

柱状結晶化による輝尽性蛍光体 X 線ディテクタの高性能化に関する研究

High-Resolutional X-ray Detector of Photostimulable Phosphor with Columnar Structures

本田 哲*
Honda, Satoshi

網谷 幸二*
Amitani, Kohji

土野 久憲*
Tsuchino, Hisanori

“Konica Direct Digitizer (KDD)” is a digital radiographic imaging system wherein RbBr: Tl photostimulable phosphor (PSP) is used as an X-ray detector, which records signals of medical X-ray images directly.

In order to enhance the image performance of KDD, we created a new PSP X-ray detectors.

The main improvements were in the image sharpness and the sensitivity by making a RbBr: Tl columnar structure. This structure inhibits scattering of laser beams in the phosphor layer and enhances the efficiency of photostimulation and of picking up photostimulated luminescence.

The sharpness and sensitivity of this PSP X-ray detector using a columnar structure resulted in an improvement of 40% or more compared with the conventional type.

1 はじめに

「Konica Direct Digitizer (KDD)」はRbBr: Tl輝尽性蛍光体をX線ディテクタとして用いたデジタルラジオグラフィ（Digital Radiography）システムであり、医用のX線画像をフィルムを介さずにデジタル信号で直接得ることができる¹⁾²⁾ (Fig.1)。我々はこのKDDシステムの画像性能を向上させるために、X線ディテクタの改良を試みた。

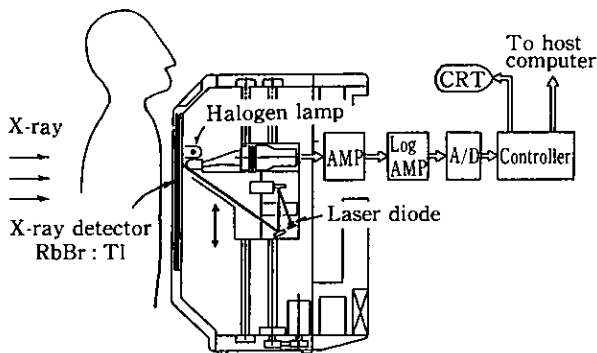


Fig.1 Schematic diagram of KDD system

これまでにおいても蛍光体層厚、蛍光体層の着色、あるいは基板の光反射特性の改良などによる画像性能の向上が試みられたが、X線像の鮮鋭性の向上と蛍光体の感度（輝尽発光輝度）の向上は相反する結果となり、鮮鋭性と感度の両特性の向上はみられなかった。そこで本研究の目的は鮮鋭性と感度のともに優れたX線ディテクタを作製することにある。具体的には、RbBr: Tl輝尽性蛍光体が蒸着成膜可能であるという特徴を生かして、真空蒸着条件を種々に検討し、蛍光体を柱状結晶化することである。またそれによって、蛍光体層内における読み取りレ

*技術研究所

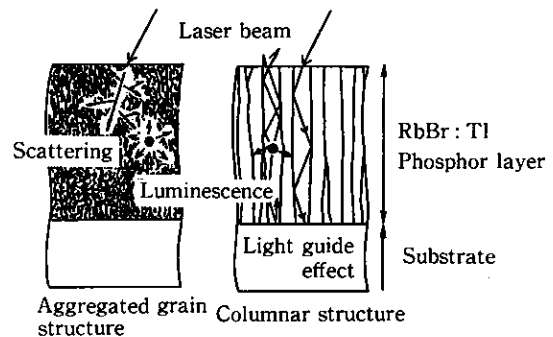


Fig.2 Concept diagram of the effects by columnar structure

ーザー光の散乱を抑えて鮮鋭性を向上させるとともに、輝尽励起効率と輝尽発光の取出し効率を向上させてX線感度を増すことを狙っている（概念図をFig.2に示す）。

2 実験方法

2.1 蒸着

薄膜の柱状構造化は、一般に金属や金属酸化物の蒸着やスパッタ膜で報告されている。材料の種類や膜厚は異なるもののこれらの成膜に関する情報を基に、以下の蒸着条件を組み合わせるにより柱状化を検討した。

