



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0114211
(43) 공개일자 2013년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01T 1/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7018945

(22) 출원일자(국제) 2012년01월25일

심사청구일자 2013년07월18일

(85) 범역문제총일자 2013년07월18일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/000452

(86) 국제출판번호 FCI/JI 2012/000452
(87) 국제코덱번호 WO 2012/105185

(87) 국제증개번호 WO 2012/105185
국내고유번호 20121102810021

국제공개일자 2012년08월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-019432 2011년02월01일 일본(JP)

(71) 출원인

가부시끼가이샤 도시바

일본국 도꾜도 미나또꾸 시바우라 1쪽메 1방 1고

도시바 텐시칸 디바이스 가봉시키가이샤

의본 도치기케 오타와란시 심묘의식간미 1385반최

들은 노사기술 노리마리사 시노사사카이 1555년사
반면기

(72) 발명자

홈마 가츠히사

일본 도치기켄 오타와라시 시모이시가미 1385반치

도시바 덴시칸 디바이스 가부시키가이샤 내

(74) 대리인

원석희, 이동기, 박장규, 김민철, 박지하, 김명신

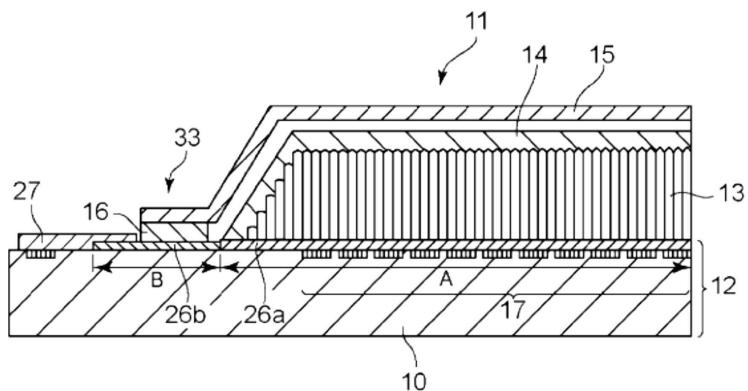
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 방사선 검출기

(57) 요약

본 발명은 신틸레이터층과 기판의 밀착력 및 방습체와 기판의 밀착력 모두 우수하고, 냉열 환경이나 고온고습 환경에서의 신뢰성이 높은 방사선 검출기를 제공한다. 화소(17)를 갖는 어레이 기판(12)과, 화소(17) 상에 형성되는 신틸레이터층(13)과, 신틸레이터층(13)을 덮도록 형성되는 도전성의 방습체(15)와, 방습체(15)와 어레이 기판(12)을 접착하는 접착층(16)을 구비하고, 어레이 기판(12)은 적어도 액티브 영역(A)과 접착 영역(B)으로 구획되는 방사선 검출기(11)에 있어서, 액티브 영역(A)에는 신틸레이터층(13) 형성면에 유기 수지의 보호막(26a)이 설치되고 접착 영역(B)에는 접착층(16) 형성면에 무기의 보호막(26b)이 설치된다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

적어도 액티브 영역과 접착 영역으로 구획되고 상기 액티브 영역내에 위치하여 형광을 전기 신호로 변환하는 광전변환소자와 상기 액티브 영역내의 최표층에 위치하는 유기 수지 보호층과 상기 접착 영역의 최표층에 위치하는 무기보호막을 갖는 기판,

상기 광전변환소자를 덮도록 상기 유기 수지 보호층상에 형성되어 방사선을 상기 형광으로 변환하는 신틸레이터층,

상기 신틸레이터층을 덮도록 형성된 방습체, 및

상기 무기 보호층상에 형성되어 상기 방습체와 상기 기판을 접착하는 접착층을 구비하는 방사선 검출기.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기 수지 보호막은 열가소성 유기 수지로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 방사선 검출기.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 무기 보호막은 질화규소, 산화규소, 탄화규소 및 이들의 복합재료 중 어느 하나로 형성되어 있는 방사선 검출기.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 접착층은 UV 경화형 접착제로 형성되어 있는 방사선 검출기.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 접착층은 UV경화형 접착제로 형성되어 있는 방사선 검출기.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 신틸레이터층과 상기 방습체 사이에 형성되어 상기 형광을 반사하는 반사막을 추가로 구비하는 방사선 검출기.

명세서

기술 분야

[0001] 여기에 기재되는 실시형태는 전반적으로 방사선을 검출하는 방사선 검출기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신세대의 X선 진단용 검출기로서 액티브 매트릭스를 사용한 평면형의 X선 검출기가 개발되어 있다. 상기 X선 검출기에 조사된 X선을 검출함으로써 X선 촬영상, 또는 실시간의 X선 화상이 디지털 신호로서 출력된다. 상기 X선 검출기에서는 X선을 신틸레이터층에 의해 가시광 즉 형광으로 변환시키고, 상기 형광을 비정질 실리콘(a-Si) 포토다이오드, 또는 CCD(Charge Coupled Device) 등의 광전변환소자에서 신호 전하로 변환함으로써 화상을 취득하고 있다.

