

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-164576

(P2005-164576A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 2 1 K 4/00

G 0 1 T 1/00

G 0 3 B 42/02

F I

G 2 1 K 4/00

G 0 1 T 1/00

G 0 3 B 42/02

テーマコード (参考)

2 G 0 8 3

2 H 0 1 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2004-304303 (P2004-304303)  
 (22) 出願日 平成16年10月19日 (2004.10.19)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-385265 (P2003-385265)  
 (32) 優先日 平成15年11月14日 (2003.11.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 303000420  
 コニカミノルタエムジー株式会社  
 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
 (74) 代理人 100090033  
 弁理士 荒船 博司  
 (72) 発明者 工藤 伸司  
 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 庄子 武彦  
 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  
 Fターム(参考) 2G083 AA03 BB01 CC01 CC06 DD11  
 DD14 DD15 DD19 EE02 EE07  
 EE10  
 2H013 AC01

(54) 【発明の名称】 放射線画像変換パネル

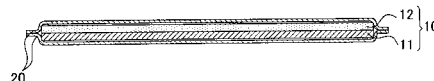
(57) 【要約】

【課題】高い耐傷性を有しながら、画像のムラがなく、かつ鮮鋭度の向上した放射線画像を形成することができる放射線画像変換パネルを提供する。

【解決手段】支持体 1 1 上に輝尽性蛍光体層 1 2 を塗設した蛍光体シート 1 0 と、輝尽性蛍光体層 1 2 を被覆するように設けた保護層 2 0 とからなる放射線画像変換パネルである。保護層 2 0 の外側の表面の算術平均傾斜  $\alpha$  を 0 . 0 1 4 以上、0 . 1 以下とすることで、耐傷性の高い放射線画像変換パネルを得ることができる。また、保護層 2 0 に励起光吸収層を設けることで、保護層の界面で散乱、反射した励起光を吸収することができ、放射線画像変換パネルの鮮鋭性を向上させることができる。

。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に輝尽性蛍光体層を塗設した蛍光体シートと、前記輝尽性蛍光体層を被覆するように設けた保護層とからなる放射線画像変換パネルにおいて、前記保護層の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が  $0.014$  以上、 $0.1$  以下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】

支持体上に輝尽性蛍光体層を気相堆積法により設けた蛍光体シートと、前記輝尽性蛍光体層を被覆するように設けた保護層とからなる放射線画像変換パネルにおいて、前記保護層の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が  $0.014$  以上、 $0.1$  以下であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

10

## 【請求項 3】

前記保護層の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が  $0.009$  であることを除き前記放射線画像変換パネルと同じ素材及び製造方法で形成される放射線画像変換パネルに対し、引掻強度が  $1.3$  倍以上とな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】

前記保護層に励起光を吸収する励起光吸収層を設けたことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の放射線画像変換パネル。

## 【請求項 5】

前記蛍光体シートは所定の大きさに断裁されて形成されるとともに、前記保護層は前記蛍光体シートの全表面を被覆するように前記蛍光体シートの上下に配置した防湿性保護フィルムを、前記蛍光体シートの周縁よりも外側部分で互いに接着して形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の放射線画像変換パネル。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法として、支持体上に輝尽性蛍光体層が設けられた放射線画像変換パネルを用いて放射線像を記録する方法が開発されている。

30

## 【0003】

放射線画像変換パネルを用いて放射線像を記録するには、被写体を透過した放射線を輝尽性蛍光体層で吸収し、被写体各部の放射線透過密度に対応する放射線エネルギーを蓄積させる。輝尽性蛍光体中に蓄積された放射線エネルギーは、輝尽性蛍光体層に可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）を照射して時系列的に励起させることにより、輝尽発光として放出させることができる。この光の強弱による信号を、例えば光電変換して電気信号とすることで、ハロゲン化銀写真感光材料などの記録材料、CRT などの表示装置上に可視像として再生することができる。

40

## 【0004】

輝尽性蛍光体としては、下記一般式（1）で示された輝尽性蛍光体、特に  $e$  が  $0.003$   $e = 0.005$  の範囲内の数値を示す輝尽性蛍光体を用いることで、高感度の放射線画像変換パネルが得られることが示されている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【0005】

$$M^1X \cdot aM^2X'_2 \cdot bM^3X''_3 : eA \quad \cdots (1)$$

[ここで、 $M^1$  は Li、Na、K、Rb 及び Cs からなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 $M^2$  は Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu 及び Ni からなる群から選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、 $M^3$  は Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho

50

、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、X、X'及びX''はF、Cl、Br及びIからなる群から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、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からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であり、a、b、eはそれぞれ  $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0.0001 < e < 1.0$  の範囲の数値を示す。]

#### 【0006】

上記の輝尽性蛍光体のうちで、特にヨウ素を含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体、ヨウ素を含有する二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体、ヨウ素を含有する希土類元素賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体、及びヨウ素を含有するビスマス賦活アルカリ金属ハロゲン化物系蛍光体は、高輝度の輝尽発光を示す。

10

#### 【0007】

これらの輝尽性蛍光体を使用した放射線画像変換パネルは、放射線画像情報を蓄積した後、励起光の走査によって蓄積エネルギーを放出するので、走査後に再度放射線画像の蓄積を行うことができ、繰り返し使用できることが利点の一つである。すなわち、従来の放射線写真法では、一回の撮影ごとに放射線用感光材料を消費するのに対して、この放射線画像変換方法では、放射線画像変換パネルを繰り返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

#### 【0008】

このような放射線画像変換パネルは医療用のX線画像診断機器等にも多く用いられている。放射線画像変換パネルは、一般にシート上の支持体に輝尽性蛍光体が積層され、放射線撮影用カセットに収納されて取り扱われることが多い。

20

#### 【0009】

放射線撮影用カセット（以下、「カセット」という）とは、放射線画像変換パネルを収納可能な平たい筐体であって、搬送時または撮影時における輝尽性蛍光体の物理的損傷を防止するとともに、撮影後の輝尽性蛍光体に励起光が照射されて蓄積された画像情報が消滅するのを防止するものである。図3に示すように、放射線画像変換パネル30は、輝尽性蛍光体層31がカセット40の前面板41に対向するように配置されてカセット40に収納される。

#### 【0010】

放射線撮影は、放射線画像変換パネル30を収納したカセット40の前面板41の外側面に対向して被写体50を配置し、被写体50を透過したX線をカセット40内の放射線画像変換パネル30に照射して行う。この方法による放射線撮影は、銀塩を使用する方式と比較して極めて少ない被爆線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができる。

30

#### 【0011】

この方法の実施における放射線画像変換パネルは、放射線の照射（放射線画像の記録）・励起光の照射（記録された放射線画像の読み取り）・消去光の照射（残存する放射線画像の消去）というステップを繰り返して使用される。各ステップへの移行はベルト、ローラ等の搬送手段により行われる。

