

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3842206号
(P3842206)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.

F I

G 2 1 K 4/00 (2006.01)
 C 0 9 K 11/00 (2006.01)
 C 0 9 K 11/08 (2006.01)
 C 0 9 K 11/61 (2006.01)
 G 0 1 T 1/00 (2006.01)

G 2 1 K 4/00 N
 G 2 1 K 4/00 M
 C 0 9 K 11/00 B
 C 0 9 K 11/08 A
 C 0 9 K 11/61 C P F

請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-335956 (P2002-335956)
 (22) 出願日 平成14年11月20日(2002.11.20)
 (65) 公開番号 特開2003-232900 (P2003-232900A)
 (43) 公開日 平成15年8月22日(2003.8.22)
 審査請求日 平成17年9月26日(2005.9.26)
 (31) 優先権主張番号 01000696.3
 (32) 優先日 平成13年12月3日(2001.12.3)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591023136
 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベン
 ノートチャップ
 AGFA-GEVAERT NAAML
 O ZE VENNOOTSCHAP
 ベルギー国モートゼール、セプテストラ
 ト 27
 (74) 代理人 100103816
 弁理士 風早 信昭
 (74) 代理人 100120927
 弁理士 浅野 典子
 (72) 発明者 ポール・ルブラン
 ベルギー国モートゼール、セプテストラ
 ト 27 アグファ・ゲヴェルト・ナーム
 ロゼ・ベンノートチャップ内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色された中間層を有する結合剤のない燐光体スクリーン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体上に蒸着されたアルカリ金属ハロゲン化物燐光体層を含む結合剤のない刺激性燐光体スクリーンであって、前記基体がアルミニウム、銅、黄銅及び銅からなる群から選択された合金又は金属又はポリマーフィルムである刺激性燐光体スクリーンにおいて、少なくとも一種の無機顔料を含有するセラミック層が前記基体と前記燐光体層の間に存在すること、前記無機顔料が、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の数平均粒子サイズであってセラミック層から $0.5 \sim 80 \mu\text{m}$ の平均範囲で突出するために調整された数平均粒子サイズを有すること、セラミック層の厚さが $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であること、及び前記スクリーンが前記無機顔料の粒子を m^2 あたり $10^6 \sim 10^{11}$ 個の平均量で基体上に含むことを特徴とする結合剤のない刺激性燐光体スクリーン。

【請求項 2】

前記スクリーンが前記無機顔料の粒子を m^2 あたり $10^7 \sim 10^9$ 個の平均量で基体上に含む請求項 1 に記載の結合剤のない刺激性燐光体スクリーン。

【請求項 3】

前記少なくとも一種の無機顔料が Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及び ZnO からなる群から選択された白色顔料である請求項 1 又は 2 に記載の結合剤のない刺激性燐光体スクリーン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

発明の分野

本発明は蒸着された燐光体層を有する結合剤のない貯蔵燐光体スクリーンに関する。

【 0 0 0 2 】

発明の背景

貯蔵燐光体の良く知られた用途はX線像の生成である。U S - A 3 8 5 9 5 2 7ではパネル中に含まれる光刺激性燐光体でX線像を生成するための方法が開示される。パネルはパターンに従って変調されたX線ビームを入射するために露光され、その結果として燐光体はX線放射線パターンに含まれるエネルギーを一時的に貯蔵する。露光後ある間隔で、可視又は赤外光のビームはパネルを走査し、貯蔵されたエネルギーの光としての放出を刺激する。その光は検出されて逐次電気信号に変換され、その信号は処理されて可視像を生成する。この目的のため、燐光体は入射X線エネルギーをできるだけ多く貯蔵すべきであり、走査ビームによって刺激されるまで貯蔵されたエネルギーをできるだけ少なく放出すべきである。これは“デジタル放射線写真”又は“コンピュータ放射線写真”と称される。

