

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4433987号  
(P4433987)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>G 2 1 K 4/00 (2006.01)</b>	G 2 1 K 4/00	M
<b>C 0 9 K 11/00 (2006.01)</b>	C 0 9 K 11/00	B
<b>C 0 9 K 11/08 (2006.01)</b>	C 0 9 K 11/08	A
<b>C 0 9 K 11/61 (2006.01)</b>	C 0 9 K 11/61	C P F
<b>C 0 9 K 11/62 (2006.01)</b>	C 0 9 K 11/62	

請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-326013 (P2004-326013)	(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
(22) 出願日	平成16年11月10日(2004.11.10)	(72) 発明者	有本 直 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
(65) 公開番号	特開2006-138642 (P2006-138642A)	(72) 発明者	柳多 貴文 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
(43) 公開日	平成18年6月1日(2006.6.1)		
審査請求日	平成19年11月1日(2007.11.1)	審査官	林 靖

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】

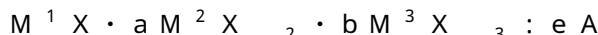
【請求項1】

SP値が8.0~12.0であり且つガラス転移点が30~100であるポリマーで被覆されたアルミニウム基板上に蛍光体層を有する放射線画像変換パネルであって、少なくとも1層の蛍光体層が気相堆積法(気相法)により50μm~20mmの膜厚に形成されたことを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項2】

蛍光体が下記一般式(1)で表される化合物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。

一般式(1)



〔式中、M<sup>1</sup>はLi、Na、K、RbおよびCsから選ばれる少なくとも1種のアリカリ金属原子であり、M<sup>2</sup>はM<sup>1</sup>以外のLi、Na、K、RbおよびCsから選ばれる少なくとも一種の金属原子であり、M<sup>3</sup>はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、GaおよびInから選ばれる少なくとも1種の三価金属原子であり、X、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>は各々F原子、Cl原子、Br原子およびI原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子であり、Aは、Eu、Tb、In、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種の金属原子であり、また、a、b、eはそれぞれ0 < a < 0.5、0 < b < 0.5、0 < e < 0.2の範囲の数

値を表す。]

【請求項3】

前記ポリマーがポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1または2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】

本発明は輝尽性蛍光体（以下、単に蛍光体ともいう）を用いた放射線画像（以下、放射線像ともいう）変換パネル、に関するものであり、更に詳しくは接着性が改良された気相堆積法（気相法）により形成される輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルに関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、輝尽性蛍光体を利用した放射線画像変換パネルにより放射線像を画像化する方法が用いられるようになってきた。

【0003】

この放射線像変換方法に用いられる放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層には、放射線吸収率及び光変換率が高いこと、画像の粒状性がよく、高鮮鋭性であることが要求される。

【0004】

20

これらの感度や画質に関する複数の因子を調整して感度、画質を改良するため、これまで様々な検討がされてきており、それらの内、放射線画像の鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽性蛍光体の形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【0005】

これらの試みの1つとして、例えば特開昭61-142497号等には微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。

【0006】

又、特開昭61-142500号に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-39737号に記載されたような、支持体の面に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線画像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-110200号に記載のように、支持体の上面に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等も提案されている。

30

【0007】

又、気相堆積法によって支持体（以下、基板ともいう）上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルが提案されている。（例えば、特許文献1を参照）

40

これらの輝尽性蛍光体層の形状をコントロールする試みにおいては、いずれも輝尽性蛍光体層を柱状とすることで、輝尽励起光（又輝尽発光）の横方向への拡散を抑える（クラック（柱状結晶）界面において反射を繰り返しながら支持体面まで到達する）ことができるため、輝尽発光による画像の鮮鋭性を著しく増大させることができるという特徴がある。

【0008】

これらの気相成長（堆積）により形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいては前記感度と鮮鋭性の関係が向上するが、また、擬柱状或いは柱状の輝尽性蛍光体結晶からなる蛍光体層に更に低屈折率層を組み合わせることで、放射線画像変

50

換パネル中の層界面での反射や屈折を抑え、画質を更に向上させるなどの試みがされている。(例えば、特許文献2を参照)

しかしながら、これらの柱状輝尽性蛍光体結晶からなる輝尽性蛍光体層は、細長い柱状の結晶を基板上に形成しているため、基板への付着性(接着性)が充分でない場合があり、形成後、剥離しやすく、耐久性の改良が必要であった。