#### 【0012】

上述したように、放射線画像記録再生方法は数々の優れた利点を有する方法であるが、この方法に用いられる放射線画像変換パネルにあっても、できる限り高感度でかつ画質（鮮鋭度、粒状性など）の良い画像を与えるものであることが望まれている。

40

#### 【0013】

従来、放射線画像変換パネルにより得られる画像の鮮鋭度は保護層の膜厚が薄ければ薄いほど高くなると考えられていた。しかし保護層の膜厚が薄いと、繰り返しの使用により、保護層表面に擦り傷や亀裂などが生じ易くなって耐久性が低下しがちである。

#### 【0014】

特にカセットタイプの放射線画像変換パネルは搬送手段により繰り返し搬送される時に、蛍光体表面にある保護層に異物が付着することがある。この異物が硬い場合、保護層表

50

面上での擦れから保護層表面に傷が発生することがあった。このように保護層表面に傷が生じると、画像に影響することが分かっており、耐傷性が高い保護層が要求されている。

【0015】

そこで、保護層の膜厚をできるだけ薄くして鮮鋭度の低下を抑制しながら、かつ耐傷性や搬送耐久性など保護層として必要な機能を有するように、保護層材料として適切なものが選択された。例えば、ポリエチレンテレフタレートのような強度があって透明性が高いものを用いたり、数種類の樹脂を組み合わせたり、耐傷性の高いフッ素系樹脂含有樹脂組成物層を塗設したり、或いは保護層自体を多層構成とすることが行われている（例えば、特許文献2参照）。

【0016】

また、保護層が励起光吸収層を有し更に表面粗さを規定することで、高い搬送耐久性を有し、かつ高い感度を維持しながら、鮮鋭度向上させた放射線画像変換パネルもある（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】特開2003-028995号公報

【特許文献2】特開平10-82899号公報

【特許文献3】特開2002-122698号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかし、ポリエチレンナフタレート等のフィルムを保護層として使用した場合、被写体の放射線画像以外の濃淡すなわち画像ムラが出現するという問題点があった。またフッ素系樹脂含有樹脂組成物層を塗設すると、それに起因すると思われる画像ムラが出現するという問題点もあった。

【0018】

表面粗さを規定した放射線画像変換パネルにおいても、鮮鋭度の改善が不十分であり、鮮鋭度と画像ムラをさらに向上させる必要があった。

【0019】

本発明の課題は、高い耐傷性を有しながら、画像のムラがなく、かつ鮮鋭度の向上した放射線画像を形成することができる放射線画像変換パネルを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0020】

以上の課題を解決するため、請求項1に記載の発明は、支持体上に輝尽性蛍光体層を塗設した蛍光体シートと、前記輝尽性蛍光体層を被覆するように設けた保護層とからなる放射線画像変換パネルにおいて、前記保護層の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が0.014以上、0.1以下であることを特徴とする。

【0021】

請求項2に記載の発明は、支持体上に輝尽性蛍光体層を気相堆積法により設けた蛍光体シートと、前記輝尽性蛍光体層を被覆するように設けた保護層とからなる放射線画像変換パネルにおいて、前記保護層の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が0.014以上、0.1以下であることを特徴とする。

【0022】

請求項1または2に記載の発明によれば、保護層の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  を0.014以上、0.1以下とすることで、耐傷性の高い放射線画像変換パネルを得ることができる。

【0023】

請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の放射線画像変換パネルであって、前記保護層の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が0.009であることを除き前記放射線画像変換パネルと同じ素材及び製造方法で形成される放射線画像変換パネルに対し、引掻強度が1.3倍以上となることを特徴とする。

【0024】

10

20

30

40

50

ここで、保護層の表面の算術平均傾斜  $a$  を調整する手段としては、表面型押しによる方法や、マット材などの添加材を添加する方法があるが、「同じ素材」とは、表面型押しによる方法では放射線画像変換パネルの構成素材が 99 重量% 以上同じ、添加材を添加する方法では保護層における添加材が 10 重量% 以下でそれ以外の構成素材が 99 重量% 以上同じであることを示す。

【0025】

請求項 3 に記載の発明によれば、前記保護層の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が 0.009 であることを除き前記放射線画像変換パネルと同じ素材及び製造方法で形成される放射線画像変換パネルに対し、引掻強度が 1.3 倍以上となるようにすることで、さらに耐傷性の高い放射線画像変換パネルを得ることができる。

10

【0026】

請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の放射線画像変換パネルであって、前記保護層に励起光を吸収する励起光吸収層を設けたことを特徴とする。

【0027】

請求項 4 に記載の発明によれば、保護層に励起光吸収層を設けることで、保護層の界面で散乱、反射した励起光を吸収することができ、放射線画像変換パネルの鮮鋭性を向上させることができる。

【0028】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の放射線画像変換パネルであって、前記蛍光体シートは所定の大きさに断裁されて形成されるとともに、前記保護層は前記蛍光体シートの全表面を被覆するように前記蛍光体シートの上下に配置した防湿性保護フィルムを、前記蛍光体シートの周縁よりも外側部分で互いに接着して形成されることを特徴とする。

20

【0029】

請求項 5 に記載の発明によれば、所定の大きさに断裁された蛍光体シートの全表面を被覆するように前記蛍光体シートの上下に配置した防湿性保護フィルムを、蛍光体シートの周縁よりも外側部分で互いに接着することで、蛍光体シートを確実に封止することができる。

【発明の効果】

【0030】

請求項 1 または 2 に記載の発明によれば、耐傷性の高い放射線画像変換パネルを得ることができる。また請求項 3 に記載の発明によれば、さらに耐傷性の高い放射線画像変換パネルを得ることができる。

30

【0031】

請求項 4 に記載の発明によれば、保護層に励起光吸収層を設けることで、保護層の界面で散乱、反射した励起光を吸収することができ、放射線画像変換パネルの鮮鋭性を向上させることができる。

【0032】

請求項 5 に記載の発明によれば、蛍光体シートを確実に封止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0033】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明の放射線画像変換パネルは、図 1 に示すように、支持体 11 に輝尽性蛍光体層 12 が形成されてなる蛍光体シート 10 と、蛍光体シート 10 の少なくとも輝尽性蛍光体層 12 を被覆して封止する防湿性保護フィルム 20 とからなる。

【0034】

支持体 11 としては、各種高分子材料が用いられる。特に情報記録材料としての取り扱い上、可撓性のあるシート或いはウェブに加工できるものが好適であり、この点からいえば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フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィル

50

ム、トリアセートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルムが好ましい。

【0035】

また、これら支持体11の厚みは材質等によって異なるが、一般的には80 μm ~ 1000 μmであり、取り扱い上の点から、さらに好ましくは80 μm ~ 500 μmである。