- [0003] 신틸레이터층의 재료로서는 일반적으로 요오드화 세슘(CsI):나트륨(Na), 요오드화 세슘(CsI):탈륨(Tl), 요오드화 나트륨(NaI), 또는 산황화가돌리늄(Gd₂O₂S) 등, 여러 가지의 것이 있고, 용도나 필요한 특성에 따라 구분하여 사용된다.
- [0004] 신틸레이터층은 다이싱 등에 의해 흄을 형성하거나 주상 구조가 형성되도록 증착법으로 퇴적함으로써 해상도 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0005] 신틸레이터층의 상부에는 형광의 이용 효율을 높여 감도 특성을 개선할 목적으로 반사막이 형성되는 경우가 있다. 반사막은 신틸레이터층에서 발광한 형광 중 광전변환소자측에 대하여 반대측을 향하는 형광을 반사막에서 반사시키고, 광전변환소자측에 도달하는 형광을 증대시키는 것이다.
- [0006] 반사막을 형성하는 예로서는 은 합금이나 알루미늄 등 형광반사율이 높은 금속층을 신틸레이터층 상에 성막하는 방법이나, TiO₂ 등의 광산란성 물질과 바인더 수지로 이루어진 광산란 반사성의 반사막을 도포 형성하는 방법 등이 알려져 있다. 또한, 신틸레이터막상에 형성하는 것이 아니고 알루미늄 등의 금속 표면을 갖는 반사판을 신틸레이터층에 밀착시켜 형광을 반사시키는 방식도 실용화되어 있다.
- [0007] 또한, 신틸레이터층이나 반사층(또는 반사판 등)을 외부 분위기로부터 보호하여 습도 등에 의한 특성의 열화를 억제하기 위한 방습 구조는 검출기를 실용적인 제품으로 하는 측면에서 중요한 구성 요소가 된다. 특히 습도에 대하여 열화가 큰 재료인 CsI:Ti막이나 CsI:Na막을 신틸레이터층으로 하는 경우에는 높은 방습 성능이 요구된다.
- [0008] 종래의 방습 구조로서는 AL박 등의 모자 형상의 방습체를 주변부에서 기판과 접착 밀봉하여 방습성능을 갖는 구조가 있다.
- [0009] 상기 AL 모자 형상의 방습체를 그 차양부에서 기판과 접착 시일한 구조는 폴리파라자일렌 등의 유기막의 방습체를 사용한 경우와 비교하여 방습 성능에서는 분명히 우수하다. 또한 도전성 재료로 어레이 기판의 대부분을 덮음으로써 실드 효과에 의해 노이즈 특성의 저감 효과도 얻어진다.
- [0010] 상기 방사선 검출기에서는 포토다이오드 등의 광전 변환 소자와 스위칭 소자(TFT)를 포함하는 화소가 기판상에 매트릭스 형상으로 형성되지만, 상기 기판은 신틸레이터층이 상부에 형성되는 화소 영역인 액티브 영역, 신틸레이터층을 피복하는 방습체가 접착층을 통하여 기판과 접착되는 접착 영역, 액티브 영역으로부터의 배선과 기판의 외부 회로를 전기적으로 접속하는 텁 패드(TAB Pad)부 등으로 구분된다.
- [0011] 액티브 영역 상에는 예를 들어 CsI:Tl막 등의 신틸레이터층이 진공증착법 등에 의해 형성되지만, 신틸레이터층과 기판의 밀착력은 그 후의 공정이나 제품 출하 후의 신뢰성에 있어 매우 중요하다. 밀착력이 약한 경우에는 신틸레이터층의 기판으로부터의 박리에 의한 특성 열화나 면내(面內)의 특성 편차가 발생하고, 제품으로서 치명적인 상태가 된다. 특히, 신틸레이터층 상에 TiO₂ 세립과 바인더 수지로 이루어진 도포·건조 타입의 반사막을 형성하는 경우에는 반사막 건조 시의 응력이나 제품이 고온이나 저온 상태에 놓인 경우의 열팽창 차에 의한 응력 등에 의해, 기판으로부터 신틸레이터층이 박리되기 쉽다. 따라서, 상기 밀착력 확보를 위해서는 신틸레이터층이 부착되는 기판 최표층의 재질이 중요해진다.
- [0012] 한편, 접착 영역에서는 접착층의 재질과 기판의 밀착력이 중요해진다. 상기 밀착력은 초기 상태도 당연하지만, 고온고습 상태나 냉열 상태에서의 열화도 억제하고 장시간의 방습신뢰성을 확보할 필요가 있다. 밀착력의 열화는 방습밀봉성의 저하로 이어져, 방습체와 접착층의 계면, 접착층과 기판의 계면, 또는 접착층 자체로부터의 투습으로 연결되며, 내부의 CsI:Tl막 등 신틸레이터층의 특성 열화를 일으킨다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2009-128023호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 일반적으로 접착층에 대해서 밀착력을 확보하는 데에 적합한 기판의 최표층 재질과, CsI:Tl 증착막 등의 신틸레이터층에 대해서 밀착력을 확보하기에 적합한 기판의 최표층 재질은 일치하지 않는다. 이 때문에, 기판의 표층에 사용되는 종래의 재질에서는 신틸레이터층과의 밀착력 또는 방습체와의 밀착력 중 어느 하나 또는 어느쪽도 충분하지 않고, 냉열 환경이나 고온고습 환경에서의 신뢰성이 부족한 결과를 초래하기 쉬웠다.

