽和結合だけで構成された化合物であってもよいし、不飽和結合を含む化合物であってもよいし、環状の化合物であってもよいし、鎖状の化合物であってもよいし、

10

20

30

40

50

化合物中の原子または分子が水酸基、エーテル基、カルボニル基、カルボキシ基で置換された化合物であってもよい。

【0057】

《輝尽性蛍光体層の形成方法》

支持体上に、アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体を含有する輝尽性蛍光体層を設ける手段としては気相堆積法が用いられる。

【0058】

《気相堆積法》

本発明の放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の形成に用いられる気相堆積法について説明する。

10

【0059】

本発明に係るアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体を支持体に気相堆積させる方法としては(真空)蒸着法、スパッタ法及びCVD法等がある。

【0060】

(蒸着法)

蒸着法は基板を蒸着装置内に設置したのち、装置内を排気して 1.333×10^{-4} Pa程度の真空とし、次いで、輝尽性蛍光体の少なくとも1つを抵抗加熱法、エレクトロニーム法等の方法で加熱蒸発させて支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚みに堆積させる。

【0061】

この方法により、バインダを含有しない輝尽性蛍光体層が形成され、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

20

【0062】

また、前記蒸着工程にて複数の抵抗加熱器或いはエレクトロニームを用いて蒸着を行うことも可能である。

【0063】

本発明に用いられる蒸着法においては、輝尽性蛍光体蒸発源を複数の抵抗加熱器或いはエレクトロニームを用いて蒸着し、支持体(基板ともいう)上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【0064】

更に蒸着法においては、蒸着時に必要に応じて基板を冷却或いは加熱してもよい。また、蒸着終了後、輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

30

【0065】

(スパッタ法)

スパッタ法は上記蒸着法と同様に支持体(基板ともいう)をスパッタ装置内に設置した後、装置内を一旦排気して 1.333×10^{-4} Pa程度の真空度とし、次いでスパッタ用のガスとしてAr、Ne等の不活性ガスを装置内に導入して 1.333×10^{-1} Pa程度のガス圧とする。

【0066】

次に、アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより支持体(基板)表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さ堆積させる。このスパッタリング工程では蒸着法と同様に複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能であるし、それぞれを用いて同時または順次、ターゲットをスパッタリングして輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

40

【0067】

また、スパッタリング法では、複数の輝尽性蛍光体蒸発源をターゲットとして用い、これを同時或いは順次スパッタリングして、支持体(基板)上で目的とする輝尽性蛍光体層を形成する事も可能であるし、必要に応じてO₂、H₂等のガスを導入して反応性スパッタを行ってもよい。更に、スパッタリング法においては、スパッタ時必要に応じて基板を冷却或いは加熱してもよい。また、スパッタリング終了後に輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

50

【0068】

(CVD法)

CVD法は目的とするアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体（輝尽性蛍光体ともいう）またはアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体（輝尽性蛍光体）を蒸発源として含有する有機金属化合物を熱、高周波電力等のエネルギーで分解することにより、支持体（基板）上に接着剤を含有しない輝尽性蛍光体層を得るものであり、いずれも輝尽性蛍光体層を支持体の法線方向に対して特定の傾きをもって独立した細長い柱状結晶に気相成長させることができる。

【0069】

上記により形成される輝尽性蛍光体層の層厚は目的とする放射線画像変換パネルの放射線に対する感度、輝尽性蛍光体の種類等によって異なるが、その層厚は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、更に好ましくは $100\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。 10

【0070】

《蒸着装置》

上記の蒸着法を適用するに当り、本発明では、図3に示すような蒸着装置を好適に用いることができる。

【0071】

図2に示すように、蒸着装置30は真空容器41と真空容器41内に設けられてアルカリ金属ハロゲン系蛍光体を加熱して蒸発または昇華させ、支持体2に蒸着させる蒸発源42と支持体2を保持する支持体ホルダ43と、支持体ホルダ43を蒸発源42に対して回転させる支持体回転機構14aと真空容器41内の排気および大気の導入を行う真空ポンプ15等を備えている。 20