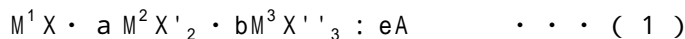
【0036】

これらの支持体11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マット面としてもよい。さらに、これら支持体11は、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的で輝尽性蛍光体層が設けられる面に下引層を設けてもよい。

【0037】

輝尽性蛍光体層12は50 μm以上、好ましくは300 ~ 500 μmの層厚に形成される。輝尽性蛍光体層12に用いる輝尽性蛍光体としては、従来周知のものを使用することができるが、特に一般式(1)で表されるものを使用することができる。

【0038】



ここで、 $M^1$ はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、特にK、Rb及びCsからなる群から選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であることが好ましい。

【0039】

$M^2$ はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、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金属であることが好ましい。

【0040】

$M^3$ はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、特に、Y、La、Ce、Sm、Eu、Gd、Lu、Al、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも一種の三価金属であることが好ましい。

【0041】

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

【0042】

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からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であり、特にEu、Cs、Sm、Tl及びNaからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であることが好ましい。

【0043】

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。

【0044】

これらの中でも、下記一般式(2)で表される蛍光体を使用することが好ましい。

【0045】



ここで、XはBrまたはIを表し、AはEu、In、GaまたはCeを表す。

【0046】

上記の輝尽性蛍光体は、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。

【0047】

(a) LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr及びCsIからなる群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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 8 】

( b )  $\text{BeF}_2$ 、 $\text{BeCl}_2$ 、 $\text{BeBr}_2$ 、 $\text{BeI}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{SrBr}_2$ 、 $\text{SrI}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{BaBr}_2$ 、 $\text{BaI}_2$ 、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{ZnI}_2$ 、 $\text{CdF}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{CdBr}_2$ 、 $\text{CdI}_2$ 、 $\text{CuF}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{CuI}_2$ 、 $\text{NiF}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiBr}_2$  及び  $\text{NiI}_2$  からなる群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。

## 【 0 0 4 9 】

( c )  $\text{ScF}_3$ 、 $\text{ScCl}_3$ 、 $\text{ScBr}_3$ 、 $\text{ScI}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{YCl}_3$ 、 $\text{YBr}_3$ 、 $\text{YI}_3$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{LaBr}_3$ 、 $\text{LaI}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{CeCl}_3$ 、 $\text{CeBr}_3$ 、 $\text{CeI}_3$ 、 $\text{PrF}_3$ 、 $\text{PrCl}_3$ 、 $\text{PrBr}_3$ 、 $\text{PrI}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{NdCl}_3$ 、 $\text{NdBr}_3$ 、 $\text{NdI}_3$ 、 $\text{PmF}_3$ 、 $\text{PmCl}_3$ 、 $\text{PmBr}_3$ 、 $\text{PmI}_3$ 、 $\text{SmF}_3$ 、 $\text{SmCl}_3$ 、 $\text{SmBr}_3$ 、 $\text{SmI}_3$ 、 $\text{EuF}_3$ 、 $\text{EuCl}_3$ 、 $\text{EuBr}_3$ 、 $\text{EuI}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{GdCl}_3$ 、 $\text{GdBr}_3$ 、 $\text{GdI}_3$ 、 $\text{TbF}_3$ 、 $\text{TbCl}_3$ 、 $\text{TbBr}_3$ 、 $\text{TbI}_3$ 、 $\text{DyF}_3$ 、 $\text{DyCl}_3$ 、 $\text{DyBr}_3$ 、 $\text{DyI}_3$ 、 $\text{HoF}_3$ 、 $\text{HoCl}_3$ 、 $\text{HoBr}_3$ 、 $\text{HoI}_3$ 、 $\text{ErF}_3$ 、 $\text{ErCl}_3$ 、 $\text{ErBr}_3$ 、 $\text{ErI}_3$ 、 $\text{TmF}_3$ 、 $\text{TmCl}_3$ 、 $\text{TmBr}_3$ 、 $\text{TmI}_3$ 、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{YbCl}_3$ 、 $\text{YbBr}_3$ 、 $\text{YbI}_3$ 、 $\text{LuF}_3$ 、 $\text{LuCl}_3$ 、 $\text{LuBr}_3$ 、 $\text{LuI}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{AlI}_3$ 、 $\text{GaF}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{GaBr}_3$ 、 $\text{GaI}_3$ 、 $\text{InF}_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{InBr}_3$  及び  $\text{InI}_3$  からなる群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。

## 【 0 0 5 0 】

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

## 【 0 0 5 1 】

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、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合してもよい。

## 【 0 0 5 2 】

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。

## 【 0 0 5 3 】

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  $500 \sim 1000$  が好ましい。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、 $0.5 \sim 6$  時間が好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

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、希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。

## 【 0 0 5 5 】

なお、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。

## 【 0 0 5 6 】

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。

## 【 0 0 5 7 】

輝尽性蛍光体層 12 は、上記の輝尽性蛍光体を用いて気相堆積法や塗布法により支持体 11 の一方の面へ形成される。気相堆積法としては、蒸着法、スパッタリング法、CVD 法などを用いることができる。

## 【 0 0 5 8 】

蒸着法では、まず、断裁して支持体 11 となる支持体材料を蒸着装置内に設置した後、装置内を排気して  $1.333 \times 10^{-4}$  Pa 程度の真空度とする。次いで、輝尽性蛍光体を

10

20

30

40

50

プレス、またはホットプレスによって成形してルツボに充填したものを蒸発源として蒸着装置内の蒸発装置に設置し、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、支持体 11 表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成長させる。

#### 【0059】

この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層 12 が形成される。上記の蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層 12 を形成することも可能である。

#### 【0060】

また、上記の蒸着工程では複数の抵抗加熱機あるいはエレクトロンビームを用いて複数の輝尽性蛍光体原料を蒸発源として共蒸着し、支持体 11 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 12 を形成することも可能である。

10

#### 【0061】

スパッタリング法では、蒸着法と同様、支持体 11 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、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、支持体 11 上に輝尽性蛍光体層 12 を所望の厚さに成長させる。

#### 【0062】

このスパッタ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或いは順次、前記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。また、スパッタ法では、複数の輝尽性蛍光体原料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  $O_2$ 、 $H_2$  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、スパッタ法においては、スパッタ時必要に応じて支持体を冷却或いは加熱してもよい。また、スパッタ終了後に輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

20

#### 【0063】

CVD 法は目的とする輝尽性蛍光体或いは輝尽性蛍光体原料を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、支持体上に結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可能である。

30

#### 【0064】

なお、気相堆積法における輝尽性蛍光体層 12 の成長速度は、 $0.05 \mu m/min \sim 300 \mu m/min$  であることが好ましい。成長速度が  $0.05 \mu m/min$  未満の場合には放射線画像変換パネルの生産性が悪く好ましくない。また成長速度が  $300 \mu m/min$  を超える場合には成長速度のコントロールが難しく好ましくない。