10

【 0 0 0 3 】

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

【 0 0 0 4 】

20

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

【 0 0 0 5 】

貯蔵スクリーン又はパネルにおけるアルカリ金属ハロゲン化物燐光体の使用は貯蔵燐光体放射線の分野で良く知られており、これらの燐光体の高い結晶対称性は構造化されたスクリーン及び結合剤のないスクリーンを与えることができる。

30

【 0 0 0 6 】

アルカリハロゲン化物燐光体を有する結合剤のないスクリーンが製造されるとき、燐光体結晶を幾つかの種類のパイル、針、タイルなどのように蒸着させることが有益である。U S - A 4 7 6 9 5 4 9では結合剤のない燐光体スクリーンの像品質は燐光体層が細い柱で形成されたブロック構造を有するときに改良されることが開示されている。

【 0 0 0 7 】

U S - A 5 0 5 5 6 8 1ではパイル状構造でアルカリハロゲン化物燐光体を含む貯蔵燐光体スクリーンが開示されている。かかるスクリーンの像品質はなお向上される必要があり、J P - A 0 6 / 2 3 0 1 9 8では柱状燐光体を有するスクリーンの表面が粗いこと及びその表面のレベリングがシャープネスを向上しうることが開示されている。U S - A 5 8 7 4 7 4 4では針状又は柱状燐光体を有する貯蔵燐光体スクリーンを製造するために使用される燐光体の反射率に注目している。

40

【 0 0 0 8 】

E P - A 1 1 1 3 4 5 8ではアルカリ金属貯蔵燐光体を含む結合剤のない貯蔵燐光体スクリーンにおいて、前記スクリーンが強度 I_{100} を有する(100)拡散線及び強度 I_{110} を有する(110)拡散線を有しかつ $I_{100}/I_{110} = 1$ であるようなXRDスペクトルを示すことを特徴とする貯蔵燐光体スクリーンが開示されている。かかる燐光体スクリーンはスピードとシャープネスの間で良好な妥協を示す。

50

【 0 0 0 9 】

蒸着された燐光体層のための基体として陽極酸化されたアルミニウムを使用することがUS - A 4 7 6 9 5 4 9 から知られている。陽極酸化されたアルミニウムの使用は陽極酸化されたアルミニウム上の Al_2O_3 が一種のタイルとして存在するという利点を持つと言われている。かかる基体上に貯蔵燐光体層を蒸着するとき、燐光体は間隙によって互いに分離された細い柱形状のブロックで形成され、かかる貯蔵燐光体層を有することによって極めて良好なスピード/シャープネスの関係が実現されると言われている。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、陽極酸化されたアルミニウムの製造は多量の電気エネルギーが基体表面を粗面化及び酸化するために典型的に要求されるという欠点を与える。さらに、エッチングによって達成される粗面化は一般的に相対的にゆっくりと実施されるにすぎない。さらなる欠点は基体の陽極酸化中及び粗面化中に形成された廃棄物の再処理が高価であることである。一緒にとられる全ての要素は陽極酸化されたアルミニウムを燐光体スクリーンのための極めて高価な基体にしてしまい、従って陽極酸化されたアルミニウムの利点を保持する安価な基体に対する要求が望まれる。

10

【 0 0 1 1 】

発明の目的及び概要

本発明の目的は高いシャープネス及び低いノイズを有する像と記録システムのスピード（即ち、できるだけ低い患者線量）の間の極めて良好な妥協を有する X 線記録システムに有用な刺激性燐光体スクリーンを提供することである。

20

【 0 0 1 2 】

本発明のさらなる目的は極めて安価な基体上に高いシャープネス及び低いノイズを有する像と記録システムのスピード（即ち、できるだけ低い患者線量）の間の極めて良好な妥協を有する X 線記録システムに有用な刺激性燐光体スクリーンを提供することである。

【 0 0 1 3 】

上述の目的は請求項 1 に規定された特徴を有する刺激性燐光体スクリーンを提供することによって実現される。本発明の好ましい例についての特徴は従属請求項に開示されている。