과제의 해결 수단

- [0015] 실시형태의 방사선 검출기는 적어도 액티브 영역과 접착 영역으로 구획되고, 상기 액티브 영역내에 위치하여 형광을 전기 신호로 변환하는 광전변환소자와 상기 액티브 영역내의 최표층에 위치하는 유기 수지 보호층과 상기 접착 영역의 최표층에 위치하는 무기보호막을 갖는 기판과, 상기 광전변환소자를 덮도록 상기 유기수지 보호층 상에 형성되어 방사선을 상기 형광으로 변환하는 신틸레이터층과, 상기 신틸레이터층을 덮도록 형성된 방습체와, 상기 무기 보호층 상에 형성되어 상기 방습체와 상기 기판을 접착하는 접착층을 구비하는 것을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 일 실시형태에 의한 방사선 검출기를 도시한 사시도이다.
 도 2는 동 방사선 검출기의 단면도이다.
 도 3a는 동 방사선 검출기의 방습체인 AL 모자의 모식도로, 평면도이다.
 도 3b는 동 방사선 검출기의 방습체인 AL 모자의 모식도로, 측면도이다.
 도 4는 다른 실시형태에 의한 방사선 검출기를 나타내는 단면도이다.
 도 5는 또 다른 실시형태에 의한 방사선 검출기를 나타내는 단면도이다.
 도 6은 실시예 1의 결과를 나타내는 평면도이다.
 도 7은 실시예 2의 측정방법을 나타내는 개략도이다.
 도 8은 실시예 2의 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 몇 개의 실시형태에 의한 방사선 검출기에 대해서 도면을 참조하여 설명한다.
 [0018] (방사선 검출기의 전체 구조)
 [0019] 도 1은 일 실시형태에 의한 방사선 검출기의 사시도, 도 2는 그 방사선 검출기의 단면도를 나타내는 것이다.
 [0020] 방사선 검출기(11)는 방사선상인 X선상을 검출하는 X선 평면 센서이고 예를 들어 일반 의료용도 등에 사용되고 있다.
 [0021] 상기 방사선 검출기(11)는 도 1 및 도 2에 도시한 바와 같이 형광을 전기신호로 변환하는 광전 변환 소자가 형성된 기판인 어레이 기판(12), 상기 어레이 기판(12)의 한 주면(正面)인 표면상에 설치되고 입사되는 X선을 형광으로 변환하는 신틸레이터층(13), 상기 신틸레이터층(13) 상에 설치되고 신틸레이터층(13)으로부터의 형광을 어레이 기판(12)측으로 반사시키는 반사막(14), 신틸레이터층(13) 및 반사막(14) 상에 설치되고 외부 공기나 습도로부터 보호하는 방습체(15), 방습체(15)와 어레이 기판(12)을 접착하는 접착층(16)을 구비하고 있다.
 [0022] (어레이 기판(12))
 [0023] 어레이 기판(12)은 신틸레이터층(13)에 의해 X선으로부터 가시광으로 변환된 형광을 전기 신호로 변환하는 것으로 유리 기판(10), 상기 유리 기판(10) 상에 매트릭스 형상으로 형성된 화소(17), 행방향을 따라서 설치된 복수의 제어선(또는 게이트 라인)(18), 열방향을 따라서 설치된 복수의 신호선(또는 시그널 라인)(19), 각 제어선(18)이 전기적으로 접속된 도시하지 않은 제어회로와, 각 신호선(19)이 전기적으로 접속된 도시하지 않은 증폭/변환부를 구비하고 있다.
 [0024] 또한, 각 화소(17)내에는 각각 광전변환소자로서의 포토다이오드(21)가 설치되어 있다. 이들 포토다이오드(21)는 신틸레이터층(13)의 하부에 설치되어 있다.

- [0025] 또한, 각 화소(17)는 포토다이오드(21)에 전기적으로 접속된 스위칭 소자로서의 박막트랜지스터(TFT)(22), 포토다이오드(21)에서 변환한 신호 전하를 축적하는 전하축적부로서의 도시하지 않은 축적 커패시터를 구비하고 있다. 또한, 축적 커패시터는 포토다이오드(21)의 용량이 겹하는 경우도 있고 반드시 필요한 것은 아니다.
- [0026] 각 박막 트랜지스터(22)는 포토다이오드(21)로의 형광의 입사에서 발생한 전하를 축적 및 방출시키는 스위칭 기능을 담당한다. 박막 트랜지스터(22)는 비정질 반도체로서의 아몰포스 실리콘(a-Si), 또는 다결정 반도체인 폴리실리콘(P-Si) 등의 반도체 재료로 적어도 일부가 구성되어 있다.
- [0027] 도 1에 도시한 제어선(18)은 각 화소(17) 사이에 행방향을 따라서 설치되고, 동일한 행의 각 화소의 박막 트랜지스터(22)의 게이트 전극(도시하지 않음)에 전기적으로 접속되어 있다.
- [0028] 도 1에 도시한 신호선(시그널 라인)(19)은 각 화소(17)간에 열방향을 따라서 설치되고, 동일한 열의 각 화소의 박막 트랜지스터(22)의 소스 전극(도시하지 않음)에 전기적으로 접속되어 있다.
- [0029] 제어회로는 각 박막 트랜지스터(22)의 동작 상태, 즉 온 및 오프를 제어하는 것으로 유리 기판(10)의 표면에서의 행방향을 따른 측 가장자리에 실장되어 있다.
- [0030] 증폭/변환부는 예를 들어 각 신호선(19)에 대응하여 각각 설치된 복수의 전하 증폭기, 이를 전하 증폭기가 전기적으로 접속된 병렬/직렬 변환기, 상기 병렬/직렬 변환기가 전기적으로 접속된 아날로그 디지털 변환기를 갖고 있다.
- [0031] (보호막(26a, 26b))
- [0032] 도 2에 도시한 바와 같이 어레이 기판(12)의 액티브 영역(A) 상에는 화소(17) 등을 보호하기 위해 보호막(26a)이 형성된다. 상기 보호막(26a)은 실시예 1에서 후술한 바와 같이 신틸레이터층(13)과의 밀착성의 관점에서 유기 수지로 형성되고, 바람직하게는 아크릴계, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌, 부티랄계 등의 열가소성 수지이고 가장 바람직하게는 아크릴계 수지이다.
- [0033] 한편, 어레이 기판(12)에서 접착층(16)이 형성되는 접착 영역(B)에서는 밀착력을 향상시키기 위한 보호막(26b)이 형성된다. 상기 보호막(26b)은 실시예 2에서 후술한 바와 같이 무기막으로 형성된다.
- [0034] (신틸레이터층(13))
- [0035] 신틸레이터층(13)은 입사되는 X선을 가시광 즉 형광으로 변환하는 것으로, 예를 들어 요오드화 세슘(CsI):탈륨(Tl), 또는 요오드화 나트륨(NaI):탈륨(Tl) 등에 의해 진공증착법으로 주상 구조로 형성한 것, 또는 산황화가돌리늄(Gd₂O₂S) 형광체 입자를 바인더재와 혼합하고, 어레이 기판(12) 상에 도포하여 소성 및 경화하며, 다이서에 의해 다이싱하는 등으로 홈부를 형성하여 사각형상으로 형성한 것 등이 있다.
- [0036] 이들 기둥 간에는 대기, 또는 산화방지용 질소(N₂) 등의 불활성 가스를 봉입하고 또는 진공 상태로 하는 것도 가능하다.
- [0037] 예를 들어, 신틸레이터층(13)에 CsI:Tl의 증착막을 사용하고 막두께는 약 600μm, CsI:Tl의 주상 구조 결정의 기둥(필러)의 굵기가 최표면에서 8~12μm 정도인 사용할 수 있다.
- [0038] (반사막(14))
- [0039] 신틸레이터층(13)상에 형성되는 반사막(14)은 포토다이오드와 반대측에 발해진 형광을 반사하여 포토다이오드에 도달하는 형광 광량을 증대시키는 것이다.
- [0040] 반사막(14)으로서는 은 합금이나 알루미늄 등 형광반사율이 높은 금속을 신틸레이터층(13)상에 성막한 것, 알루미늄 등의 금속 표면을 갖는 반사판을 신틸레이터층(13)에 밀착시킨 것, TiO₂ 등의 광산란성 물질과 바인더 수지로 이루어진 화산 반사성의 반사층을 도포 형성한 것 등이 있다.
- [0041] 구체적으로는 광반사재로서 평균입자직경 0.3μm 정도의 TiO₂의 미세 분말을 부티랄계 등 바인더 수지와 용매로 혼합 도포하고 신틸레이터층(13)상에 도포 건조시킨 것을 적용할 수 있다. 도포는 예를 들어 디스펜서를 사용하여 XY 스테이지의 구동에 의해 라인 도포의 반복에 의해 영역 형상으로 형성할 수 있다.
- [0042] 또한, 반사막(14)은 방사선 검출기(11)에 요구되는 해상도, 휘도 등의 특성에 의해 생략할 수도 있다.
- [0043] (방습체(15))