#### 【0065】

上記の気相堆積法による輝尽性蛍光体層 12 の作成において、輝尽性蛍光体層 12 が形成される支持体 11 の温度は、 $50 \sim 400$  に設定することが好ましく、蛍光体の特性上は  $100 \sim 250$  が好ましく、支持体 11 に樹脂を用いる場合には樹脂の耐熱性を考慮して  $50 \sim 150$ 、さらに好ましくは  $50 \sim 100$  がよい。

40

#### 【0066】

図 2 は、支持体 11 上に輝尽性蛍光体層 12 が蒸着により形成される様子を示す図である。支持体ホルダ 15 に固定された支持体 11 面の法線方向 (R) に対する輝尽性蛍光体の蒸気流 16 の入射角度を  $\theta_2$  (図では  $60^\circ$ ) とし、形成される柱状結晶 13 の支持体 11 面の法線方向 (R) に対する角度を  $\theta_1$  (図では  $30^\circ$ ) とすると、経験的には  $\theta_1$  は  $\theta_2$  の約半分となり、この角度で柱状結晶 13 が形成される。

#### 【0067】

輝尽性蛍光体の柱状結晶 13 の成長角は  $10 \sim 70^\circ$  がよく、好ましくは  $20^\circ \sim 55^\circ$  である。成長角を  $10 \sim 70^\circ$  にするには、入射角を  $20 \sim 80^\circ$  にすればよく  $20 \sim 55^\circ$  にするには入射角を  $40 \sim 70^\circ$  にすればよい。成長角が大きいと支持体 11 に対

50



して柱状結晶 13 が倒れすぎ、膜が脆くなる。

【0068】

輝尽性蛍光体または輝尽性蛍光体原料の蒸気流を支持体 11 面に対しある入射角をつけて供給するには、支持体 11 を蒸発源に対し互いに傾斜させる配置を取る方法がある。あるいは、支持体 11 と蒸発源とを互いに平行に設置し、蒸発面からスリット等により斜め成分のみ支持体 11 上に蒸着させるように規制する等の方法をとることができる。

【0069】

これらの場合において、支持体 11 と蒸発源との最短部の間隔は輝尽性蛍光体の平均飛程に合わせて概ね 10 cm ~ 60 cm に設置するのが好ましい。

【0070】

柱状結晶 13 からなる輝尽性蛍光体層 12 において変調伝達関数 (MTF) をよくするためには、柱状結晶 13 の大きさは 0.5 ~ 50  $\mu\text{m}$  程度がよく、更に好ましくは、0.5 ~ 20  $\mu\text{m}$  である。即ち、柱状結晶 13 が 0.5  $\mu\text{m}$  より細かい場合は、柱状結晶 13 により輝尽励起光が散乱される為に MTF が低下するし、柱状結晶 13 が 50  $\mu\text{m}$  以上の場合も輝尽励起光の指向性が低下し、MTF は低下する。

【0071】

なお、柱状結晶 13 の大きさは、柱状結晶 13 を支持体 11 と平行な面から観察したときの各柱状結晶 13 の断面積の円換算した直径の平均値であり、少なくとも 100 個以上の柱状結晶 13 を視野中に含む顕微鏡写真から計算する。

【0072】

また、各柱状結晶 13 間の間隙の大きさは 30  $\mu\text{m}$  以下がよく、更に好ましくは 5  $\mu\text{m}$  以下がよい。間隙が 30  $\mu\text{m}$  を越える場合は蛍光体層中の蛍光体の充填率が低くなり、感度が低下してしまう。

【0073】

柱状結晶 13 の太さは支持体 11 温度、真空度、蒸気流入射角度等によって影響を受け、これらを制御することによって所望の太さの柱状結晶 13 を作製することが可能である。

【0074】

この様にして支持体 11 上に形成した輝尽性蛍光体層 12 は、結着剤を含有していないので、指向性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の指向性が高く、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散した分散型の輝尽性蛍光体層 12 を有する放射線画像変換パネルより層厚を厚くすることができる。更に輝尽励起光の輝尽性蛍光体層 12 中での散乱が減少することで像の鮮鋭性が向上する。

【0075】

また、柱状結晶間隙に結着剤等充填物を充填し、輝尽性蛍光体層 12 の補強としてもよい。また高光吸収率の物質、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 12 に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散をほぼ完全に防止できる。

【0076】

高光反射率の物質とは、輝尽発光 (400 ~ 600 nm、特に 400 ~ 500 nm) に対する反射率の高いものをいい、白色顔料、及び紫色から青色領域の色材 (青色系色材) を用いることができる。

【0077】

白色顔料として、 $\text{TiO}_2$  (アナターゼ型、ルチル型)、 $\text{MgO}$ 、 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}(\text{II})\text{FX}$  (但し、 $\text{M}(\text{II})$  は  $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$  及び  $\text{Ca}$  の中の少なくとも一種であり、 $\text{X}$  は  $\text{Cl}$ 、及び  $\text{Br}$  のうちの少なくとも一種である。)、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、リトポン ( $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ )、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸鉛、塩基性磷酸鉛、珪酸アルミニウム、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウムなどが挙げられる。これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいので、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

10

20

30

40

50

る放射線画像変換パネルの輝度を顕著に向上させる。

【0078】

また、青色系色材は、有機若しくは無機系色材のいずれでもよい。有機系色材としては、ザボンファーストブルー3G（ヘキスト製）、エストロールブリルブルー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）、ブ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）、ライオノイルブルーSL（東洋インク製）等が用いられる。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挙げられる。無機系色材としては群青、コバルトブルー、セリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系顔料が挙げられる。

10

【0079】

高光吸収率の物質としては、例えば、カーボン、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄などが用いられる。

【0080】

塗布法では、まず、輝尽性蛍光体及び結合剤を適当な溶剤に添加し、これらを十分に混合して輝尽性蛍光体及び結合剤の粒子が均一に分散した塗布液を調整し、支持体11となる支持体材料上に塗布して作成する。

20

【0081】

塗布液の調整に用いられる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル、トリオール、キシロース等の芳香族化合物、メチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素及びこれらの混合物などが挙げられる。

30

【0082】

結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；及び、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどのような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。

【0083】

このような結合剤の中で特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ニトロセルロースと線状ポリエステルとの混合物、ニトロセルロースとポリアルキル（メタ）アクリレートとの混合物及びポリウレタンとポリビニルブチラールとの混合物である。尚、これらの結合剤は架橋剤によって架橋されたものであってもよい。

40

【0084】

この際、結合剤は輝尽性蛍光体1質量部に対して0.01～1質量部の範囲で使用される。しかしながら、放射線画像変換パネルの感度及び鮮鋭性の点では結合剤は少ないことが好ましく、塗布の容易さとの兼ね合いから0.03～0.2質量部の範囲がより好ましい。