【特許文献1】特開平2-58000号公報

【特許文献2】特開平1-131498号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明は上記問題を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は支持体と輝尽性蛍光体層との付着性(接着性)を改良した放射線画像変換パネルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0011】

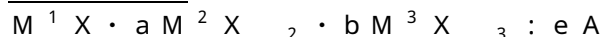
(1)

SP値が8.0~12.0であり且つガラス転移点が30~100であるポリマーで被覆されたアルミニウム基板上に蛍光体層を有する放射線画像変換パネルであって、少なくとも1層の蛍光体層が気相堆積法(気相法)により50μm~20mmの膜厚に形成されたことを特徴とする放射線画像変換パネル。

(2)

蛍光体が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする1に記載の放射線画像変換パネル。

一般式(1)



【式中、M<sup>1</sup>はLi、Na、K、RbおよびCsから選ばれる少なくとも1種のアリカリ金属原子であり、M<sup>2</sup>はM<sup>1</sup>以外のLi、Na、K、RbおよびCsから選ばれる少なくとも一種の金属原子であり、M<sup>3</sup>はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、GaおよびInから選ばれる少なくとも1種の三価金属原子であり、X、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>は各々F原子、Cl原子、Br原子およびI原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子であり、Aは、Eu、Tb、In、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種の金属原子であり、また、a、b、eはそれぞれ0 < a < 0.5、0 < b < 0.5、0 < e < 0.2の範囲の数値を表す。】

(3)

前記ポリマーがポリエステル樹脂であることを特徴とする1または2に記載の放射線画像変換パネル。

【発明の効果】

【0016】

本発明による放射線画像変換パネルは、支持体と輝尽性蛍光体層との付着性(接着性)に優れた効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明を更に詳細に述べる。

【0018】

本発明は支持体上に少なくとも1層が気相堆積法(気相法)により50μm~20mmの膜厚に形成され、該支持体がポリマーで被覆されたアルミニウム基板であることを特徴

10

20

30

40

50

とする放射線画像変換パネルであり、これらの構成により本発明の目的を達成できたものである。

【0019】

上記ポリマー被覆されるポリマーとしては、例えば、ゼラチン、誘導体ゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼイン等の蛋白質；カルボキシメチルセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース化合物；寒天、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体等の糖誘導体；合成親水性コロイド例えばポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミド又はこれらの誘導体及び部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸エステル等のビニル重合体及びその共重合体、ロジン、シェラック等の天然物及びその誘導体、その他多くの合成樹脂類が挙げられる。

10

【0020】

又、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、ポリオレフィン、オレフィン-酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンも使用することができる。その他カーボネート系、ポリエステル系、ウレタン系、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン及びポリピロールのごとき有機半導体も使用することができる。また、これらのバインダーは2種以上を混合して使用することもできる。中でも、ポリエステル樹脂が好ましい。

【0021】

20

ポリエステル樹脂としては、具体的には多塩基酸、例えば、無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラクロル無水フタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ジメチレントラヒドロフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の飽和多塩基酸等、またはマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和多塩基酸等の多塩基酸と、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール等の二価アルコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール類、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリット、マンニット、ソルビット等の多価アルコール類、2,2-ジフェニルプロパン(ビスフェノールA)等のビスフェノール類等のポリオールとの縮合反応によって得られたポリエステル樹脂があげられる。

30

【0022】

尚、ポリマー膜厚は0.1~20 $\mu$ mが好ましく、0.5~5 $\mu$ mがより好ましい。

【0023】

更に、本発明においては、アルミ基板を被覆するポリマーの溶解度パラメーター(SP)値が8.0~12.0がであることが、本発明の効果をより奏する点で好ましい。

【0024】

また、ガラス転位点(Tg)が30~100であることが本発明の効果をより奏する点で好ましい。

40

【0025】

SP値が8.0未満であると蛍光体の接着性が低下し、12.0を超えるA1の耐食性が悪くなる。

【0026】

ガラス転位点(Tg)は30未満であると、輝尽性蛍光体のヒビワレ耐性が低下し、100を超えると輝尽性蛍光体の接着性が低下する。

【0027】

溶解度パラメーター(SP値)は、例えば、POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1974, Vol. 14, NO2, P147-154 (ROBERT F. FEDORS)に記載の如く、下記式によって求められる値である。