- [0044] 방습체(15)는 신틸레이터층(13)이나 반사막(14)을 외부 분위기로부터 보호하고 습도 등에 의한 특성 열화를 억제하기 위한 것이다.
- [0045] 방습체(15)는 예를 들어 두께 0.1mm의 AL합금박(A1N30-0재)를 주변부에 5mm쪽의 차양부(33)를 갖는 구조로 프레스 성형하여 모자 형상으로 형성된다(도 3a, 도 3b 참조). 방습체(15)의 재질로서는 AL(알루미늄) 또는 AL합금에 한정되지 않고, AL이나 AL합금과 수지의 적층 필름이나, 무기막과 수지의 적층 필름(예를 들어 톱판인사츠 가부시키가이샤제의 GX필름) 등, 투습성이 낮은(수증기 차단성이 높은) 소재를 사용할 수 있다.
- [0046] (접착층(16))
- [0047] 접착층(16)은 점가체를 함유한 접착제를 차양부(33)에 도포함으로써 형성된다. 즉, 차양부(33)를 어레이 기판(12)의 주변 영역과 접착 시일하기 위해, 예를 들어 AL 모자를 반대로 하여 접착 트레이에 배치하고 차양부(33)를 아세톤 등으로 청정화하고, 또한 UV/O₃ 처리를 한 후에 접착제를 디스펜서에 의해 도포함으로써 형성할 수 있다.
- [0048] 접착제로서는 후술한 바와 같이 UV경화형(나가세케무테크사제 XNR5516ZHV-B1: 접도 400 Pa · s)을 사용할 수 있다.
- [0049] (방습체(15)와 어레이 기판(12)의 접합)
- [0050] 방습체(15)와 어레이 기판(12)을 접합하는 데에는 예를 들어 AL 모자의 차양부(33)에 접착제를 도포한 후 어레이 기판(12)을 반대로 하여 위치를 맞춘 상태에서, 감압 접합 장치 안에 배치하고 채임버를 닫아 감압 상태에서 합체시키며, 도 2에 도시한 접착 영역(B)에서 AL 모자로 이루어진 방습체(15)와 막이 부착된 어레이 기판(12)을 감압 접합한다. 다음에, 기판의 이면측으로부터 UV 조사하여 접착제를 경화한다. 그 후, 추가로 60°C×3시간의 가열 경화를 가한다.
- [0051] 사용하는 기판의 크기는 예를 들어 17인치□ 에서는 CsI:Tl막을 증착하는 액티브 영역(A)은 영역을 대략 430mm□, AL 모자의 방습체(15)를 접착 시일하는 접착 영역(B)의 영역을 440mm□~450mm□ 정도로 할 수 있다.
- [0052] (본 실시형태의 효과)
- [0053] 어레이 기판(12)에서 신틸레이터층(13)을 피착시키는 액티브 영역(A)의 기판 최표층을 유기 수지의 보호막(26a)으로 함으로써 신틸레이터층(13)과 어레이 기판(12)의 밀착력을 확보할 수 있다. 그 결과, 그 후의 반사막(14)의 제조공정에서 반사막의 응력에 의해 신틸레이터막이 박리되는 현상을 발생하기 어렵게 할 수 있다. 또한 고온고습 환경이나 온도 변화가 급격한 환경하에서도 신틸레이터층(13)과 어레이 기판(12)의 강한 접착력을 유지하여 신뢰성이 우수한 제품을 얻을 수 있다.
- [0054] 한편, 어레이 기판(12)에서 접착층(16)이 형성되는 접착 영역(B)에서는 최표층을 무기 재질의 보호막(26b)으로 함으로써, 접착층(16)과 어레이 기판(12)의 밀착력을 높이고, 또한 고온고습에 의한 열화도 억제할 수 있다. 그 결과, 방습 구조의 밀봉부에 관하여 높은 신뢰성을 확보하는 것이 가능해진다.
- [0055] 따라서, 신틸레이터층(13)과 어레이 기판(12)의 밀착력, 및 방습체(15)의 접착층(16)과 어레이 기판(12)의 밀착력의 양면에서 신뢰성이 높은 방사선 검출기(11)를 제공할 수 있다.
- [0056] (그 밖의 실시형태)
- [0057] 어레이 기판(12)의 최표층의 보호막의 형태를 대신한 다른 실시형태를 도 4, 도 5에 도시한다.
- [0058] 도 4에 도시한 방사선 검출기(20)에서는 어레이 기판(12)상의 액티브 영역(A)과 접착 영역(B)의 양쪽에 걸쳐 무기재질의 보호막(28b)이 형성되고, 또한 액티브 영역(A)의 영역에서 유기 수지의 보호막(28b) 상에 유기 수지의 보호막(28a)이 형성되어 있는 이외에는 도 2에 도시한 방사선 검출기(11)와 동일하게 구성되어 있다.
- [0059] 또한, 도 5에 도시한 방사선 검출기(30)에서는 어레이 기판(12)상의 액티브 영역(A)과 접착 영역(B)의 양쪽에 걸쳐 유기 수지의 보호막(29a)이 형성되고, 또한 접착 영역(B)의 영역에서 유기 수지의 보호막(29a) 상에 무기 재질의 보호막(29b)이 형성되어 있는 이외에는 도 2에 도시한 방사선 검출기(11)와 동일하게 구성되어 있다.
- [0060] 이들 방사선 검출기(20, 30)에서도 방사선 검출기(11)와 동일한 효과를 가질 수 있다.
- [0061] 실시예
- [0062] [실시예 1]