【 0 0 1 4 】

本発明の更なる利点及び具体例は以下の記載から明らかになるだろう。

30

【 0 0 1 5 】

発明の詳述

“ 蒸着された燐光体 ” はこの明細書を通して、熱蒸着、化学蒸着、電子線蒸着、無線周波数蒸着及びパルス化レーザー蒸着からなる群から選択されたいずれかの方法によって生成される燐光体を意味する。この蒸着は EP - A 1 1 1 3 4 5 8 に記載されているような条件下で実施されることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

セラミック層で被覆された基体上に結合剤のない燐光体スクリーンを製造することができることが今や示された。かかるセラミック層は Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 及び ZnO からなる群から選択された少なくとも一種の無機顔料を含有する。好ましくは本発明の貯蔵燐光体スクリーンに使用するためのセラミック層は所望により他の無機顔料と混合された Al_2O_3 を含む。

40

【 0 0 1 7 】

上にセラミック層を適用することによる結合剤のない貯蔵燐光体スクリーンのための基体の製造は最初に述べた利点とは別に、蒸着された燐光体が成長する“ タイル ” のサイズがセラミック層を形成する顔料粒子のサイズを制御することによって容易に制御されることができるという利点も有する。さらにセラミック層は Al_2O_3 に加えて他の顔料粒子も含むことができる。これは着色されることができる支持体を得るための機会を与え、そのスペクトル反射性及び吸収性は刺激する光を吸収しかつ刺激された光を反射する支持体を持つために調整されることができ、かくして貯蔵燐光体スクリーンのシャープネスを増強

50

する。基本的に白色であり、従って刺激する光及び刺激された光の両方を反射する陽極酸化されたアルミニウムとは対照的に、刺激する光の吸収及び刺激された光の反射は望むように与えられる。本発明の貯蔵燐光体スクリーンのための基体上に着色されたセラミック層を持つことが望ましいとき、セラミック層は青色無機顔料とともに Al_2O_3 及び所望により TiO_2 を含むように製造される。

【0018】

商業的に入手可能な極めて有用な青及び青緑色無機顔料は S I C O C E R A , S I C O C E R B , S I C O C E R E , S I C O C E R F , S I C O C E R G , S I C O C E R I , S I C O C E R P , S I C O C E R R , S I C O C E R S , S I C O C E R U (全て B A S F , Ludwigshafen , ドイツによって販売) から選択された青又は青緑色顔料のようなセラミック顔料である。

10

【0019】

基体上にセラミック層を蒸着するために幾つかの方法が知られている。その方法の一つは粒状被覆材料を選択し、熱スプレー技術によって基体上にこの被覆材料を蒸着する工程を含む。かかる方法は例えば U S - A 5 8 8 1 6 4 5 に開示されている。しかしながら、これは本発明の貯蔵燐光体スクリーンのための基体を製造するための好ましい例ではない。なぜならば熱スプレー技術のエネルギー消費は極めて高いからである。

【0020】

セラミック層を与えるための別の技術は少なくとも一種の単塩基ホスフェート及び非金属無機粒子のスラリーを基体の表面に適用し、少なくとも 230 の温度でスラリーを燃焼することによってセラミック被覆を形成する工程を含む。かかる技術は P C T 出願 W O - A - 8 3 0 0 8 4 4 に開示されている。少なくとも 230 の処理温度のため、この方法は金属基体、例えばアルミニウム、鋼、銅、黄銅及び銅上にセラミック層を適用するために好適であるが、この方法はポリマーフィルム基体上にセラミック層を得るために適用されるためにはあまり好適でない。