【0072】

蒸着装置30においては、支持体回転機構14aにより支持体ホルダ43を回転させながら支持体2上に蒸発源42からの蒸気を蒸着させて輝尽性蛍光体層3を形成することができる。

【0073】

蒸発源42は、アルカリ金属ハロゲン系蛍光体を収容して抵抗加熱法で加熱するため、ヒータを巻いたアルミナ製のルツボから構成しても良いし、ポートや、高融点金属からなるヒータから構成しても良い。 30

【0074】

またアルカリ金属ハロゲン系蛍光体を加熱する方法は、抵抗加熱法以外にも電子ビームによる加熱や高周波誘導による加熱等の方法でもよいが、本発明では比較的簡単な構成で取り扱いが容易、安価、かつ非常に多くの物質に適用可能である点から抵抗加熱法が好ましい。

【0075】

また、蒸発源42は分子源エピタキシャル法による分子線源でも良い。

【0076】

真空度の調節にはAr、Heなどの不活性気体を用いることが好ましい（図示略）。

【0077】

更に、支持体2と蒸発源42の間に、蒸発源42から支持体2に至る空間を遮断するシャッタ（図示略）を設けても良い。 40

【0078】

シャッタを設けることによりアルカリ金属ハロゲン系蛍光体の表面に付着した目的物以外の物質が蒸発初期の段階で蒸発し、支持体2に付着するのを防ぐことができる。

【0079】

支持体ホルダ43には、支持体2を加熱する加熱ヒータ（図示略）を備えることが好ましい。支持体2を加熱することによって、支持体2の表面の吸着物を離脱・除去し、支持体2の表面とアルカリ金属ハロゲン系蛍光体との間に不純物層の発生を防いだり、密着性の強化や輝尽性蛍光体層の膜質調整を行うことができる。 50

【0080】

支持体回転機構14aは、例えば、支持体ホルダ43を支持するとともに支持体ホルダ43を回転させる支持体回転軸44と、真空容器41外に配置されて支持体回転機構14aの駆動源となるモータ(図示略)等から構成されている。

【0081】

《蒸着装置を用いての輝尽性蛍光体層形成》

このように構成された蒸着装置30を使用して、輝尽性蛍光体層を設ける一例を説明する。例えば、以下の手順により支持体2に輝尽性蛍光体層3を形成することが出来る。

【0082】

まず、支持体ホルダ43に支持体2を取り付ける。

10

【0083】

次いで、真空容器41内を真空排気し、所望の真空度に調整する。その後、支持体回転機構14aにより支持体ホルダ43を蒸発源30に対して回転させ、蒸着可能な真空度に真空容器41が達した後、加熱された蒸発源42から輝尽性蛍光体を蒸発させて、支持体2表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成長させる。

【0084】

この場合において、支持体2と蒸発源42との間隔は、100mm～1500mmに設置するのが好ましい。

【0085】

なお、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層3を形成することも可能である。さらに、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいは電子ビームを用いて共蒸着し、支持体2上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層3を形成することも可能である。

20

【0086】

また、蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて、被蒸着体(支持体2、保護層または中間層など)を冷却あるいは加熱しても良い。

【0087】

さらに、蒸着終了後、輝尽性蛍光体層3を加熱処理しても良い。また蒸着法においては必要に応じてO₂、H₂等のガスを導入して蒸着する反応性蒸着を行っても良い。

【0088】

30

上記気相堆積法による輝尽性蛍光体層3の形成にあたり、輝尽性蛍光体層3が形成される支持体の温度は、室温(r.tともいい、大体24 前後である)～300 に設定することが好ましく、さらに好ましくは50 ～200 である。

【0089】

好ましい真空度Pとしては、 1.0×10^{-3} Pa < P < 5.0×10^{-1} Pa、より好ましくは 3.0×10^{-3} Pa < P < 3.0×10^{-1} Paである。