- [0063] (어레이 기판(12)의 최표층과 신틸레이터층(13) 사이의 밀착력의 평가)
- [0064] 이하에 어레이 기판(12)의 최표층 보호막을 변경한 경우의 신틸레이터층(13)과의 사이의 밀착력에 미치는 영향에 대해서 조사했다.
- [0065] 우선, 신틸레이터층(13)과의 밀착력을 측정하기 위해 실리콘계 유기막으로 이루어진 최표층 보호막 재질을 피복한 기판상에, 기판의 성막 온도 약 150°C에서 600μm 상당의 두께의 CsI:Tl막을 증착했다.
- [0066] 증착막 형성후에 실제로 사용하는 TiO₂ 반사입자와 바인더재와 용제로 이루어진 반사막(14)으로서 반사막 A(TiO₂ 미세립, 부티랄계 수지 바인더, 유기용매), 반사막 B(TiO₂ 미세립, 부티랄계 수지 바인더, 가소제, 유기 용매)의 2 종류를 준비했다. 이들 도포액을, 디스펜서 장치를 사용하여 3수준의 중량(건조 중량: 32mg, 63mg, 95mg)으로 적하하고, 건조할 때의 수축 응력에 의한 CsI:Tl막과 기판과의 박리 상황을 조사했다.
- [0067] 결과를 도 6에 도시한다.
- [0068] 도 6으로부터 밝혀진 바와 같이 반사막 A에서 건조 중량이 63mg, 95mg의 것, 반사막 B에서 건조 중량이 32mg, 63mg, 95mg의 것은 도면 중 「X」의 부분에서 CsI:Tl 막이 기판으로부터 떨어져 있었다. 이에 대하여, 반사막 A에서 건조 중량이 32mg인 것은 CsI:Tl막의 기판으로부터의 떨어짐은 관찰되지 않았다.
- [0069] 또한, 반사막으로서 반사막 A를 채용하여, 기판의 최표층 재질로서 아크릴계, 실리콘계, Si-O계 보호막을 사용하고, 밀착력에 효과가 있는 것으로 기대되는 UV/O₃ 처리를 약, 중, 강의 3단계로 사전에 실시하여, 신틸레이터로서의 CsI:Tl막과 기판 사이의 박리의 비율을 측정한 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

반사막 도포액의 정량 적하와 건조후의 신틸레이터막 박리

최표층 재질	아크릴계			실리콘계			Si-N계			Si-O계		
	약	중	강	약	중	강	약	중	강	약	중	강
UV/O ₃ 처리	0	0	0	2	0	1	3	3	3	3	3	3
신틸레이터층/기판간의 박리의	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
비율	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

[0070]

- [0071] 상기 표의 결과로부터 기판 최표층은 무기막 재질보다도 유기 수지계, 특히 아크릴계가 신틸레이터의 밀착력이 우수한 것을 알 수 있었다.
- [0072] 또한, 표 1에는 도시하지 않았지만 기판의 최표층이 유기 수지층인 경우, 아크릴계에 한정되지 않고, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌, 부티랄계 등의 열가소성 수지이어도, 실리콘계나 에폭시계 등의 열경화성 수지와 비교하여 보다 신틸레이터와의 밀착력이 우수했다.
- [0073] 이상과 같이 CsI:Tl막 등 신틸레이터층(13)과의 밀착력에 관해서는 수지계의 보호막이 분명히 유리한 것을 알 수 있었다. 또한, 수지계 보호막 중에서는 아크릴계 등 열가소성 유기 수지쪽이 실리콘계 등의 열경화성 유기 수지보다 우수했다.
- [0074] 이는 CsI:Tl막의 증착시에는 예를 들어 150°C 정도의 기판 가열을 수반하는 점에서, 증착시에 기판 표층이 연화되어 증착막과 표층의 응력 완화 및 밀착력 확보의 효과가 얻어지는 것으로 추측된다. 즉, 아크릴의 연화점은 120°C 전후의 것이 많다.
- [0075] 한편, 열경화성 실리콘계 수지는 CsI:Tl막의 증착시의 150°C 정도의 온도에서 어느 정도 경화가 진행되거나, 가령 경화가 진행되지 않아도 열가소성 수지와 같이 연화되는 일이 없으므로, 증착막의 에너지로는 충분한 밀착력을 얻기 어려울 가능성이 생각된다.
- [0076] 또한, 신틸레이터층(13)의 관점에서는 CsI:Tl이나 CsI:Na의 증착막은 필러 구조(주상 결정 구조)를 나타내고, 필러 사이에 틈이 있으므로 라이트가이드 효과에 의한 양호한 해상도 특성을 갖는 반면, 막의 면 방향의 상호작용이 부족하므로 어레이 기판(12)과의 밀착력은 열화되는 경향이 있다.