【0085】

なお塗布液には、塗布液中における輝尽性蛍光体の分散性を向上させるための分散剤や

50

、塗布後の輝尽性蛍光体層 1 2 中における輝尽性蛍光体と結合剤との結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。

【0086】

分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤等を挙げることができる。また、可塑剤の例としては、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニル等の燐酸エステル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸エステル、グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチル等のグリコール酸エステル、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステル等のポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

10

【0087】

塗布液の調整は、ボールミル、サンドミル、アトライター、三本ロールミル、高速インペラー分散機、K a d y ミル、及び超音波分散機等の分散装置を用いて行われる。

【0088】

調整された塗布液はドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いて支持体材料上に塗布する。次いで、形成された塗膜を徐々に加熱することにより乾燥させることにより輝尽性蛍光体層 1 2 が形成される。

【0089】

気相堆積法または塗布法により形成される輝尽性蛍光体層 1 2 の膜厚は、目的とする放射線画像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、10 ~ 1000  $\mu$ m の範囲から選ばれるのが好ましく、10 ~ 500  $\mu$ m の範囲から選ばれることがより好ましい。

20

【0090】

輝尽性蛍光体層 1 2 を支持体材料に設けたら、支持体材料を輝尽性蛍光体層 1 2 とともに所定の大きさに断裁して蛍光体シート 10 とする。断裁は一般のどのような方法でも可能であるが、作業性、精度の面から化粧断裁機、打ち抜き機などを使用することが好ましい。なお支持体材料が充分小さい場合には、断裁を行わずに支持体材料を支持体 1 1 として使用してもよい。

【0091】

以上のようにして蛍光体シート 10 を形成したら、輝尽性蛍光体層 1 2 を被覆し蛍光体シート 10 を封止する防湿性保護フィルム 20 を設ける。

30

【0092】

防湿性保護フィルム 20 としては、ポリエステルフィルム、ポリメタクリレートフィルム、ニトロセルロースフィルム、セルロースアセテートフィルム等が使用でき、ポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンナフタレートフィルム等のフィルムが、透明性、強さの面で防湿性保護フィルム 20 として好ましく、フッ素系樹脂含有樹脂組成物層としては、フッ素を含むオレフィン（フルオロオレフィン）の重合体またはフッ素を含むオレフィンを共重合体成分として含む共重合体が耐傷性の面で好ましい。

【0093】

本発明に用いる防湿性保護フィルム 20 は、前記セルロース誘導体やポリメチルメタクリレートなどのような透明な有機高分子物質、或いはポリプロピレンやポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムが、必要とされる搬送耐久性にあわせた厚さで蛍光体層上に形成すればよいが、強度の点から有機高分子フィルムの方が好ましく、必要に応じてフッ素系樹脂含有樹脂組成物層を塗設することができる。

40

【0094】

また防湿性保護フィルム 20 に励起光を吸収する励起光吸収層を設けてもよい。励起光吸収層とは、励起光を選択的に吸収する着色剤を含有する層のことであって、防湿性保護フィルム 20 の一方の面に塗設されてあってもよいし、両面に塗設されてあってもよいし、或いは防湿性保護フィルム 20 自体が着色され励起光吸収層となってもよい。

【0095】

50

好ましくは、防湿性保護フィルム20の励起光波長における光透過率が、該励起光吸収層を有しないことだけが異なる該防湿性保護フィルム20の光透過率の98%~50%となるように励起光吸収層を設けることである。光透過率が98%を超えると本発明の効果は小さく、50%未満では放射線画像変換パネルの輝度が急激に低下してくる。

#### 【0096】

いかなる着色剤を用いるかは、用いる輝尽性蛍光体の励起光及び輝尽発光の波長によって決まる。放射線画像変換パネルには、通常、波長が400~900nmの範囲にある励起光によって300~500nmの波長範囲の輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が用いられる。このため、着色剤としては通常、青色~緑色の有機系もしくは無機系の着色剤が用いられる。

10

#### 【0097】

青色~緑色の有機系着色剤の例としては、ザボンファーストブルー3G(ヘキスト社製)、エストロールブリルブルーN-3RL(住友化学社製)、スミアクリルブルーF-GSL(住友化学社製)、D&CブルーNo.1(ナショナル・アニリン社製)、スピリットブルー(保土谷化学社製)、オイルブルーNo.603(オリエント社製)、キトンブルーA(チバ・ガイギー社製)、アイゼンカチロンブルーGLH(保土谷化学社製)、レイクブルーA、F、H(協和産業社製)、ロードリンブルー6GX(協和産業社製)、ブリモシアニン6GX(稲畑産業社製)、ブリルアシッドグリーン6BH(保土谷化学社製)、シアニンブルーBNRS(東洋インキ社製)、ライオノルブルーSL(東洋インキ社製)が挙げられる。青色~緑色の無機系着色剤の例としては、群青、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、TiO<sub>2</sub>-ZnO-CoO-NiO系顔料が挙げられるが、これらに限られるものではない。

20

#### 【0098】

防湿性保護フィルム20に屈折率が高い材料を用いた場合には、内部に入射した励起光の一部がフィルムの上下の界面で繰り返し反射して、走査された場所から離れた場所まで伝搬し、輝尽発光を放出させ鮮鋭性が低下することがあり、鮮鋭性が低下する。励起光は赤から赤外の長波長のコヒーレントな光であるために、積極的に散乱光や反射光を吸収しない限り、防湿性保護フィルム20内部や読み取り装置内部の空間で吸収される量は少なく、離れた場所まで伝搬し鮮鋭性を悪化する。励起光吸収層は、この散乱光や反射光を抑制する効果があると推測される。

30

#### 【0099】

この効果は、防湿性保護フィルム20の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が0.01以上であることによって顕著となる。ここで、算術平均傾斜  $a$  とは、JIS-B0660(1998)による算術平均傾斜角  $a$  のことである。

#### 【0100】

この値付近の算術平均傾斜  $a$  で、保護層界面での励起光の全反射が防止されると推測されるが、励起光吸収層が防湿性保護フィルム20に備わっていない場合はこの効果は小さいことから、上記効果は励起光吸収層の散乱防止効果と、防湿性保護フィルム20の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  の全反射防止の相乗効果であると推測される。なお、防湿性保護フィルム20の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  が0.1以上であると励起光の透過率が低下するため好ましくない。

40

#### 【0101】

防湿性保護フィルム20の外側の表面の算術平均傾斜  $a$  を大きくするためには、表面型押しによる方法や、マット材などの添加材を添加する方法がある。また、防湿性保護フィルム20表面にシリカ等の無機物を分散したフッ素系樹脂含有樹脂組成物層液を塗設する方法や、複数枚のフィルムを積層する方法において、最表面の樹脂フィルム種を選択する方法等があるが、これに限られるものではない。