【0090】

以上のように、アルカリ金属ハロゲン系蛍光体を含有する輝尽性蛍光体層3が形成され、輝尽性蛍光体層3及び支持体2は蛍光体プレート4を構成することができる。

【0091】

40

《保護層》

本発明の放射線画像変換パネルに用いられる保護層について図1を用いて説明する。

【0092】

図1においては、放射線画像変換パネル1の蛍光体プレート4を保護する目的で保護層が設けられている。

【0093】

保護層としては、2枚の防湿性の保護フィルムを有しており、蛍光体プレート4は、図1に示すように輝尽性蛍光体層3の上側に配置された第1の防湿性保護フィルム10と、支持体2の下側に配置された第2の防湿性保護フィルム20との間に介在されるようになっている。

50

【0094】

第1の防湿性保護フィルム10は、蛍光体プレート4の輝尽性蛍光体層3と実質的に接着していない状態でその周縁部が蛍光体プレート4の周縁部より外側に延出している。

【0095】

「第1の防湿性保護フィルム10が輝尽性蛍光体層3と実質的に接着していない状態」とは、第1の防湿性保護フィルム10と輝尽性蛍光体層3とが光学的に一体化していない状態をいい、具体的には、第1の防湿性保護フィルム10と輝尽性蛍光体層3との接触面積が輝尽性蛍光体層3の表面（第1の防湿性保護フィルム10に対向する面）の面積の10%以下である状態をいう。

【0096】

他方、第2の防湿性保護フィルム20も、その周縁部が蛍光体プレート4の周縁部より外側に延出している。

【0097】

放射線画像変換パネル1では、第1、第2の防湿性保護フィルム10、20の各周縁部同士が全周にわたって融着されており、第1、第2の防湿性保護フィルム10、20で蛍光体プレート4を完全に封止した構成を有している。

【0098】

第1、第2の各防湿性保護フィルム10、20は、蛍光体プレート4を封止することにより、蛍光体プレート4への水分の浸入を確実に防止して当該蛍光体プレート4を保護する。

【0099】

本発明に用いられる防湿性保護フィルムは、蛍光体プレートの水分の侵入を確実に防止する観点から、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml / (m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa})$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ 25 ± 0.5 ）、相対湿度（ 90 ± 2 ）%RHが、 $1 \times 10^{-3} \text{ g / (m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

【0100】

図1中上部の拡大図に示す通り、第1の防湿性保護フィルム10は、第1の層11、第2の層12、第3の層13の3層を積層した積層構造を有している。

【0101】

第1の層11は、空気層14を介して蛍光体プレート4の輝尽性蛍光体層3と対向する層であり、熱融着性を有する樹脂で構成されている。「熱融着性を有する樹脂」としては、エチレン酢酸ビニルコポリマー（EVA），キャスティングポリプロピレン（CPP），ポリエチレン（PE）等が挙げられる。

【0102】

第2の層12はアルミナ、シリカ等の金属酸化物で構成された層であり、従来公知の蒸着法により第3の層13下に蒸着されている。第2の層12は、第1の防湿性保護フィルム10の防湿性能を強化するものとして用いることができる。

【0103】

第3の層13は第2の層12上に積層されており、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の樹脂で構成されている。

【0104】

このように、金属酸化物で構成された第2の層12を有する第1の防湿性保護フィルム10は、加工性や透明性に優れており、防湿性及び酸素透過性の性質の面で温度や湿度の影響を受けにくい。そのため、当該第1の防湿性保護フィルム10は、環境によらずに安定した画像品質が要求される輝尽性蛍光体利用型の医療用放射線画像変換パネル1に好適である。

【0105】

なお、第3の層13上には、第1の層11と同様の層、第2の層12と同様の層、第3の層13と同様の層または第1の層11、第3の層13とは異なる樹脂で構成された層が

10

20

30

40

50

1層または2層以上積層されてもよい。

【0106】

特に、第3の層13上に、アルミナ、シリカ等の金属酸化物で構成された第2の層12と同様の層を積層すると、第1の防湿性保護フィルム11は、その第2の層12に相当する層の積層数に応じた最適な防湿性を発揮するようになっている。

【0107】

第2の層12またはこれと同様の層の積層方法としては、周知の方法であればどのような方法でも適用可能であるが、ドライラミネート方式に従う方法を適用するのが作業性の面で好ましい。