- [0077] 따라서, 이와 같은 필러 구조의 신틸레이터층(13)에서는 본 실시형태와 같이 신틸레이터층(13)을 형성하는 액티브 영역이 유기 수지 보호막으로 이루어진 효과가 보다 큰 것이 된다.
- [0078] [실시예 2]
- [0079] (방습체(15)의 접착층(16)과 어레이 기판(12) 사이의 밀착력의 평가)
- [0080] 방습체(15)의 접착층(16)과 어레이 기판(12) 사이의 밀착력에 대해서는 보호층 재질을 표면에 형성한 기판을 작은 조각으로 분할하고, 접착제를 끼고 보호층측이 대향하도록 접합된 구조의 밀착력 샘플을 제작하여 평가했다.
- [0081] 접착제는 나가세케무테크사제의 UV경화형 접착제 XNR5516ZHV-B1을 사용했다. 또한, 밀착력에 효과가 있다고 기대되는 UV/O₃처리를 사전에 실시했다.
- [0082] 도 7에 도시한 바와 같이 소정의 보호층(42)을 표면에 형성한 2mm×5mm 크기의 작은 조각측의 기판(41)에, 약 1mg 정도의 접착제를 디스펜서에 의해 도포하고, 동일한 보호층(42)이 형성된 4cm²의 중간 조각측의 기판(44)에 대향시키는 형태로 접합시켜 접착층(43)으로 했다. 약 200gf의 가중으로 눌러 찌그러뜨린 후에, 작은 조각측의 기판(41)의 이면측으로부터 365nm의 UV를 3J/cm² 조사하여 경화시켰다. 그 후, 60°C×3시간의 가열 경화를 가했다. 접착층(43)과의 밀착력은 도 7에 도시한 디지털 포스케이지(46)를 사용하여, 작은 조각측의 기판(41)을 측면에서 눌러, 작은 조각이 박리될 때의 피크 강도를 홀드하는 모드로 측정했다. 상기 밀착력 조사는 60°C-90%RH의 고온고습시험에 의한 밀착력 변화도 추적했다.
- [0083] 도 8에 보호층(42)으로서 여러 가지의 재질을 사용한 경우의 작은 조각측의 기판(41)과 접착층(43)의 밀착력을 측정한 결과를 나타낸다. 또한, 접착제 A와 접착제 B는 모두 에폭시계 UV 경화형 접착제이지만 첨가제, 필러 등의 종류나 첨가량이 다르다.
- [0084] 접착층(43)과의 밀착력에 관해서는 실시예 1의 신틸레이터층(13)과 어레이 기판(12)의 밀착력의 경향과는 명백히 다르고, 기판의 최표층이 무기 보호막의 것인 유기 보호막의 것에 비하여 명백히 우수한 결과가 나왔다.
- [0085] 또한, 60°C-90%RH의 고온고습시험에 의한 밀착력의 열화도 무기보호막에서는 작고, 유기 수지 보호막에 비교하여 우수한 것이 판명되었다.
- [0086] [실시예 3]
- [0087] (방사선 검출기에서의 특성평가)
- [0088] 실시예 1 및 실시예 2의 결과에 기초하여 이하와 같이 어레이 기판(12)의 최표층 보호막 재료를 바꾸어 실제의 방사선 검출기를 제작했다.
- [0089] 우선, 본 실시예로서 도 4에 도시한 구조의 방사선 검출기(20)를 제작했다.
- [0090] 어레이 기판(12)상에 보호막(28b)으로서 플라즈마 CVD로 형성한 막 두께 2μm 정도의 질화 규소의 무기막을 형성하고, 그 상층에 보호막(28a)으로서 두께 2.5μm 정도의 아크릴계 수지막을 적층하여 형성했다. 아크릴계 수지막은 감광성의 것을 사용하고, 직접 포토리소그래피에 의해 접착 영역(B)에 대해서는 제거하는 패턴 설계로 했다.
- [0091] 상기 프로세스에 의해 CsI:Tl 신틸레이터층(13)을 형성하는 액티브 영역(A)은 아크릴 수지계 유기 수지의 보호막(28a)이 최상층이 되고, 방습체(15)와의 접착 영역(B)은 질화 규소계의 무기재질의 보호막(28b)이 최상층이 되어 있다.
- [0092] 한편, 비교예로서는 템·패드(TAB Pad)부(27) 등 제외하고 전면에 유기 수지의 보호막을 남긴 것(비교예 1), 무기 재질의 보호막을 전면적으로 남긴 것(비교예 2)를 함께 작성했다.
- [0093] 표 2에 시험 제작 샘플(試作))의 어레이 기판 최상층 재질의 일람을 나타낸다. 그 밖의 구성요소와 프로세스는 실시예, 비교예 1, 2 모두 동일한 것으로 했다.

표 2

시험 샘플의 최상층 보호막의 재질

	본 실시예	비교예1	비교예2
액티브 영역 A	아크릴계유기막	아크릴계유기막	질화규소계무기막
접착 영역 B	질화규소계무기막	아크릴계유기막	질화규소계무기막

[0094]

[0095] 제조 공정에서 반사막(14)을 도포한 후 건조의 단계에서 비교예 2의 샘플은 신틸레이터층(13)의 CsI:Tl막과 어레이 기판(12) 표면 사이에서 막들뜸(박리로 간극이 발생하고 있는 상태)을 일으켰다. 상기 막들뜸의 상태는 약간의 진동으로도 벗겨져 떨어지는 수준이고 그 이후의 프로세스에는 견디지 못했다.

[0096] 이에 대하여, 본 실시예와 비교예 1의 샘플은 반사막(14)의 형성 프로세스에서 이상은 없고, 그 후 Al 모자를 접착 밀봉하는 공정으로 진행되었다. 모두 감압 접합되고, UV경화와 가열 경화도 특별한 이상없이 종료되었다.