RbBr: Tl蛍光体層は電子ビーム（以下、EBと示す）加熱による真空蒸着法を用いて、セラミック基板上に約300 μm の厚さに形成した。

蒸着時の真空度、基板温度、蒸着速度、そして基板に対する蒸気流の入射角度、などの条件は以下のように調節した。

- ①真空度： 1×10^{-4} Pa以下に排気したチャンパー内に高純度 N_2 ガスを導入することにより $10^{-4} \sim 1$ Paの範囲に、
- ②基板温度：基板表面側にハロゲンランプを照射することにより $80 \sim 400^\circ\text{C}$ に、

- ③蒸着速度：EB出力により2~30 $\mu\text{m}/\text{min}$ に、
- ④蒸気流の入射角度：蒸気流に対する基板の支持角度を $\angle 0$ （垂直）~80°に傾けることによりそれぞれ調節した。

2.2 評価

各蒸着条件で得られた結晶は表面と断面形状を走査型電子顕微鏡（以下、SEM）で観察するとともに、結晶面の配向性をX線回折分析（以下、XRD）で測定した。

また、各結晶を用いてX線ディテクタを作製し、X線像の鮮鋭性（以下、MTF特性と示す）をスリット法³⁾により評価した。このうち、MTF特性は空間周波数：0.5、1.0、2.0lp/mmにおけるMTF（%）の和（以下、M3値と記す）を求めてその指標とした。

鮮鋭性の評価で良好な結果の得られた結晶については14 \times 17inchのサイズに大面積化し、KDDを用いて胸部ファントム画像を撮影するとともに、X線量に対する輝尽発光輝度を求め、感度として評価した。

3 結果と考察

3.1 柱状化条件の検討

10⁻⁴Pa台の高真空条件下で、基板温度を100°C以下に低く抑え、2 $\mu\text{m}/\text{min}$ の低速度で蒸着すると蒸着膜は小粒子状の結晶が堆積した状態（以下、小粒子状結晶：AGSと呼ぶ、Fig.3）であった。

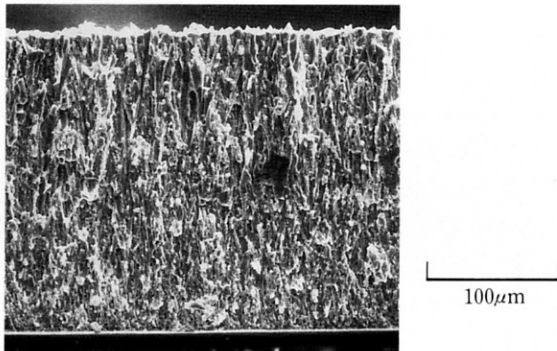


Fig.3 Sectional SEM view of aggregated grain structure (AGS)

この条件で、基板温度を200°C以上に高め、蒸着速度を2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上に速めていくと、柱の径は太く、成長方向は不揃いながらも基板に垂直方向に結晶界面を持ついわゆる柱状結晶が得られ、また基板に平行な面は(110)面に配向し易い傾向を示した。この条件で真空度を落とし、10⁻²Pa台とすると柱状結晶は(110)面のみに配向成長し、また、柱状径も比較的整ったものが得られた（以下、垂直柱状結晶-A: PCS-Aと呼ぶ、Fig.4）。

このような柱状結晶状態は、さらに低真空、高温条件にするとこれまでとは異なる形状でより顕著に現れ、柱状径の細い、結晶界面の明確な柱状結晶が得られた。例えば、10⁻¹Pa台、300°C以上では(211)面のみに配向成長した柱状結晶（以下、垂直柱状結晶-B: PCS-Bと呼ぶ、