50

【0028】

$$SP = (Ev / V)^{1/2} \quad \text{式}$$

式中、 $Ev$  は蒸発エネルギー、 $V$  はモル体積を示す。

【0029】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は保護層を有していることが好ましい。

【0030】

保護層は保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手段を取ってもよい。

【0031】

保護層の材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化-塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。

【0032】

また、この保護層は蒸着法、スパッタリング法等により、 $SiC$ 、 $SiO_2$ 、 $SiN$ 、 $Al_2O_3$ 等の無機物質を積層して形成してもよい。

【0033】

これらの保護層の層厚は $0.1 \sim 2000 \mu m$ が好ましい。

【0034】

本発明の支持体はアルミニウム基板を使用する。

【0035】

次に、本発明に好ましく用いられる前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体について説明する。

【0036】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 $M^1$ は、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 及び $Cs$ 等の各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子を表し、中でも $Rb$ 及び $Cs$ の各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子が好ましく、更に好ましくは $Cs$ 原子である。

【0037】

$M^2$ は $M^1$ 以外の $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ および $Cs$ から選ばれる少なくとも一種の金属原子であり、中でも $Rb$ 及び $Cs$ の各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子が好ましく、更に好ましくは $Cs$ 原子である。

【0038】

$M^3$ は $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Pm$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 及び $In$ 等の各原子から選ばれる少なくとも1種の三価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは $Y$ 、 $Ce$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Al$ 、 $La$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ 、 $Ga$ 及び $In$ 等の各原子から選ばれる三価の金属原子である。

【0039】

$A$ は $Eu$ 、 $Tb$ 、 $In$ 、 $Ce$ 、 $Tm$ 、 $Dy$ 、 $Pr$ 、 $Ho$ 、 $Nd$ 、 $Yb$ 、 $Er$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ 、 $Sm$ 、 $Y$ 、 $Tl$ 、 $Na$ 、 $Ag$ 、 $Cu$ 及び $Mg$ の各原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子である。中でも好ましいのは $Eu$ 金属原子である。

【0040】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、 $X$ 、 $X$  及び $X$  は $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 及び $I$ の各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子を表すが、 $F$ 、 $Cl$ 及び $Br$ から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が好ましく、 $Br$ 及び $I$ の各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が更に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0041】

本発明においては、輝尽性蛍光体として、CsBr:Euが好ましい。

## 【0042】

本発明の一般式(1)で表される輝尽性蛍光体は、例えば以下に述べる製造方法により製造される。

## 【0043】

蛍光体原料としては、例えば、

(a) 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種以上の化合物が用いられる。

10

## 【0044】

(b) MgF<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MgI<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaBr<sub>2</sub>、CaI<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub>、SrBr<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、BaI<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、ZnBr<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、CdF<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>、CdBr<sub>2</sub>、CdI<sub>2</sub>、CuF<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub>、CuI、NiF<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub>、NiBr<sub>2</sub>及びNiI<sub>2</sub>の化合物から選ばれる少なくとも1種又は2種以上の化合物が用いられる。

## 【0045】

(c) AlCl<sub>3</sub>、GaBr<sub>3</sub>及びInCl<sub>3</sub>の化合物から選ばれる少なくとも1種又は2種以上の化合物が用いられる。

20

## 【0046】

(d) 賦活部の原料としては、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMg等の各原子から選ばれる金属原子を有する化合物が用いられる。

## 【0047】

また、一般式(I)で表される化合物において、aは0 < a < 0.5、好ましくは0 < a < 0.01、bは0 < b < 0.5、好ましくは0 < b < 10<sup>-2</sup>、eは0 < e < 0.2、好ましくは0 < e < 0.1である。

## 【0048】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記(a)~(d)の蛍光体原料を秤量し、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合する。

30

## 【0049】

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えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができる、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、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のままで冷却してもよい。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、中性雰囲気もしくは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた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。

40

## 【0050】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は気相成長法によって形成される。

## 【0051】

輝尽性蛍光体の気相成長法としては蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法、その他を用いることができる。

## 【0052】

本発明においては、例えば、以下の方法が挙げられる。

## 【0053】

第1の方法の蒸着法は、まず、支持体を蒸着装置内に設置した後、装置内を排気して1.333×10<sup>-4</sup>Pa程度の真空度とする。

50

## 【0054】

次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、エレクトロンビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成長させる。

## 【0055】

この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、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。

## 【0056】

また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着し、支持体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。

10

## 【0057】

蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に保護層を設けることにより本発明の放射線画像変換パネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

