

# 稀土類オキスルフィド増感紙の利用によるX線被曝の低減

## *X-Ray exposure reduction using rare-earth oxysulfide intensifying screens*

*Buchanan RA\*, Finkelstein SI, Wickershein KA. Radiology 105:185-90,1972*

テルビウム賦活ガドリニウムオキスルフィド (terbium-activated gadolinium oxysulfide) とランタンオキスルフィド (lanthanum oxysulfide) を、タングステン酸カルシウムと比較した。新しい稀土類蛍光物質はタングステン酸カルシウムに比して、38~70keV 領域でより高いX線吸収率を示した。X線-可視光変換効率も高かった。しかし稀土類蛍光物質は、基本的に緑色スペクトル領域に発光し、青色感受性のX線フィルムのスペクトル特性には馴染まない。このような短所はあるが、ガドリニウムオキスルフィド増感紙は、タングステン酸カルシウムと同じ分解能で比較すると、相応のX線被曝低減をはかることができる。高速な緑色感受性X線フィルムが利用できれば、さらなる被曝低減が期待できる。

1896年にタングステン酸カルシウム ( $\text{CaWO}_4$ ) の増感紙が初めて使用されて以来70余年を経た現在も、 $\text{CaWO}_4$  はX線増感紙の主たる蛍光物質である。その利点は、 $\text{CaWO}_4$  はX線吸収係数が比較的高く、物理的に頑丈な材料であることにある。しかし、X線-可視光変換効率は、一般に3~5%と低い [1,2]。

緑色発光のX線変換蛍光物質、テルビウム賦活ランタンオキスルフィド ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ ) とテルビウム賦活ガドリニウムオキスルフィド ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ ) の物理特性は、既に報告されている [3]。これらの蛍光体の最も注目すべき特徴は、特定の金属状のk吸収端以上でのX線吸収係数が著しく大きいこと、特に特定のホスト金属イオンのK吸収端以上でX線吸収係数が異常に高いこと、X線から光への変換効率がそれぞれ13%、18%と高いことである。

本稿の目的は、新しい稀土類蛍光物質の特性を  $\text{CaWO}_4$  と比較し、X線フィルム増感紙の成分として評価することにある。X線フィルムは通常、青色光に最も反応し、 $\text{CaWO}_4$  スクリーンの発光に良く一致する。緑色光にはほとんど反応しない。2つのオキスルフィド蛍光物質は青色光をほとんど発しないため、現行のX線フィルムの増感紙として使用することは非常に不利である。しかし、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  の増感紙を、通常のX線フィルムとともに70kVp以上で使用する場合、2倍のX線被曝低減が可能であることが実験により示されている。

現行の青色光感受性フィルムと、他の面において同等の緑色光感受性フィルムが普及すれば、露光線量を  $\text{CaWO}_4$  の1/20にまで低減しうる。そのような同等の緑色感受性フィルムを開発することは可能であるが、現状ではそのような特殊な開発を行う動機に欠ける。このような増感紙とフィルムの組み合わせにより、直接的な患者への被曝低減に加え、強力なX線発生装置が不要となり、管球や装置の寿命が長くなり、全体感度の向上に応じて薄い増感紙を使用できることにより、

$\text{CaWO}_4$  増感紙にくらべてはるかに高い分解能が得られる。

以下では、2つの稀土類蛍光物質の特性を  $\text{CaWO}_4$  と比較し、さらにフィルム露光の測定結果を詳報する。最後に、新しい  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  増感によるX線写真を、市販の増感紙の写真と直接比較する。

### 蛍光物質の物理的特性の比較

稀土類オキスルフィド蛍光物質は、様々な手法により所望の粒径の結晶粉末として製造できる [4]。テルビウム賦活ガドリニウムオキスルフィドと  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  は、カラーテレビ用赤色発光蛍光物質として重要な  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$  と密接な関係にある。このような蛍光体は、現在大規模に商業生産されている。この蛍光体は、いったん製造されると化学的に安定で、物理的にも頑丈である。したがって、増感紙の寿命は、現行の増感紙と同等以上と期待される。