20

【0021】

基体上にセラミック層を適用するための別の方法は少なくとも一種の無機顔料及びシリケート化合物を含む水性分散液を与え、それによって公知の被覆技術によってこの分散液を基体に適用し、130 ~ 220 の温度で乾燥する工程を含む。かかる方法は U S - A 6 2 4 0 8 4 6 及び対応 E P - A 0 9 9 2 3 4 2 に開示されており、そこではその発明の目的の一つは多量のエネルギーを消費せずに基体へのセラミック層の極めて良好で耐久性のある接着に導く材料の製造方法を提供することである。その発明によれば基体及びその基体の表面に適用されたセラミック層を含む材料が提供され、そこではセラミック層は少なくとも一種のシリケート化合物及び酸化アルミニウム (少なくとも 99.6 重量%のアルミニウム純度) から構成され、セラミック層は結合剤として機能するシリケート化合物で基体に接着される。この方法は本発明では、貯蔵燐光体スクリーンに使用するための基体を製造するために極めて好適である。なぜならば方法におけるかなり低い乾燥温度はセラミック層を金属基体及びポリマーフィルム基体の両方に適用するために極めて好適になるからである。ポリマー基体が使用されるとき、ポリエステル基体、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート又はポリカーボネート基体を使用することが好ましい。

30

40

【0022】

本発明によるスクリーン又はパネルの製造に使用するために好適な化合物であるシリケート化合物は結合剤としてナトリウム水ガラスの形でナトリウムシリケートを含み、そこではナトリウム水ガラスの水溶液の固形分は 30 重量%であることが有利であり、酸化ナトリウム (Na_2O) の 1 mol あたり 2 ~ 4 mol の SiO_2 が存在することが有利である。別の好適なシリケート化合物はカリウムシリケートであり、それはナトリウムシリケートより空気 - 二酸化炭素に対する感受性に劣る。

【0023】

被覆されたセラミック層の厚さに対して水分散液に分散された混合無機顔料の平均粒子

50

サイズを調整することによって、蒸着された燐光体が所定の幅で針状結晶で生長する基体を持つようにセラミック層のテクスチャを設計することができる。分散液に混合された顔料は $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 60 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $4 \sim 40 \mu\text{m}$ の数平均粒子サイズを持つことが好ましい。乾燥されたセラミック層の厚さは好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、顔料粒子の平均粒子サイズはセラミック層から $0.5 \sim 80 \mu\text{m}$ の平均範囲で突出するために調整される。無機顔料を含有する水分散液は無機顔料の粒子を m^2 あたり $10^6 \sim 10^{11}$ 個の平均量で持つために基体上に被覆される。より好ましくは分散液は無機顔料の粒子を m^2 あたり $10^7 \sim 10^9$ 個の平均量で持つために被覆される。粒子の数は所望により粒子の平均粒子サイズ、燐光体針状結晶の直径及び針状結晶間の間隙 (voids (gaps)) の寸法に依存する。

10

【0024】

本発明による貯蔵燐光体スクリーンは基体上の燐光体結晶の真空蒸着によって並びに燐光体 (燐光体プリカーサ) のための成分を混合し、次いでこの混合物を蒸発して蒸発中にその場で燐光体を形成させることによって製造されることができる。

【0025】

本発明による結合剤のない燐光体スクリーンにおける燐光体は公知のいかなる刺激性金属燐光体であってもよい。好ましくは本発明の結合剤のない燐光体スクリーンに使用される貯蔵燐光体はアルカリ金属燐光体である。極めて好適な燐光体は例えば式 I による燐光体である：



20

式中、 M^{1+} は Li, Na, K, Cs 及び Rb からなる群から選択された少なくとも一つの要素であり、 M^{2+} は Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Pb 及び Ni からなる群から選択された少なくとも一つの要素であり、 M^{3+} は Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Bi, In 及び Ga からなる群から選択された少なくとも一つの要素であり、Z は Ga^{1+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} 及び As^{3+} からなる群から選択された少なくとも一つの要素であり、X, X₂ 及び X₃ は同じであっても異なってもよく、それらの各々は F, Br, Cl, I からなる群から選択されたハロゲン原子を表し、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 及び $0 \leq c \leq 0.2$ である。かかる燐光体は例えば US - A 5,736,069 に開示されている。