## 【0058】

さらに、前記蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着体（支持体、保護層又は中間層）を冷却あるいは加熱してもよい。

## 【0059】

また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。また、前記蒸着法においては必要に応じて $O_2$ 、 $H_2$ 等のガスを導入して蒸着する反応性蒸着を行ってもよい。

20

## 【0060】

第2の方法としてのスパッタリング法は、蒸着法と同様、保護層又は中間層を有する支持体をスパッタリング装置内に設置した後、装置内を一旦排気して $1.333 \times 10^{-4}$  Pa程度の真空度とし、次いでスパッタリング用のガスとしてAr、Ne等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して $1.333 \times 10^{-1}$  Pa程度のガス圧とする。次に、前記輝尽性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、前記支持体上に輝尽性蛍光体層を所望の厚さに成長させる。

## 【0061】

前記スパッタリング工程では蒸着法と同様に各種の応用処理を用いることができる。

## 【0062】

第3の方法としてCVD法があり、又、第4の方法としてイオンプレーティング法がある。

30

## 【0063】

また、前記気相成長における輝尽性蛍光体層の成長速度は $0.05 \mu m / 分 \sim 300 \mu m / 分$ であることが好ましい。成長速度が $0.05 \mu m / 分$ 未満の場合には本発明の放射線画像変換パネルの生産性が低く好ましくない。また成長速度が $300 \mu m / 分$ を越える場合には成長速度のコントロールがむずかしく好ましくない。

## 【0064】

放射線画像変換パネルを、前記の真空蒸着法、スパッタリング法などにより得る場合には、結着剤が存在しないので輝尽性蛍光体の充填密度を増大でき、感度、解像力の上で好ましい放射線画像変換パネルが得られ、好ましい。

40

## 【0065】

蒸着を行うつぼは蒸着方式を抵抗加熱方式、ハロゲン加熱方式EB（エレクトロンビーム）方式などの加熱方式によって異なる。

## 【0066】

前記輝尽性蛍光体層の膜厚は、放射線画像変換パネルの使用目的によって、また輝尽性蛍光体の種類により異なるが、本発明に記載の効果を得る観点から $50 \mu m \sim 1 mm$ が好ましく、より好ましくは $50 \sim 800 \mu m$ である。

## 【0067】

また、本発明においては、輝尽性蛍光体層を形成する前に、支持体表面にプラズマ処理

50

、コロナ放電処理、グロー放電処理、レーザー処理、オゾン酸化処理、紫外線処理等のエネルギー処理を施しても良い。

【0068】

本発明においては、柱状結晶間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい、これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【0069】

高反射率の物質とは、輝尽励起光(500~900nm、特に600~800nm)に対する反射率の高い物質のことをいい、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウム、その他の金属等、白色顔料及び緑色~赤色領域の色材を用いることができる。白色顔料は輝尽発光も反射することができる。

10

【0070】

白色顔料としては、例えば、 $TiO_2$ (アナターゼ型、ルチル型)、 $MgO$ 、 $PbCO_3$ ・ $Pb(OH)_2$ 、 $BaSO_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $M(II)FX$ (但し、 $M(II)$ は $Ba$ 、 $Sr$ 及び $Ca$ の各原子から選ばれるの少なくとも一種の原子であり、 $X$ は $Cl$ 原子又は $Br$ 原子である。)、 $CaCO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、リトポン( $BaSO_4$ ・ $ZnS$ )、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性燐酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。

【0071】

20

これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線画像変換パネルの感度を顕著に向上させることができる。

【0072】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボンブラック、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンブラックは輝尽発光も吸収する。

【0073】

また、色材は、有機又は無機系色材のいずれでもよい。

【0074】

30

有機系色材としては、例えば、ザボンファーストブルー3G(ヘキスト製)、エストロールプリルブルーN-3RL(住友化学製)、D&CブルーNo.1(ナショナルアニリン製)、スピリットブルー(保土谷化学製)、オイルブルーNo.603(オリエント製)、キトンブルーA(チバガイギー製)、アイゼンカチロンブルーGLH(保土ヶ谷化学製)、レイクブルーAFH(協和産業製)、プリモシアニン6GX(稲畑産業製)、プリルアシッドグリーン6BH(保土谷化学製)、シアンブルーBNRCS(東洋インク製)、ライオニールブルーSL(東洋インク製)等が用いられる。

【0075】

また、カラーインデクスNo.24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、15050、15760、15707、17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、74460等の有機系金属錯塩色材もあげられる。