[0097] 그 후, 이들 샘플의 신뢰성을 비교하기 위해 60°C-90% RHx500h의 고온고습시험과 -20°C×2h/60°C×2h의 냉열 사이클 시험을 실시한 결과, 비교예 1의 샘플은 2개의 코너부 부근에서 AL 모자와 어레이 기판(12)의 접착부에 박리를 일으켰다. 박리부를 조사한 결과, 접착층(16)/어레이 기판(12)의 계면에서 박리를 일으키고 있는 것을 알았다.

[0098] 한편, 실시예의 샘플은 접착부의 이상이 전혀 보이지 않았다. 또한 고온고습과 냉열시험을 추가하고 60°C-90% RH×적산 1000h, -20°C×2h/60°C×2h의 냉열시험을 적산 60회 반복한 후에도 접착 시일부에 이상은 발생하지 않았다.

[0099] 그 결과, 상술한 실시예 2의 결과도 부합되고 있다. 따라서, 실시예의 어레이 기판(12)의 최표층도 질화규소의 보호막으로 함으로써 접착층(16)과의 밀착력 및 그 고온고습내성에서 비교예 1의 샘플에 비하여 명백히 우수한 것으로 생각된다.

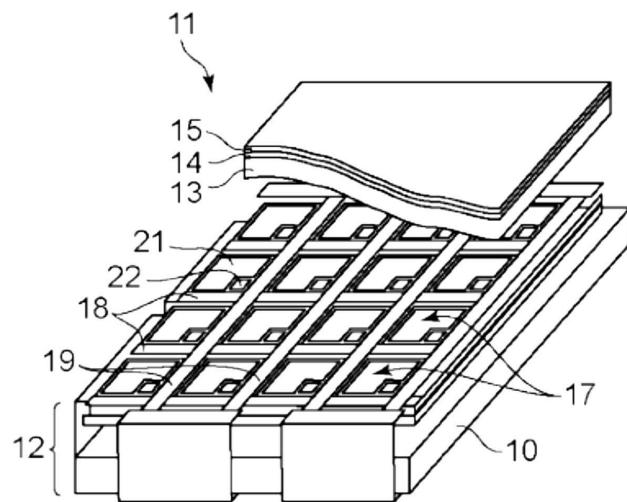
[0100] 몇 가지 실시형태를 설명했지만, 이를 실시형태는 예로서 제시한 것이고 발명의 범위를 한정하려는 의도는 없다. 이 신규의 실시형태는 그 밖의 여러 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위에서 여러가지 생략, 치환, 변경을 실시할 수 있다. 이를 실시형태나 그 변형은 발명의 범위나 요지에 포함되고 또한 청구범위에 기재된 발명과 그 균등한 범위에 포함된다.

부호의 설명

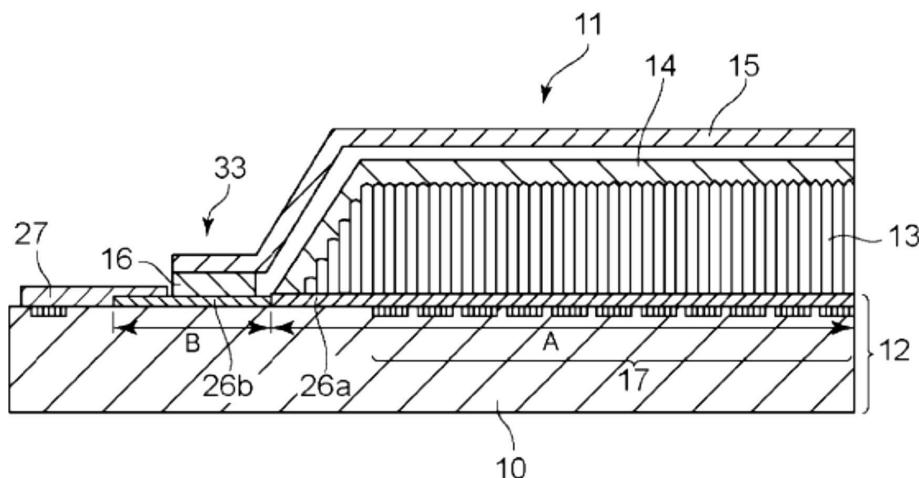
10: 유리 기판	11: 방사선 검출기
12: 어레이 기판	13: 신틸레이터층
14: 반사막	15: 방습체
16: 접착층	17: 화소
18: 제어선(케이트 라인)	19: 신호선(시그널라인)
20: 방사선 검출기	21: 포토다이오드
22: 박막트랜지스터(TFT)	
26a, 26b, 28a, 28b, 29a, 29b: 보호막	
27: 템 패드(TAB Pad)부	30: 방사선 검출기
33: 차양부	