#### 【0102】

各種表面形状の樹脂フィルムは広く市場に出回っており、必要とされる算術平均傾斜  $a$  を有するフィルムを選択することは容易である。表面粗さは、使用する樹脂フィルムの

50

粗さを選択することや樹脂フィルム表面に無機物等を含んだ塗膜を塗設することで容易に調整できる。また、この塗膜を着色し励起光吸収層とすることも可能である。さらに近時では任意の表面粗さの樹脂フィルムは容易に入手可能である。

#### 【0103】

なお、防湿性保護フィルム20に樹脂フィルムを使用する場合、必要とされる耐傷性や防湿性にあわせて、樹脂フィルムや樹脂フィルムに金属酸化物などを蒸着した蒸着フィルムなどを複数枚積層した構成としてもよい。

#### 【0104】

この場合は、積層された樹脂フィルム間に励起光吸収層を設けることによって、励起光吸収層が物理的な衝撃や化学的な変質から保護され、安定したプレート性能が長期間維持できより好ましい。励起光吸収層は複数箇所に設けてもよいし、樹脂フィルムを積層するための接着層に着色剤を含有させ励起光吸収層としてもよい。

10

#### 【0105】

上記の防湿性保護フィルムを、所定の大きさに断裁された蛍光体シート10の上下に配置し、蛍光体シート10の周縁部より外側の領域で上下の防湿性保護フィルム20を融着あるいは接着剤により接着する。これにより図1に示すような封止構造を形成することができる。蛍光体シート10への水分の進入をより確実に阻止することができる。

#### 【0106】

また、この封止構造を実現するにあたって、防湿性保護フィルム20の蛍光体シート10に接する側の面に、熱融着性を有する樹脂の層を設けることにより、蛍光体シート10の周縁部より外側の領域で、上下の防湿性保護フィルム20が融着可能となり封止作業を効率化できる。

20

#### 【0107】

ここで熱融着性フィルムとは、一般に使用されるインパルスシーラーで融着可能な樹脂フィルムのことで、例えばエチレン酢酸ビニルコポリマー(EVA)やポリプロピレン(PP)フィルム、ポリエチレン(PE)フィルム等が挙げられるが、これに限られるものではない。

#### 【0108】

防湿性保護フィルム20に融着フィルムを使用する場合は、必要とされる防湿性にあわせて融着フィルムを複数枚積層することにより最適な防湿性とすることができる。この場合の積層方法としては、一般に知られているどのような方法でもかまわないが、望ましくは、ドライラミネート方式が作業性の面で優れている。

30

#### 【0109】

以下、本発明を実施例により説明する。なお、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0110】

(塗布設置型の蛍光体シートの作製)

輝尽性蛍光体( $0.85\text{BaFBr} \cdot 0.15\text{I} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ )200g、ポリウレタン樹脂(大日本インキ化学工業社製、パンデックスT5265)8.0g、及び黄変防止剤：エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、EP1001)2.0gをメチルエチルケトンに添加し、プロペラミキサーによって分散し、粘度が $30\text{Pa} \cdot \text{s}$ (25)の蛍光体層形成用塗布液を調製した。この塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム 厚さ： $300\mu\text{m}$ )の上に塗布乾燥し、輝尽性蛍光体層(厚さ： $230\mu\text{m}$ )を塗設した輝尽性蛍光体サンプル(蛍光体シート)を得た。

40

#### 【0111】

(気相堆積型の蛍光体シートの作製)

支持体(1mm厚、面積 $410\text{mm} \times 410\text{mm}$ の結晶化ガラス(日本電気ガラス社製))を気相堆積装置に入れ、次いで、蛍光体原料( $\text{CsBr} : 0.0001\text{Eu}$ )をプレス成形してルツボに充填し、水冷した後に蒸着装置内に入れ、蒸着源とした。支持体と蒸着源との距離は60cmとした。支持体と蒸着源との間にはアルミニウム製のスリットを

50

配置した。

#### 【0112】

その後、気相堆積装置内を排気口にポンプを接続して排気し、更にガス導入口から窒素を導入して（流量  $1000 \text{ sccm}$  ( $\text{sccm} : \text{standard cc/min}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min}$ )))、装置内の真空度を  $6.65 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  に維持した。この状態で蒸着源を  $650^\circ\text{C}$  に加熱し、支持体の一方の面に、 $\text{CsBr} : 0.0001 \text{ Eu}$  からなる輝尽性蛍光体を気相堆積させた。

#### 【0113】

輝尽性蛍光体の蒸気はアルミニウム製のスリットを通して支持体の法線方向に対して  $0^\circ$  の入射角度で入射するようにし、支持体と平行な方向に支持体を搬送しながら、蒸着を行った。輝尽性蛍光体層の膜厚が  $400 \mu\text{m}$  となったところで蒸着を終了させ、輝尽性蛍光体サンプル（蛍光体シート）を作製した。

#### 【0114】

（保護フィルム1の作製）

蛍光体シートの保護フィルムには、表1に示す各種の算術平均傾斜  $\alpha$  を有する厚さ  $12 \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを使用した。PETフィルムの蛍光体側に接する側に接着剤（バイロン300：東洋紡株式会社製）を塗布乾燥し、接着層（ $1 \mu\text{m}$ ）とした。

#### 【0115】

（励起光吸収層の作製）

フッ素系樹脂：フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体（旭硝子社製ルミフロンLF100、50質量%キシレン溶液）50g、架橋剤：イソシアネート（日本ポリウレタン社製コロネートHX、固形分：100質量%）5g、及びアルコール変性シリコンオリゴマー（ジメチルポリシロキサン骨格を有し、両末端に水酸基（カルビノール基）を有するもの、信越化学工業社製X-22-2809、固形分：66質量%）0.5gをメチルエチルケトン溶媒に添加し、粘度  $0.1 \sim 0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の塗布液を作った。次いで、この塗布液に、予めメチルエチルケトンに分散させた有機系青色着色剤（ザボンファーストブルー3G、ヘキスト社製）とシリカ（粒径  $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ）の混合分散液を添加し、PETフィルムの表面にドクターブレードを用いて塗布した。このPETフィルムを  $120^\circ\text{C}$  で20分間熱処理し、塗布液を熱硬化させることで励起光吸収層を形成した。

#### 【0116】

このときの着色剤及びシリカの添加量を調節することで任意の光線透過率を有する励起光吸収層を作製した。ここでいう励起光吸収層の光線透過率とは、He-Neレーザー光（ $633 \text{ nm}$ ）の光波長における光透過率を、該励起光吸収層を有しないことだけが異なる保護フィルム1または2の光透過率と比較した場合の値とした。