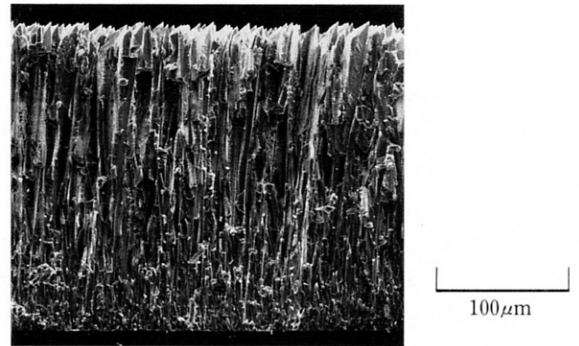


Fig.4 Sectional SEM view of perpendicular columnar structure-A (PCS-A)

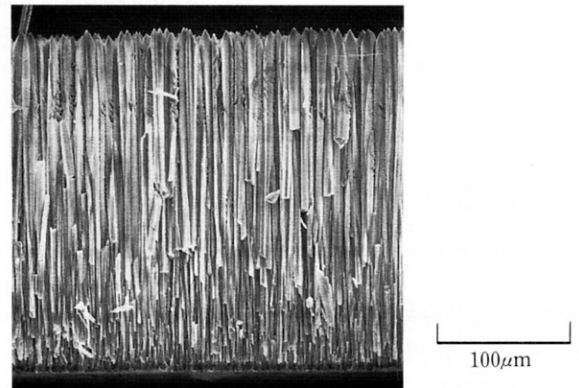


Fig.5 Sectional SEM view of perpendicular columnar structure-B (PCS-B)

Fig.5) が得られた。蒸着条件（基板温度、真空度）とそこで得られた結晶の特徴の概略をFig.6にまとめて示す。

このような低真空条件下における柱状結晶の成長メカニズムは、金原によって提案されたスパッタ膜における柱状結晶の成長メカニズム⁴⁾に類似しているものと考えられる。即ち、前記蒸着過程では、①基板温度と蒸着速度の上昇によって結晶核の形成に必要なエネルギーが供給されたこと、②蒸着器内に導入されたN₂ガスの吸着によってその後の結晶核の成長が抑制されたこと、③蒸着粒子

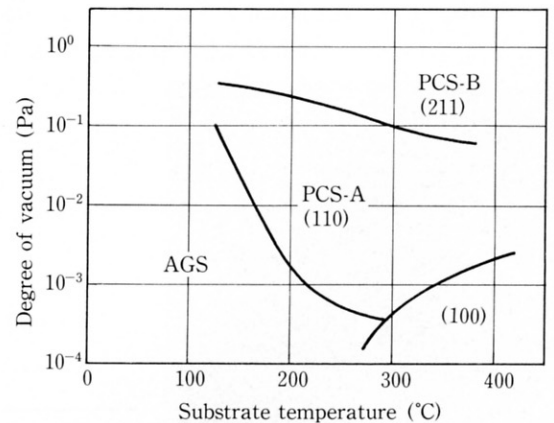


Fig.6 Substrate temperature v.s. degree of vacuum for various structure types (deposition rate : 10 $\mu\text{m}/\text{min}$)

が基板に到達するまでにN₂ガスによって散乱され、それによるシャドーイング効果のために結晶核の頭頂部での成長が優先的に起こったこと (Fig.7)、④蒸着粒子が過剰に供給される (蒸着速度が速い) ためにさらに基板垂直方向に優先的に結晶成長が起こったことなどが考えられる。このうち、②においては垂直柱状結晶の配向面が本来NaCl型のfcc結晶として安定な(100)面とは異なる(110)、あるいは(211)面であることから、基板平面方向への安定な結晶成長がN₂ガスなどの作用により抑制されたことが推測される。