도면

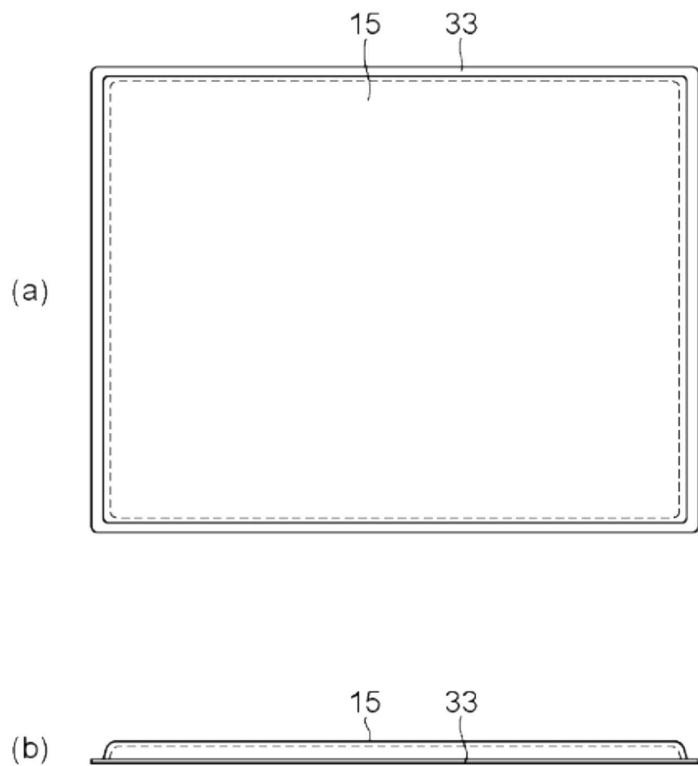
도면1



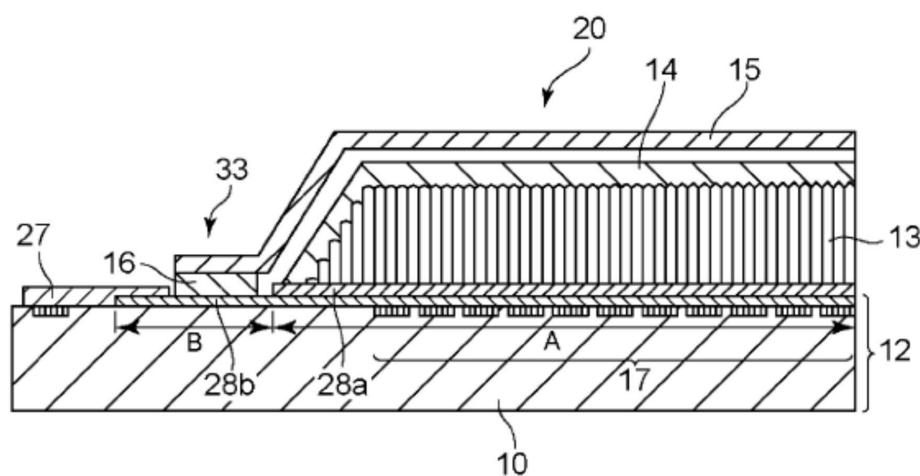
도면2



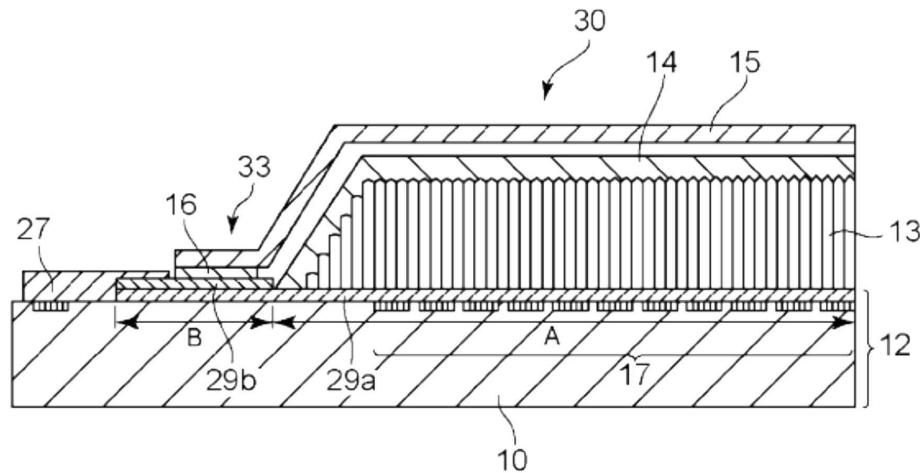
도면3



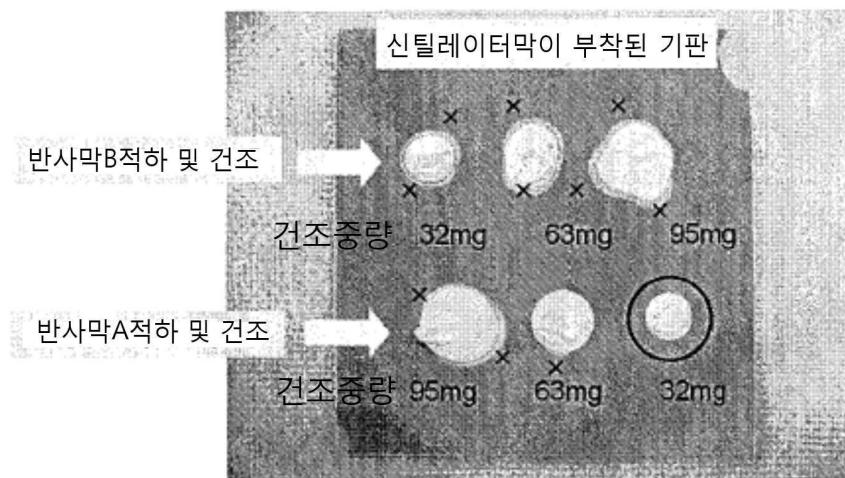
도면4



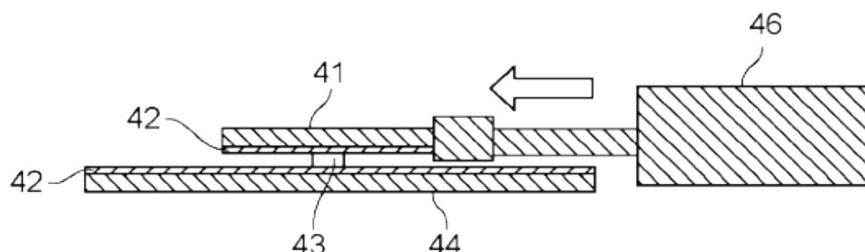
도면5



도면6



도면7



도면8

- | | |
|--|--|
| ◆ 접착제 A
(에폭시계) SiN계 보호막 | ◆ 접착제 B
(에폭시계) SiN계 보호막 |
| ■ 접착제 A
(에폭시계) SiO ₂ 계 보호막 | ● 접착제 B
(에폭시계) SiO ₂ 계 보호막 |
| ▲ 접착제 A
(에폭시계) 아크릴계 보호막 | ✚ 접착제 B
(에폭시계) 아크릴계 보호막 |
| ✖ 접착제 A
(에폭시계) 실리콘계 보호막 | ● 접착제 B
(에폭시계) 실리콘계 보호막 |