図1に、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{CaWO}_4$  の20~400 keVのX線エネルギーに対するX線吸収係数を示す。50~70 keVで、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  は  $\text{CaWO}_4$  に対して4~5倍有利で、ランタンオキスルフィドは、70 keV以上と38 keV以下では  $\text{CaWO}_4$  よりやや低いが、38~70 keVでは2倍有利である。患者を透過して増感紙に到達するX線エネルギーの分布はkVp設定に依存するが、実際の使用環境ではほとんどの場合、エネルギーのかなりの部分は38~70keVの範囲におさまる。従って多くの場合、エネルギーの大部分が、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  が有利な50~70keVの狭い範囲となる。このため、この2つの稀土類蛍光物質の増感紙は、同じ厚さの  $\text{CaWO}_4$  増感紙よりも多くのX線を吸収して可視光に変換できる。

また、稀土類蛍光物質のX線-可視光変換効率は、 $\text{CaWO}_4$  より優位に高い。 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  について電子励起法により報告されている数値は [3]、それぞれ13%と18%であり、 $\text{CaWO}_4$  では3~5%である [1-2]。ここでいう効率は、吸収されたX線(または電子)1ワット当たりの光学的出力のワット数を%で表わしたものである。最大変換効率は、ランタンあるいはガ

\* Lockheed Palo Alto Research Laboratory, Palo Alto, Calif (ロッキードパロアルト研究所, カリフォルニア州)

ドリニウムを約 0.3 原子 % のテルビウムで置換した時に得られる。

稀土類蛍光物質の分光発光は、テルビウムイオンによる。テルビウムの発光は、緑色の 5440 Å に非常に強いピークがあり、青色、青緑色、黄色、赤色には弱いピークがある。Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb の青色ピークは La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb よりも強く、またテルビウムを本来の至適濃度より低くすることで、さらにこれを増強できる。オキシルスフィド増感紙による青色感受性 X 線フィルムの露光の程度は、全スペクトルにおけるこの比較的弱い青色発光の割合に強く依存する。

図 2 は、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb と CaWO<sub>4</sub> の発光スペクトルを、青色感受性フィルムと、感度は低い但现在一般に間接撮影に使用されている緑色感受性医療用 X 線フィルムの分光感度に対してプロットしたものである。

図 2 のようなスペクトル特性の X 線フィルムで希土類蛍光物質と CaWO<sub>4</sub> を比較から、非常に重要なことが 2 つわかる。第 1 に、青感受性フィルムで 2 つの蛍

光体の増感紙を比較することにより、CaWO<sub>4</sub> 増感紙を稀土類オキシルスフィド増感紙に換えて、現行の青感受性 X 線フィルムを継続使用する場合の利点に関する定量的データが得られる。第 2 に、緑色感受性 X 線フィルムでこの稀土類増感紙を比較することにより、青色感受性と等感度の緑色感受性フィルムが製造できた場合に、CaWO<sub>4</sub> に対する稀土類蛍光物質の利点を定量的に知ることができる。これらの比較については、次項で説明する。

### X 線増感紙の特性比較

2 つの稀土類蛍光物質のうち、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb は X 線吸収率、X 線一可視光変換効率ともに高い。また、その発光は La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb よりも、現行の X 線フィルムの応答特性に多少なりとも一致している。これらの理由から、大部分の比較を Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 増感紙と CaWO<sub>4</sub>-Tb 増感紙で行った。試験に用いる増感紙は、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb と、等粒子径の X 線蛍光体グレード CaWO<sub>4</sub> 粉末をメタクリル酸メチルの基材に分散させ、透明なマイラー (訳注: ポリエステル製フィルム) 上に医用ブレードに塗布して製作した。蛍光物質層は厚さ 5 ミル (訳注: 1mil=1/1000 インチ, 5mils=0.1mm) で、市販の CaWO<sub>4</sub> パースピード増感紙とほぼ同等であった。この増感紙を使用して、フィルムの露出を直接比較した。

CaWO<sub>4</sub> 増感紙と Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 増感紙を比較するため、X 線フィルムの半分を CaWO<sub>4</sub> 増感紙、残り半分を Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb スクリーンで覆った。細い X 線ビームの一部が CaWO<sub>4</sub> 増感紙を照射し、残りの部分が Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 増感紙を照射するように露光した。この方法により、2 つの増感紙が確実に等しく露光される。この方法で露光された緑色光感受性フィルムの代表例を図 3 に示す。

keV	X-Ray Absorption in a 100 μm Screen (%)			Intrinsic Efficiency (%)
	40	60	80	
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb	37	51	28	18
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb	73	33	17	13
CaWO <sub>4</sub>	33	13	27	4