40

【0076】

無機系色材としては群青、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2$ - $ZnO$ - $Co$ - $NiO$ 系等の無機顔料があげられる。

【0077】

即ち、これら支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的で支持体の表面をマット面としてもよい。

【0078】

50

本発明の輝尽性蛍光体の発光波長域は300～500nmであり、一方輝尽励起波長域は500～900nmであるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射画像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で、且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は680nmであることが好ましく、本発明の放射線画像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、680nmの励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

【0079】

即ち、本発明の輝尽性蛍光体はいずれも500nm以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。

10

【0080】

レーザとしては、例えば、He-Neレーザ、He-Cdレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、N<sub>2</sub>レーザ、YAGレーザ及びその第2高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常はHe-NeレーザやArイオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル1画素の走査時間とパルスを同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。

【0081】

また、特開昭59-22046号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

20

【0082】

上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

【0083】

例えば、輝尽励起波長が500～900nmで輝尽発光波長が300～500nmにあるような実用上好ましい組み合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製C-39、C-40、V-40、V-42、V-44、コーニング社製7-54、7-59、スペクトロフィルム社製BG-1、BG-3、BG-25、BG-37、BG-38等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置としては、光電管、光電子倍增管、フォトダイオード、フォトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換し得るものなら何れでもよい。

30

【実施例】

【0084】

以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

【0085】

(実施例)

《放射線画像変換パネル試料1～7(試料No.1～7)の作製》

以下にしめすように、0.5mm厚のアルミニウム板支持体の表面(平均表面粗さ0.02μm)に図1で示した蒸着装置を用いて、輝尽性蛍光体(CsBr:Eu)を有する輝尽性蛍光体層を形成した。

40

【0086】

尚、アルミ基板への樹脂被覆はスピンコーターを用いて膜厚が1.5μmとなるように行った。なお、コート後には、150℃、1時間の条件で熱処理を行った。

【0087】

真空チャンバー内を一旦排気した後、Arガスを導入して1.0×10<sup>-2</sup>Paとなるように真空度を調整し、支持体の表面温度を100℃となるように保持しながら、輝尽性蛍光体層の膜厚が400μmとなるまで蒸着を行ない放射線画像変換パネル試料を形成した。

【0088】

50

なお図1に示した蒸着装置においては、支持体中心と直交する法線上に蒸着源を配置することとし支持体と蒸着源との距離 $d_1$ (60cm)とした。蒸着中は支持体を回転させながら蒸着操作を行なった。

【0089】

次いで、この蛍光体層を温度150で加熱処理した。乾燥空気の雰囲気内で、支持体及び珪酸ガラスを有する保護層周縁部を接着剤で封入して、蛍光体層が密閉された構造の放射線像変換パネル試料1を得た。

【0090】

次に、表1に示すように、被覆樹脂(ポリマーコート有無)、SP値、Tg等を変更した以外は放射線画像変換パネル試料1(試料No.1)と同様にして、放射線画像変換パネル試料2~7(試料No.2~7)を作製した。

【0091】

上記、得られた試料1~7について、衝撃試験、接着性、耐食性の評価を行った。

【0092】

(衝撃試験)：得られた各放射線画像変換パネル試料の蛍光体層側に、直径20mmの鉄球を高さ30cmから自然落下させた後、80kV・200masの撮影条件でX線を爆射。レジウス150(コノカミノルタ製)で読みとって画像により蛍光体への衝撃を以下の評価基準で評価した。

【0093】

- 5：ヒビワレ無し(濃度変動無し)
  - 4：ヒビワレが発生(濃度変動無し)
  - 3：ヒビワレが発生(濃度変動10STEP未満)
  - 2：ヒビワレが発生(濃度変動10STEP以上50STEP未満)
  - 1：ヒビワレが発生(濃度変動50STEP以上)
- 尚、輝尽性蛍光体層のヒビワレは光学顕微鏡で観察。

【0094】

ランク4以上であれば実用上問題無し。

【0095】

(耐食性の評価)

各試料を30、80%の条件で1週間放置後、蛍光体層を剥離し、光学顕微鏡を用いて基板の腐食状況を評価した。ランク4以上であれば問題無いレベルである。

【0096】

腐食ランク：直径50μm以上の腐食個数(100mm角当たり)

- 5：0個
- 4：1個
- 3：2~6個未満
- 2：6~11個未満
- 1：11個以上

(接着性の評価)