【0108】

図1中下部の拡大図に示す通り、第2の防湿性保護フィルム20は、第1の層21、第2の層22、第3の層23の3層を積層した積層構造を有している。

【0109】

第1の層21は空気層24を介して蛍光体プレート4の支持体2と対向している。第1の層21は第1の防湿性保護フィルム10の第1の層11と同様の樹脂で構成され、その周縁部において上記第1の防湿性保護フィルム10の第1の層11と融着している。

【0110】

第2の層22は第1の層21下にラミネートされた層であり、アルミニウムで構成されている。第2の層22は、第2の防湿性保護フィルム20における防湿性能を向上させるものとして用いることができる。

【0111】

第3の層23は第2の層22下に積層されており、P E T等の樹脂で構成されている。

【0112】

なお、第3の層23下には、第1の層21と同様の層、第2の層22と同様の層、第3の層23と同様の層またはは第1の層11、第3の層13とは異なる樹脂で構成された層が1層または2層以上積層されてもよい。

【実施例】

【0113】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0114】

実施例1

《放射線画像変換パネル1の作製》

200 μm厚のポリイミドからなる支持体の片面にアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体として(CsBr : 0.0005Eu)を、蒸着させ輝尽性蛍光体層を形成した。

【0115】

まず、アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体(CsBr : 0.0005Eu)を蒸着材料として間接加熱ルツボに充填し、また回転する支持体フォルダに支持体を設置し、支持体と蒸発源との間隔を500mmに調節した。

【0116】

蒸着装置内を一旦排気し、Arガスを導入して 5.0×10^{-3} Paに真空度を調節した後、10rpmの速度で支持体を回転しながら支持体の温度を100℃に保持した。

【0117】

次いで、間接加熱ルツボを加熱してアルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体を蒸着し、蛍光体層の膜厚が120 μmになったところで蒸着を終了させた。

【0118】

その後直ちに、アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体(CsBr : 0.0005Eu)を有する支持体を周知の恒温槽中に設置して、大気圧条件下(1013hPa)で140℃、2時間加熱した。

【0119】

処理後得られた蛍光体層にただちに第1の防湿性保護フィルムのCPP(キャスティン

10

20

30

40

50

グポリプロピレン)層を対向させ、且つ、該蛍光体層を有する支持体のもう一方の面に第2の防湿性保護フィルムのCPP(キャスティングポリプロピレン)層を対向させ、その状態で第1、第2の防湿性保護フィルムを互いに重ね合わせた。

【0120】

その後第1、第2の防湿性保護フィルムで囲まれた空間を減圧しながら第1、第2の防湿性保護フィルムの周縁部をインパルスシーラーで融着し、第1、第2の防湿性保護フィルム中に、アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体(CsBr:0.0005Eu)を有する支持体(これを蛍光体プレートともいう)を封止し放射線画像変換パネル1を作製した。

【0121】

《放射線画像変換パネル2の作製》

10

放射線画像変換パネル1の作製において、支持体の温度を70℃に保持すること以外は同様にして放射線画像変換パネル2を作製した。

【0122】

《放射線画像変換パネル3の作製》

放射線画像変換パネル1の作製において、支持体(基板ともいう)、蛍光体蒸着後のガス雰囲気を表1のように、窒素ガス加圧条件下(1.5気圧:約1500hPa)に設定した以外は同様にして放射線画像変換パネル3を作製した。

【0123】

《放射線画像変換パネル4の作製》

20

放射線画像変換パネル1の作製において、支持体(基板ともいう)、蛍光体蒸着後のガス雰囲気を表1のように、塩素ガス雰囲気(140℃、2時間)に変更する以外は同様にして放射線画像変換パネル4を作製した。

【0124】

《放射線画像変換パネル5の作製》

放射線画像変換パネル1の作製において、支持体(基板ともいう)、蛍光体蒸着後のガス雰囲気を表1のように、沃素ガス雰囲気(140℃、2時間)に変更する以外は同様にして放射線画像変換パネル5を作製した。