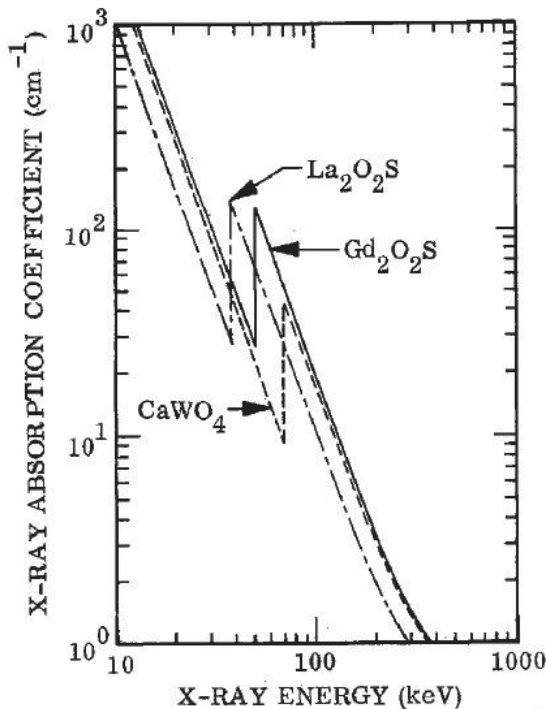


図 1. (下図) La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, CaWO<sub>4</sub> の X 線吸収係数 (cm<sup>-1</sup>)。横軸はエネルギー。(上図) 厚さ 100 μm の増感紙の吸収係数および x 線一可視光変換効率。

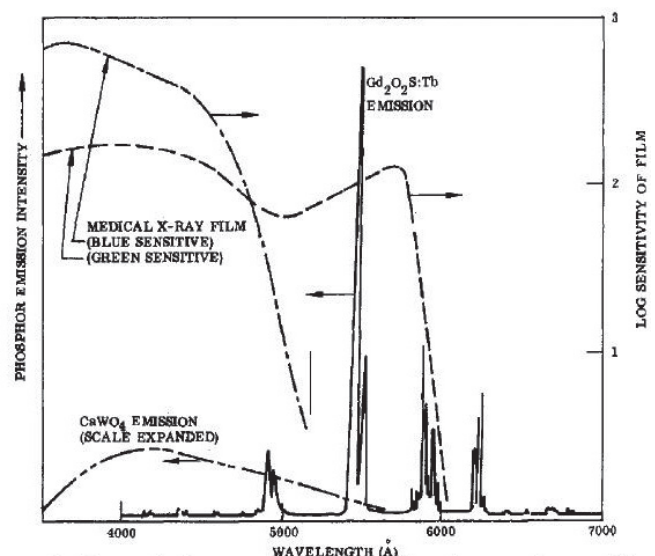


図 2. X 線蛍光物質の発光スペクトルと X 線フィルムの応答曲線。CaWO<sub>4</sub> のスペクトルの縦軸を拡大して同時に表示している。青色感受性フィルムは、5440 Å でほとんど応答しないが、緑色光感受性フィルムは CaWO<sub>4</sub> の青色光と Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb の主発光ピークにほぼ同程度に反応することがわかる。青色感受性フィルムのスペクトル感度は、CaWO<sub>4</sub> のスペクトルに良く一致している。

露光されたフィルムは濃度計で測定し、測定値を露光量の対数に対してプロットしたものを図4に示す。光学濃度1のところを水平線と引けば、等価な黒化を得るために必要な相対的露光量を知ることができる。CaWO<sub>4</sub>増感紙を用いてフィルムを単位濃度に露光するために要する時間と、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb増感紙で単位濃度に露光するために要する必要な時間の比を、相対増感率(RIF)と定義する。図4から、RIFは100kVpで20と推定される。すなわち、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb増感紙と同等のフィルム黒化度を得るために、CaWO<sub>4</sub>増感紙では約20倍のX線照射が必要であることが分かる。80kVpでのRIFは12.5である。これらの値を表1に示す。表中のRIFは、任意のフィルム黒化度を1としたものである。1以下の場合、この値は小さく(稀土類蛍光物質の有用性が低く)、黒化度が1以上の場合、大きい(稀土類蛍光物質の有用性が高い)。kVpの増加によるRIFの増加は、より多くのX線強度が50~70kVpに収まり、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tbの阻止力がCaWO<sub>4</sub>よりも大きくなる結果である。