30

【0026】

本発明の結合剤のない燐光体スクリーンに使用するために極めて好ましい燐光体は CsX : Eu 刺激性燐光体であり、X は Br 及び Cl からなる群から選択されたハロゲン化物を表し、その燐光体は下記工程を含む方法によって製造される：

- EuX₂, EuX₃ 及び EuOX (但し、X は F, Cl, Br 及び I からなる群から選択された一つの要素である) からなる群から選択されたユーロピウム化合物の $10^{-3} \sim 5 \text{ mol} \%$ と前記 CsX を混合する；
- 前記混合物を 450°C 以上の温度で燃焼する；
- 前記混合物を冷却する；そして
- CsX : Eu 燐光体を回収する。

40

【0027】

最も好ましくは下記工程を含む方法によって製造される CsBr : Eu 刺激性燐光体を使用される：

- EuX₂, EuX₃ 及び EuOX (但し、X は F, Cl, Br 及び I からなる群から選択された一つの要素である) からなる群から選択されたユーロピウム化合物の $10^{-3} \sim 5 \text{ mol} \%$ と前記 CsX を混合する；
- 前記混合物を 450°C 以上の温度で燃焼する；
- 前記混合物を冷却する；そして
- CsX : Eu 燐光体を回収する。

【0028】

50

結合剤のないスクリーンは熱蒸着、化学蒸着、電子線蒸着、無線周波数蒸着及びパルス化レーザー蒸着からなる群から選択されたいずれかの方法によって支持体上に完成した燐光体をもたらすことによって製造されることができ。あるいはアルカリ金属ハロゲン化物とドーパントを一緒にもたらし、アルカリ金属燐光体がスクリーンの製造中にドーブされるような方法で支持体上にそれらとともに蒸着することもできる。本発明はCsX:Eu刺激性燐光体(但し、XはBr及びClからなる群から選択されたハロゲン化物を表す)を含有する燐光体スクリーンの製造方法であって、下記工程を含む方法を包含する:

- EuX₂, EuX₃ 及びEuOX (但し、XはF, Cl, Br及びIからなる群から選択されたハロゲン化物である) からなる群から選択されたユーロピウム化合物及び前記CsXの多数の容器を蒸着の状態にもたらし;そして
- 熱蒸着、化学蒸着、電子線蒸着、無線周波数蒸着及びパルス化レーザー蒸着からなる群から選択された方法によって、ユーロピウムの $10^{-3} \sim 5 \text{ mol } \%$ をドーブされたCsX燐光体が前記基体上に形成されるような比で前記CsX及び前記ユーロピウム化合物の両方を基体上に蒸着する。

10

【0029】

蒸着は所望の割合で出発化合物の混合物を含有する単一容器から行うことができる。本発明に適用される方法はCsX:Eu刺激性燐光体(但し、XはBr及びClからなる群から選択されたハロゲン化物を表す)を含有する燐光体スクリーンの製造方法であって、下記工程を含む方法をさらに包含する:

- EuX₂, EuX₃ 及びEuOX (但し、XはF, Cl, Br及びIからなる群から選択されたハロゲン化物である) からなる群から選択されたユーロピウム化合物の $10^{-3} \sim 5 \text{ mol } \%$ と前記CsXを混合する;
- 前記混合物を蒸着の状態にもたらし;そして
- 物理蒸着、熱蒸着、化学蒸着、電子線蒸着、無線周波数蒸着及びパルス化レーザー蒸着からなる群から選択された方法によって前記混合物を基体上に蒸着する。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 1 T 1/00 B

(72)発明者 リュク・シュトルエ
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 2 7 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベンノ
ートチャップ内
(72)発明者 ルド・ジョリー
ベルギー国モートゼール、セプテストラート 2 7 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベンノ
ートチャップ内

審査官 林 靖

(56)参考文献 特開昭62-211600(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21K 4/00
C09K 11/00
C09K 11/08
C09K 11/61 CPF
G01T 1/00