アルミ基板上に有する作製した輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネル試料1~4の保護層周縁部を接着剤で封入して、輝尽性、蛍光体層が密閉される前の各々の試料を用いて、以下の試験を行い基板に対する付着性を評価した。

【0097】

各、密封する前の放射線画像変換パネル試料1~7の蛍光体層塗設面に接着テープを張り付け、テープをはがしたときに蛍光体層が基板に付着した面積%を測定し、以下に示す基準により付着性の評価を行った。評価の結果を表1に示す。

【0098】

- 5：蛍光体層が基板に付着した面積が100%
- 4：蛍光体層が基板に付着した面積が95%以上100%未満
- 3：蛍光体層が基板に付着した面積が80%以上95%未満

10

20

30

40

50

2：蛍光体層が基板に付着した面積が60%～80%未満

1：蛍光体層が基板に付着した面積が60%未満

ランク4以上であることが好ましいが、3以上であれば実用上問題無し。

【0099】

【表1】

試料 No.	支持体ポリマー被覆	SP 値 (cal・cm <sup>-3</sup> ) 1/2)	ガラス転移点 (°C)	接着性	耐食性	ヒビワレ	備考
1	フッ素樹脂(*1)	7.0	107	3	5	5	参考
2	ポリエステルA(*2)	8.9	7	4	5	4	参考
3	ポリエステルB(*3)	9.2	67	5	5	5	本発明
4	ポリエチレンテフタレート(*4)	10.7	70	5	5	5	本発明
5	ポリビニルアルコール(*5)	12.6	70	4	4	5	本発明
6	酢酸セルロース(*6)	13.6	170	3	3	5	参考
7	無し	—	—	1	1	2	比較例

(\*1)旭硝子製 サイトップをアルミ基板にスピンコート  
 (\*2)東洋紡製 バイロン300をアルミ基板にスピンコート  
 (\*3)東洋紡製 バイロン200をアルミ基板にスピンコート  
 (\*4)三井化学製 PET被覆アルミ板 シルバーリフレクターMT-05-AM50を使用  
 (\*5)クラレ製 PVA505をアルミ基板にスピンコート  
 (\*6)ダイセル化学製 L-50をアルミ基板にスピンコート

【0100】

表1から明らかのように、本発明の試料が比較の試料に比して優れていることが分かる

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【0101】

【図1】本発明の輝尽性蛍光体層の形成に用いる蒸着装置の一例を示す概略図である。

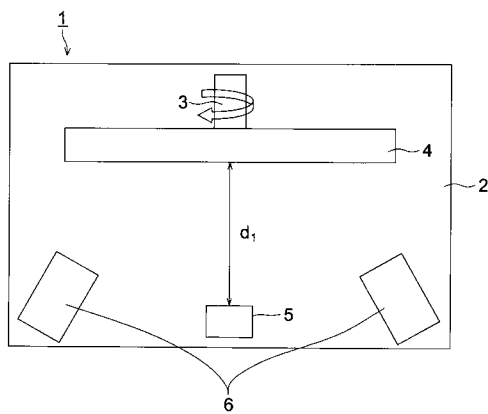
【符号の説明】

【0102】

- 1 蒸着装置
- 2 真空チャンバー
- 3 支持体回転機構（支持体回転機能）
- 4 支持体
- 5 蒸発源
- 6 支持体表面温度制御ヒーター

10

【図1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>C 0 9 K</b>	<b>11/64</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 9 K</b>	<b>11/64</b>	
<b>C 0 9 K</b>	<b>11/85</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 9 K</b>	<b>11/85</b>	
<b>G 0 1 T</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 1 T</b>	<b>1/00</b>	<b>B</b>
<b>G 0 3 B</b>	<b>42/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 3 B</b>	<b>42/02</b>	<b>B</b>

- (56)参考文献 実開昭62-173100(JP,U)  
 特開2004-226251(JP,A)  
 特開2003-262677(JP,A)  
 国際公開第2004/079396(WO,A1)  
 特開2002-131498(JP,A)  
 特開平04-359198(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 2 1 K 4 / 0 0  
 C 0 9 K 1 1 / 0 0  
 C 0 9 K 1 1 / 0 8  
 C 0 9 K 1 1 / 6 1  
 C 0 9 K 1 1 / 6 2  
 C 0 9 K 1 1 / 6 4  
 C 0 9 K 1 1 / 8 5  
 G 0 1 T 1 / 0 0  
 G 0 3 B 4 2 / 0 2