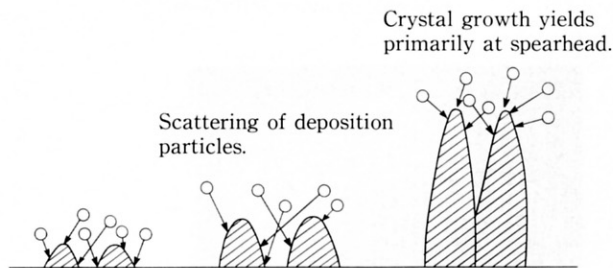


Fig.7 Model for formation of perpendicular columnar structure

次に、柱状結晶化の他の手段として、基板に対する蒸気流の入射角度を垂直から傾けることによる検討を行なった。真空度 10^{-4} Pa台、基板温度 200°C 以上の高真空、高温条件下において、蒸着角度をおよそ 30° 以上とすると基板に垂直方向からやや傾いた方向に明確な結晶界面を持つ柱状結晶を生じ、例えば、蒸気流の入射角度： 45° の際には、約 20° 傾いて成長した柱状結晶が得られた(以下、斜め柱状結晶: OCSと呼ぶ、Fig.8)。

この柱状結晶の径は平均で約 $5\mu\text{m}$ と細く、また柱状側面は平滑なものが得られた。また、斜め柱状結晶の成長した方向に垂直な面は(100)面のみに配向していることがXRDにより確認された。

斜め蒸着における柱状結晶化はA.G.Dirksらによって蒸着粒子の自己シャドーイング効果⁵⁾⁶⁾によるものと提案されており (Fig.9)、蒸着粒子自身が蒸着されない影の部分を生じるためにそこが結晶界面として形成されるものと

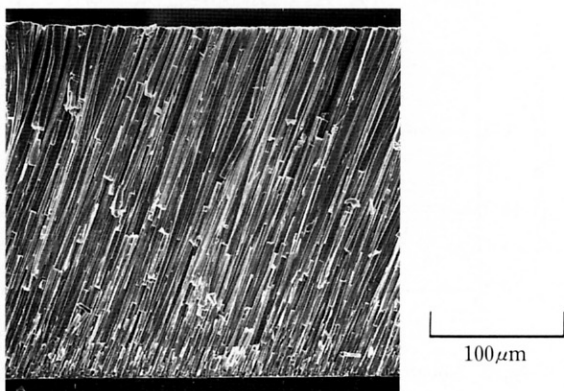
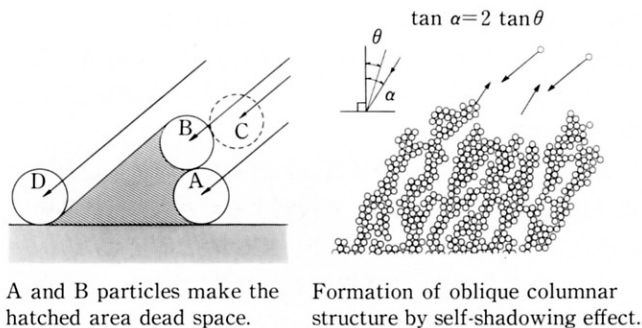


Fig.8 Sectional SEM view of oblique columnar structure (OCS)



A and B particles make the hatched area dead space. Formation of oblique columnar structure by self-shadowing effect.