#### 【0117】

（裏面保護フィルムの作製）

蛍光体シートの支持体面側の保護フィルムは、シーラントフィルム/アルミ箔フィルム  $9 \mu\text{m}$  / ポリエチレンテレフタレート（PET） $188 \mu\text{m}$  の構成のドライラミネートフィルムとした。またこの場合の接着層の厚みは  $1.5 \mu\text{m}$  で2液反応型のウレタン系接着剤を使用した。

#### 【0118】

（保護フィルム2の作製）

蛍光体シートの蛍光体面側の保護フィルムとして、下記（A）で示された構成のものを使用した。

マット化フィルム/VMPET12/シーラントフィルム30・・・（A）

#### 【0119】

ここで、マット化フィルムとは、表面がマット加工された各種フィルム（市販品）であり、VMPETとは、アルミナ蒸着PET（市販品：東洋メタライジング社製）であり、シーラントフィルムとは、CPP（キャストングポリプロピレン）からなる熱融着性フィ

10

20

30

40

50

ルムである。また各樹脂フィルムの後ろの数字はフィルムの膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) を示す。また上記「/」はドライラミネーション接着層で、接着層の厚みが  $2.5\mu\text{m}$  であることを意味する。使用したドライラミネーション用の接着剤は 2 液反応型のウレタン系接着剤である。

#### 【0120】

( 励起光吸収層の作製 )

この時使用した接着剤溶液に、予めメチルエチルケトンに分散溶解させた有機系青色着色剤 ( ザボンファーストブルー 3 G、ヘキスト社製 ) を添加しておくことで、接着層を励起光吸収層とした。また同時にマット化フィルムの品種を変更することで表面の算術平均傾斜  $a$  を調節して各種の算術平均傾斜  $a$  を有する積層保護フィルムを作製した。

10

#### 【0121】

上記の塗布設置型または気相堆積型の蛍光体シート、保護フィルム 1 または 2、裏面保護フィルムを使用し、以下の各種放射線画像変換パネルを作製した。

#### 【実施例 1】

#### 【0122】

塗布設置型の蛍光体シートを  $45\text{cm} \times 45\text{cm}$  の正方形に断裁した。保護フィルム 1 に用いられる PET フィルムには表面の算術平均傾斜  $a = 0.017$  であるものを使用した。また励起光吸収層には着色剤を入れず、光線透過率が  $99.5\%$  となるようにした。

#### 【0123】

保護フィルム 1 を蛍光体シートの輝尽性蛍光体層側に配置するとともに裏面保護フィルムを支持体側に配置した。保護フィルム 1 は励起光吸収体層側の面を輝尽性蛍光体層側に向けて配置した。

20

#### 【0124】

減圧下で保護フィルム 1 と、裏面保護フィルムとを周縁部でインパルスシーラーを用いて融着することにより蛍光体シートを封止した。なお、融着部から蛍光体シートの周縁部までの距離は  $1\text{mm}$  となるように融着した。融着に使用したインパルスシーラーのヒーターは  $8\text{mm}$  幅のものを使用した。

#### 【実施例 2】

#### 【0125】

実施例 1 の PET フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.014$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $95.0\%$  となるようにした。

30

#### 【実施例 3】

#### 【0126】

実施例 1 の PET フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.019$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $90.0\%$  となるようにした。

#### 【実施例 4】

#### 【0127】

実施例 1 の PET フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.050$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $80.0\%$  となるようにした。

40

#### 【実施例 5】

#### 【0128】

実施例 1 の PET フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.100$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $70.0\%$  となるようにした。

#### 【実施例 6】

#### 【0129】

実施例 1 の蛍光体シートに気相堆積型のものを使用した。また PET フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.017$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $95.0\%$  となるようにした。

#### 【0130】

50

## &lt; 比較例 1 &gt;

実施例 1 の P E T フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.006$  であるものを使用した。また励起光吸収層には着色剤を入れず、光線透過率が  $99.5\%$  となるようにした。

【 0 1 3 1 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

実施例 1 の P E T フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.011$  であるものを使用した。また励起光吸収層には着色剤を入れず、光線透過率が  $99.5\%$  となるようにした。

【 0 1 3 2 】

## &lt; 比較例 3 &gt;

実施例 1 の P E T フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.006$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $98.0\%$  となるようにした。 10

【 0 1 3 3 】

## &lt; 比較例 4 &gt;

実施例 1 の P E T フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.010$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $98.0\%$  となるようにした。

【 0 1 3 4 】

## &lt; 比較例 5 &gt;

実施例 1 の蛍光体シートに気相堆積型のものを使用した。また P E T フィルムに表面の算術平均傾斜  $a = 0.006$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $95.0\%$  となるようにした。 20

【 実施例 7 】

【 0 1 3 5 】

実施例 1 の保護フィルム 1 の代わりに保護フィルム 2 を用いた。保護フィルム 2 に用いられるマット化フィルムには表面の算術平均傾斜  $a = 0.014$  であるものを使用した。また励起光吸収層には着色剤を入れず、光線透過率が  $99.5\%$  となるようにした。保護フィルム 2 はシーラントフィルム側の面を輝尽性蛍光体層側に向けて配置した。

【 実施例 8 】

【 0 1 3 6 】

実施例 7 の励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $95.0\%$  となるようにした。

【 実施例 9 】

【 0 1 3 7 】

実施例 7 のマット化フィルムに、表面の算術平均傾斜  $a = 0.019$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $90.0\%$  となるようにした。

【 実施例 10 】

【 0 1 3 8 】

実施例 7 のマット化フィルムに、表面の算術平均傾斜  $a = 0.050$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $80.0\%$  となるようにした。

【 実施例 11 】

【 0 1 3 9 】

実施例 7 のマット化フィルムに、表面の算術平均傾斜  $a = 0.100$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $70.0\%$  となるようにした。 40

【 実施例 12 】

【 0 1 4 0 】

実施例 7 の蛍光体シートに気相堆積型のものを使用した。またマット化フィルムに、表面の算術平均傾斜  $a = 0.017$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $95.0\%$  となるようにした。

【 0 1 4 1 】

## &lt; 比較例 6 &gt;

実施例 7 のマット化フィルムに、表面の算術平均傾斜  $a = 0.006$  であるものを使用した。また励起光吸収層には着色剤を入れず、光線透過率が  $99.5\%$  となるようにし 50



た。

【 0 1 4 2 】

< 比較例 7 >

実施例 7 のマット化フィルムに、表面の算術平均傾斜  $a = 0.006$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $98.0\%$  となるようにした。

【 0 1 4 3 】

< 比較例 8 >

実施例 7 のマット化フィルムに、表面の算術平均傾斜  $a = 0.010$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $98.0\%$  となるようにした。

【 0 1 4 4 】

< 比較例 9 >

実施例 7 の蛍光体シートに気相堆積型のものを使用した。またマット化フィルムに、表面の算術平均傾斜  $a = 0.006$  であるものを使用した。また励起光吸収層に着色剤を入れ、光線透過率が  $95.0\%$  となるようにした。