これらのデータから、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:TbはCaWO<sub>4</sub>に比べてX線阻止能が高く、発光効率も高いことがわかる。Tb増感紙は、CaWO<sub>4</sub>と比較してX線照射量を大幅に低減することができる。緑色光感受性フィルムを使用することで実際に達成しうる被曝低減量は、フィルムメーカーが供給しうる緑色光感受性フィルムの最大感

Medical X-Ray Film Type	kVp	RIF = T(CaWO <sub>4</sub> )/ T(Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb)
Blue-sensitive	80	2
Green-sensitive	80	12.5
Green-sensitive	100	20

表1. 青色感受性フィルムと緑色感受性フィルムの異なるkVpにおける相対的増感率(RIF).

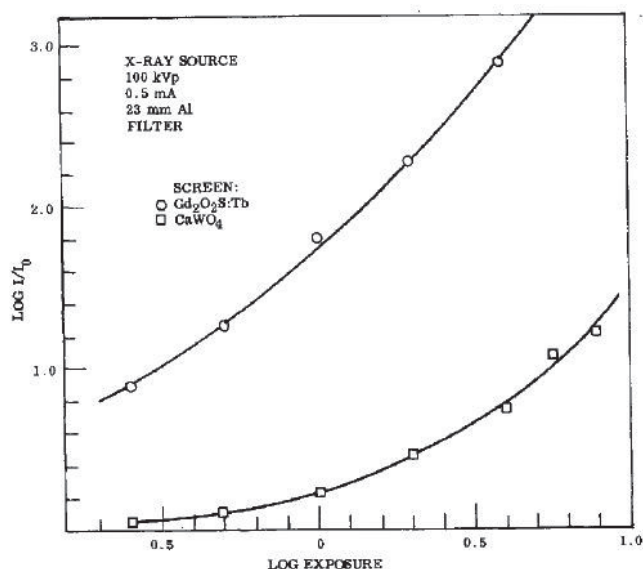


図4. 露光量とフィルム黒化度の関係 (Kodak社医療用X線フィルム、緑色感受性間接撮影用、片面乳剤). ○ Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb □ CaWO<sub>4</sub>

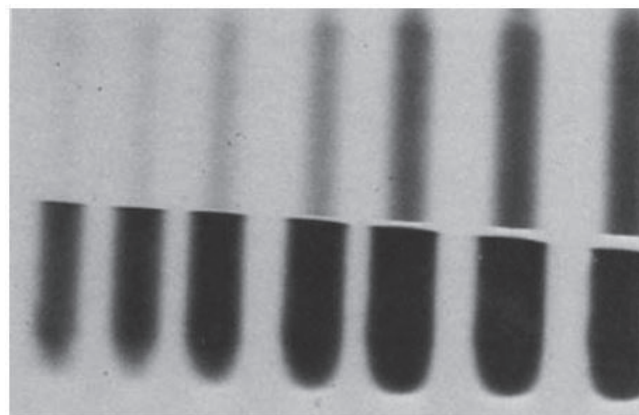


図3. X線撮影例. 上半部はCaWO<sub>4</sub>増感紙, 下半部はGd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb増感紙 (Kodak社, 緑色感受性間接撮影用)を使用.

度(速度)の制約あるいは量子モトルの制約のいずれかによって決まる。現時点では、どちらの制約が優位になるか不明である。現在入手可能な緑色感受性フィルムを使用する場合、RIFは約2.5となる。この高速青色感受性医療用フィルムを用いた場合の、Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:TbとCaWO<sub>4</sub>増感紙の露光曲線を図5に示す。これから、青色感受性フィルムの感度とGd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tbの発光スペクトルが十分に重なり、CaWO<sub>4</sub>に対して一定の優位性があることが分かる。すなわち、従来の青色感受性X線フィルムをそのまま使用しても、増感紙をCaWO<sub>4</sub>からGd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tbに変更するだけで、被曝量を1/2に低減できることになる。