【0125】

《放射線画像変換パネル6の作製》

30

放射線画像変換パネル1の作製において、支持体(基板ともいう)、蛍光体蒸着後のガス雰囲気を表1のように、臭素ガス雰囲気(140℃、2時間)に変更する以外は同様にして放射線画像変換パネル6を作製した。

【0126】

《放射線画像変換パネル7の作製》

放射線画像変換パネル1の作製において、支持体(基板ともいう)、蒸着時に間接加熱ルツボの代わりにタンタル製ポートを用い、且つ、蛍光体蒸着後のガス雰囲気を表1のように、大気加熱(1013hPa、140℃、2時間)に設定した以外は同様にして放射線画像変換パネル7を作製した。

【0127】

《放射線画像変換パネル8の作製》

40

放射線画像変換パネル1の作製において、支持体(基板ともいう)、蛍光体蒸着後のガス雰囲気を表1のように、臭素放出剤を用い、該臭素放出剤としてピリジニムプロミドペルブロミドを用いて、140℃、2時間経時させるように変更した以外は同様にして作製した。

【0128】

得られた放射線画像変換パネル1～8の各々について、下記のように、アルカリハライド比率、発光輝度、鮮鋭性の評価を行った。また、発光輝度、鮮鋭性については、作製直後と、作製した各々のパネルを23℃、80%RHの調湿条件下で6時間経時後のパネルを評価した。

【0129】

50

《アルカリハライド比率》

蛍光体試料の表面を XPS (X線光電子分光法)により測定し表面組成を得た。そのなかのアルカリ組成をハライド組成で除しアルカリハライド比率とした。

【0130】

アルカリハライド比率の測定には、ESCALab 200R (VG社製)を用いた。尚、Cs、Brとも3d5ピークを使って組成を算出した。

【0131】

《発光輝度》

発光輝度については、以下に示す方法に従って評価した。

【0132】

各試料に対して管電圧 80 kV の X 線を各試料の裏面（輝尽性蛍光体が形成されていない面）から照射した。その後半導体レーザーを各試料の表面（輝尽性蛍光体が形成された面）上で走査して当該輝尽性蛍光体層を励起させ、当該輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光の光量（光強度）を試料ごとに受光器（分光感度 S - 5 の光電子像増倍管）で測定してその測定値を「輝度（発光輝度）」とした。測定結果を表 1 に示す。

【0133】

尚、表 1 において、輝度（発光輝度）を示す値は、放射線画像変換パネル 1 の輝度を 100 としたときの相対値で示した。

【0134】

《鮮鋭性》

鮮鋭性については、以下に示す方法に従って評価した。

【0135】

各試料に対して鉛製の MTF チャートを通して管電圧 80 KV の X 線を各試料の裏面（輝尽性蛍光体が形成されていない面）から照射した。その後半導体レーザーを各試料の表面（輝尽性蛍光体が形成された面）上で走査して当該輝尽性蛍光体層を励起させ、当該輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光の光量（光強度）を試料ごとに受光器（分光感度 S - 5 の光電子像増倍管）で受光して電気信号に変換し、その電気信号をアナログ / デジタル変換してハードディスクに記録した。

【0136】

ハードディスク上の記録をコンピューターで分析して当該ハードディスクに記録させた X 線像の偏重伝達関数 (MTF (Modulation Transfer Function)) を算出した。結果を表 1 に示す。

【0137】

尚、表 1 において、鮮鋭性 (MTF) の評価は、放射線画像変換パネル 1 の鮮鋭性を 100 としたときの相対値である。

【0138】

《経時特性（発光輝度、鮮鋭性）》

経時特性については、以下に示す方法に従って経時特性を評価した。

【0139】

上記の発光輝度、鮮鋭性の評価を終えた各パネル試料を 40 、 90 % RH の恒温槽に 7 日間保管したのち、上記と同様にして、発光輝度（経時後）、鮮鋭性（経時後）を評価した。得られた測定結果を表 1 に示す。