Fig.9 Model for formation of oblique columnar structure

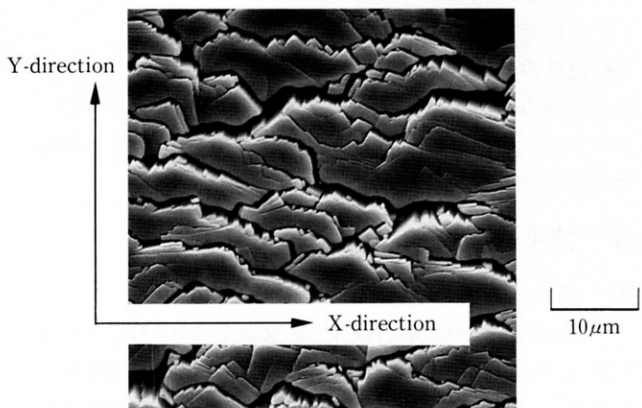


Fig.10 Surface SEM view of oblique columnar structure

考えられている。また、結晶の成長角度： θ は蒸気流入射角度： α とのタンジェント則⁶⁾⁷⁾に概ね従うものであった。

$$(\tan \alpha = 2 \tan \theta)$$

ところで、斜め柱状結晶を表面から観察すると、Fig.10に示すように柱状結晶が一方方向 (図中、X方向) に比較的太い、扁平な形状であることが分かった (Fig.8のSEM写真はFig.10のY方向に蒸着膜を割ってその破面を観察したもの)。これは、シャドーイング効果はFig.9に示すように蒸着粒子が基板に対して斜めに入射する成分を持つY方向のみ作用し、斜め成分のないX方向へは作用しないことに起因するものと推察される。

前記、各柱状結晶のXRDパターンをFig.11に示す (図中、(200),(220),(422)はそれぞれ前記結晶面の(100),(110),(211)と同意)。

現時点では垂直柱状結晶-A、Bにそれぞれ特定な配向面の決定される原因は明かではないが、低真空蒸着における柱状構造の形成メカニズムは(110)、あるいは(211)などの結晶面が優先配向したと大きく関連しているものと思われる。また、斜め柱状結晶においては、本来(100)面が安定であることに加えて、高真空、高温条件下でかつ、蒸着粒子が基板に斜めに入射することにより、結晶性の向上と柱状化が併せて起こったものと思われる。

3.2 画質評価

上記結晶の鮮鋭性を同一膜厚で比較した。各柱状結晶

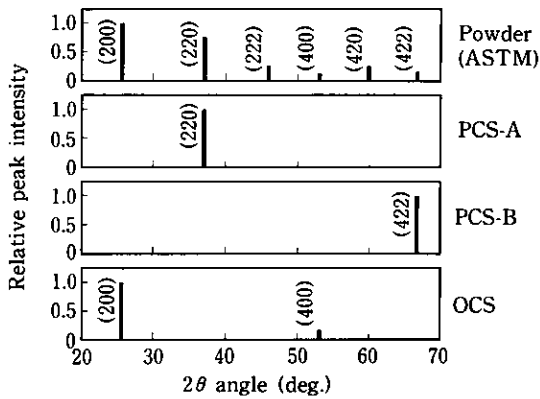


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of columnar structures

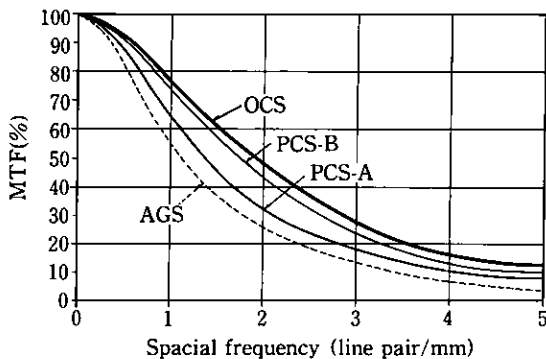


Fig. 12 MTF characteristics of columnar structures

によるMTF特性をFig.12に示す。結晶面の配向した柱状結晶では小粒子状結晶に比べて鮮鋭性が高く、M3値は小粒子状結晶：165に対して垂直柱状結晶-A：190、垂直柱状結晶-B：210、さらに、斜め柱状結晶：220と高い結果となった。これらの結果は柱状結晶の柱状径や結晶界面の明確さに対応したものであった。

また、斜め柱状結晶では先ほど示したように断面形状が一方方向 (Fig.10中、X方向) に比較的太い、扁平な形であることに伴い、読み取りレーザー光の走査がX方向の場合にはY方向に比べて鮮鋭性が約10%低下することが確認された。