【 0 1 4 5 】

《放射線画像変換パネルの評価》

上記により作製した放射線画像変換パネルを用い、以下の評価を実施した。

【 0 1 4 6 】

1) 鮮鋭性の評価

放射線画像変換パネルに鉛製の MTF チャートを通して管電圧  $80\text{ kVp}$  の X 線を照射した後、パネル He - Ne レーザー光 ( $633\text{ nm}$ ) で操作して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器 (分光感度 S - 5 の光電子像倍管) で受光して電気信号に変換し、これをアナログ / デジタル変換してハードディスクに記録し、記録をコンピュータで分析してハードディスクに記録されている X 線像の変調伝達関数 (MTF) を調べた。下記の表 1 には空間周波数 1 サイクル / mm における MTF 値 (%) が示されている。この場合 MTF 値が高いほど鮮鋭性がよい。

【 0 1 4 7 】

2) 画像ムラ、線状ノイズの評価

放射線画像変換パネルに管電圧  $80\text{ kVp}$  の X 線を照射した後、パネルを He - Ne レーザー光 ( $633\text{ nm}$ ) で操作して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器 (分光感度 S - 5 の光電子像倍管) で受光して電気信号に変換し、これを画像再生装置によって画像として再生し出力装置より 2 倍に拡大してプリントアウトし、得られたプリント画像を目視により観察して画像ムラや線状ノイズの出現を評価した。画像ムラ及び線状ノイズそれぞれについて下記のように評価し表 1 に示した。

： 画像ムラや線状ノイズが全くない

： 面内の 1 ~ 2 カ所に淡い画像ムラや線状ノイズが見られる

： 面内の 3 ~ 4 カ所に淡い画像ムラや線状ノイズが見られる

×： 面内の 5 カ所以上に画像ムラや線状ノイズが見られるが、濃いところが 4 カ所以下

××： 面内の 5 カ所以上に濃い画像ムラや線状ノイズが見られる

【 0 1 4 8 】

3) 画像の傷に対する強度の評価

新東科学社製の連続加重式引掻強度 (スクラッチ) 試験機 HEIDON - 18 を用いて測定した。1 mil のサファイア針を用いて適宜加重を変えて、放射線画像変換パネル A (基準品：測定すべき B の保護層と同じ材質からなり、保護層表面の算術平均傾斜  $a = 0.009$  である放射線画像変換パネル) 及び B (測定サンプル) のスクラッチ試験を実施した。

【 0 1 4 9 】

次いで光学濃度 1.0 のベタ画像を出力した時にスクラッチ試験による保護層表面の傷について、画像影響を目視で確認可能な荷重を読み取った。この評価を 10 サンプル行った平均の荷重を A、B 各々求め、A を基準とした B の平均荷重の比 (B の傷の開始する 1

10

20

30

40

50

0 サンプルの平均荷重 / A の傷の開始する 10 サンプルの平均荷重) を B の画像の傷に対する強度とした。なお、下記のように評価して表 1 に示した。

1.3 倍以上 : 1.0 倍以上 1.3 倍未満 : 1.0 倍未満 : ×

【0150】

以上、1) ~ 3) により得られた評価結果を、下記表 1 に示した。

【表 1】

	蛍光体シート	保護フィルム	算術平均傾斜 $\Delta a$	着色剤	透過率 (%)	鮮鋭性 (%)	傷に対する強度	画像ムラ、線状ノイズ
実施例 1	塗布設置型	1	0.017	なし	99.5	64	○	△
実施例 2	塗布設置型	1	0.014	あり	95.0	76	○	◎
実施例 3	塗布設置型	1	0.019	あり	90.0	79	○	◎
実施例 4	塗布設置型	1	0.050	あり	80.0	80	○	◎
実施例 5	塗布設置型	1	0.100	あり	70.0	81	○	◎
実施例 6	気相堆積型	1	0.017	あり	95.0	80	○	◎
比較例 1	塗布設置型	1	0.006	なし	99.5	61	×	××
比較例 2	塗布設置型	1	0.011	なし	99.5	64	△	×
比較例 3	塗布設置型	1	0.006	あり	98.0	69	×	×
比較例 4	塗布設置型	1	0.010	あり	98.0	75	△	○
比較例 5	気相堆積型	1	0.006	あり	95.0	79	×	△
実施例 7	塗布設置型	2	0.014	なし	99.5	66	○	○
実施例 8	塗布設置型	2	0.014	あり	95.0	77	○	◎
実施例 9	塗布設置型	2	0.019	あり	90.0	80	○	◎
実施例 10	塗布設置型	2	0.050	あり	80.0	81	○	◎
実施例 11	塗布設置型	2	0.100	あり	70.0	82	○	◎
実施例 12	気相堆積型	2	0.017	あり	95.0	81	○	◎
比較例 6	塗布設置型	2	0.006	なし	99.5	62	×	××
比較例 7	塗布設置型	2	0.006	あり	98.0	70	×	×
比較例 8	塗布設置型	2	0.010	あり	98.0	77	△	○
比較例 9	気相堆積型	2	0.006	あり	95.0	79	×	△

10

20

30

【0151】

輝尽性蛍光体層を被覆する保護フィルムの表面の算術平均傾斜  $a$  が 0.013 以上であるものは、表面の算術平均傾斜  $a$  が 0.009 であるものに対し、傷に対する強度が 1.3 倍以上であった。

【0152】

励起光吸収層に着色剤を入れた場合と入れない場合では、入れたもののほうが画像ムラや線状ノイズが少なかった。

【0153】

以上示したように、本発明によれば、高い耐傷性を有しながら、画像のムラや線状ノイズがなく、かつ鮮鋭度の向上した放射線画像を形成することができる放射線画像変換パネルを得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0154】

【図 1】本発明の放射線画像変換パネルの形態例を示す断面図である。

【図 2】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方法を示す断面図である。

。

【図 3】放射線画像変換パネルを用いた撮像方法を示す模式図である。

【符号の説明】

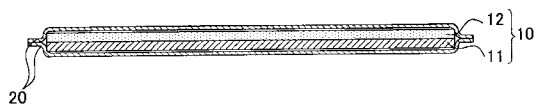
【0155】

10 蛍光体シート

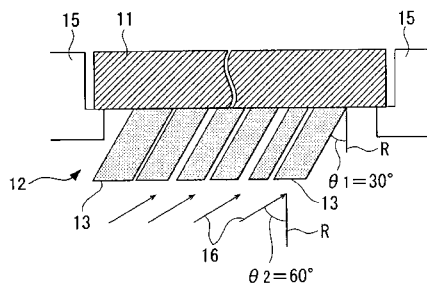
50

- 1 1 支持体
- 1 2 輝尽性蛍光体層
- 2 0 防湿性保護フィルム

【図 1】



【図 2】



【図 3】