【0140】

10

20

30

40

【表1】

試料	支持体	蛍光体処理	(A)		(B)		(A)/(B)比		即性能		経時後(※)		備考
			輝度	鮮銳性	輝度	鮮銳性	輝度	鮮銳性	輝度	鮮銳性	輝度	鮮銳性	
1	P I	大気加熱	59	40	1.5	100	100	100	100	100	100	100	本発明
2	P I	大気加熱	59	40	1.5	100	100	100	100	100	100	100	本発明
3	P I	窒素加圧加熱	57	43	1.3	120	103	115	115	105	105	105	本発明
4	P I	塩素ガス	50	50	1.0	138	105	130	125	125	125	125	本発明
5	P I	沃素ガス	55	45	1.2	140	105	135	135	128	128	128	本発明
6	P I	臭素ガス	53	47	1.1	146	106	136	136	119	119	119	本発明
7	A L	大気加熱	67	33	2.0	95	90	60	85	比較	比較	比較	
8	A L	臭素放出剤	48	52	0.9	80	106	45	95	比較	比比較	比比較	

P I : ポリイミド A L : アルミニウム

(A) : アルカリ (B) : ハライド (A)/(B) : アルカリハライド比率

経時後(※) : 23°C、80%RH条件下で6時間経時後の性能

【0141】

表1から、比較に比べて、本発明の放射線画像変換パネル1~6、いずれも、輝度、鮮銳性、経時特性についても良好な結果を示すことが判る。

【図面の簡単な説明】

【0142】

【図1】本発明の放射線画像変換パネルの一態様を示す断面図である。

【図2】本発明に用いられる蒸着装置の一例の概略構成を示す断面図である。

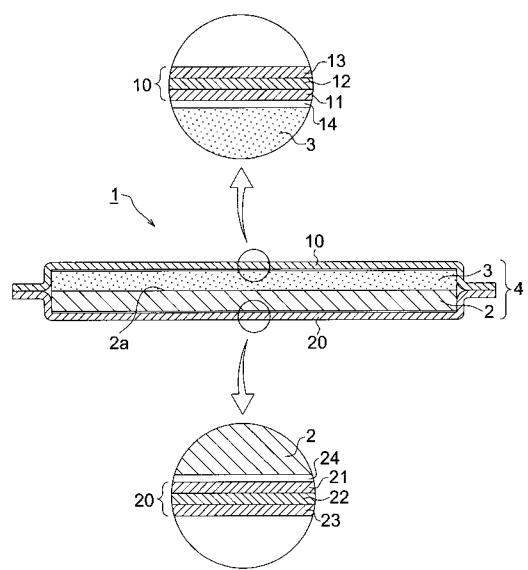
【符号の説明】

【0143】

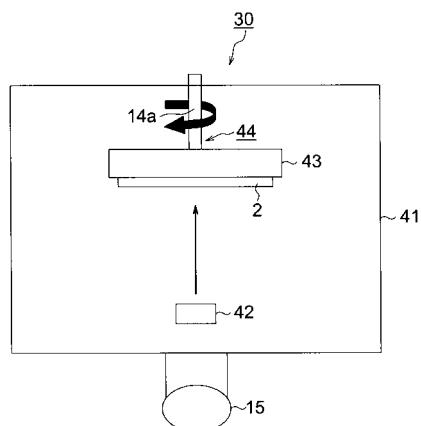
- 1 放射線画像変換パネル
- 2 支持体
- 3 輝度性蛍光体層
- 4 輝度性蛍光体プレート
- 10、20 防湿性保護フィルム
- 41 真空容器

- 4 2 蒸発源
 4 3 支持体ホルダ
 4 4 支持体回転軸
 1 4 a 支持体回転機構
 1 5 真空ポンプ
 3 0 蒸着装置

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 11/61 C P F

(56)参考文献 特開2004-002530 (JP, A)

特開2006-249479 (JP, A)

特開2006-105596 (JP, A)

特開2006-064382 (JP, A)

特開2004-018839 (JP, A)

特開2005-246193 (JP, A)

特開2005-331494 (JP, A)

特開2002-098800 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 21K 4 / 00, G 01T 1 / 00 - 7 / 12