このように、結晶面の配向成長を伴って形成された柱状結晶では鮮鋭性が向上し、それは柱状結晶のサイズや結晶界面の明確さに依存することが示された。このような鮮鋭性の向上は、柱状結晶化により蛍光体層内での励起光の散乱が抑えられた結果であると思われる。

さらに、画像性能を確認するために、鮮鋭性に最も優れた斜め柱状結晶によりX線ディテクタ(14×17inch)を作製し、KDDを用いて胸部ファントム画像を撮影した。小粒子状結晶によるX線ディテクタの画像シグナルと比較すると、斜め柱状結晶では、鮮鋭性の高い条件 (M3値：220) で、かつ感度も約40%向上した (Fig.13)。

また、これらの物理評価に応じて、目視評価においても、特に肺野部の骨梁や血管の視認度等で優れていることが観察された (臨床未評価)。

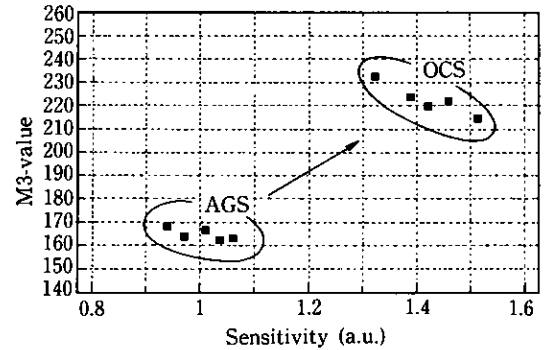


Fig. 13 Sensitivity vs. M3-value(MTF)

このような鮮鋭性と感度の向上は、柱状結晶化によるライトガイド効果によるものと思われる。即ち、斜め柱状結晶では結晶界面の明確化に加え、層厚方向の並行光の透過率 (370nm) が約19%と前記小粒子状結晶の約9%に比べて約2倍高いことから、輝尽励起効率と輝尽発光の取り出し効率が向上したことによるものと思われる。

4 まとめ

- 1) 真空蒸着条件を種々に検討することにより、輝尽性蛍光体を柱状結晶化する技術的検討を行なった。蛍光体の柱状結晶化はおもに以下の二つの手段で達成された。
 - ①蒸着速度を速くし、基板温度を高くすると、蛍光体層の基板に垂直方向に結晶界面を持つ柱状結晶が得られた。この垂直柱状結晶は低真空下では柱状径が小さくなるとともに結晶界面は明確となり、また、柱状結晶の配向成長を生じた (Fig.6)。
 - ②基板に対する蒸気流の入射角度を傾けた斜め蒸着では、高真空、高温条件下で $\angle 30^\circ$ 以上の条件において基板に垂直方向からやや傾いた方向に明確な結晶界面を持つ斜め柱状結晶を生じ、例えば、蒸気流の入射角度： $\angle 45^\circ$ の際には、約 $\angle 20^\circ$ 傾いて成長した柱状結晶が得られた。
- 2) 上記①、②ではともに柱状結晶化による鮮鋭性の向上が確認された。

このような柱状結晶を用いて作成されたX線ディテクタは従来の小粒子状結晶によるディテクタに比べて鮮鋭性、感度の両特性とも大幅な向上を示し、今後の画像診断能の向上への寄与が期待される。

●参考文献

- 1) 網谷幸二 等：Konica Tech. Rep.,1,120-125(1988)
- 2) 戸田治幸 等：Konica Tech. Rep.,3,134-141(1990)
- 3) H.Fujita, K.Doi et al.: Med.Phys.,12(6)Nov/Dec, 713-720(1985)
- 4) 金原 繁：スパッタリング現象(東京大学出版会),175(1970)
- 5) 元広友美,野田正治：粉体および粉末冶金,37(2),201-203(1990)
- 6) A.G.Dirks and H.J.Leamy: Thin Solid Films,47,219-233(1977)
- 7) J.M.Nieuwenhuizen and H.B.Haanstra: Phillips Tech. Rev., 27,87(1966)