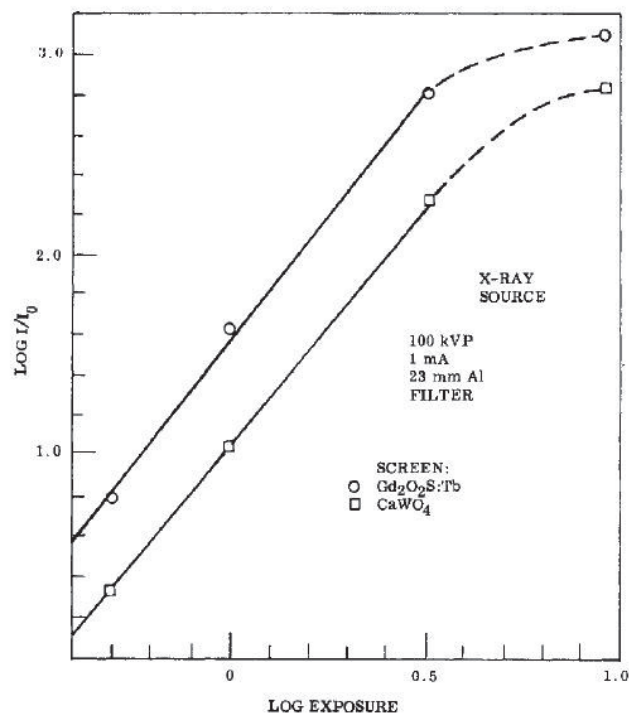


図5. 露光量とフィルム黒化度の関係 (Kodak社医療用X線フィルム、青色感受性、片面乳剤). ○ Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb □ CaWO<sub>4</sub>

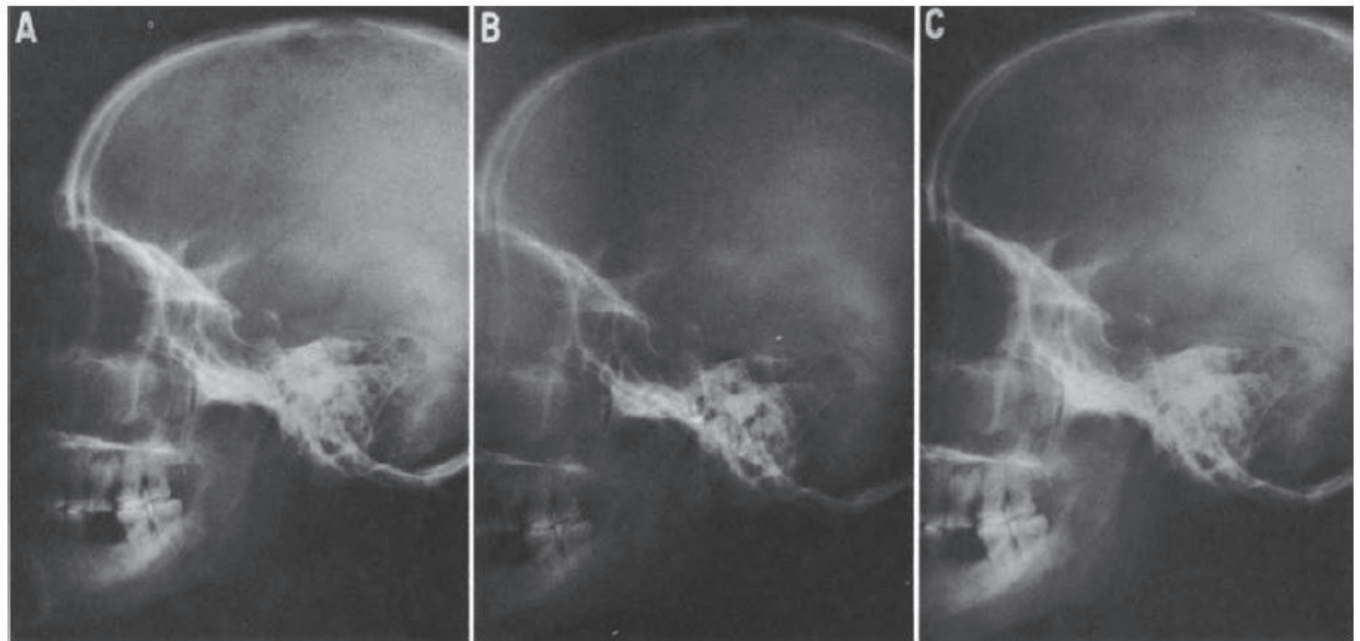


図 6. 頭蓋ファントム X 線撮影の比較. 三相交流, 80kVp, Cronex 4 フィルム, 処理時間 90 秒. A: Par-speed 増感紙 40mAs, B:  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙 40mAs, C:  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙 20mAs

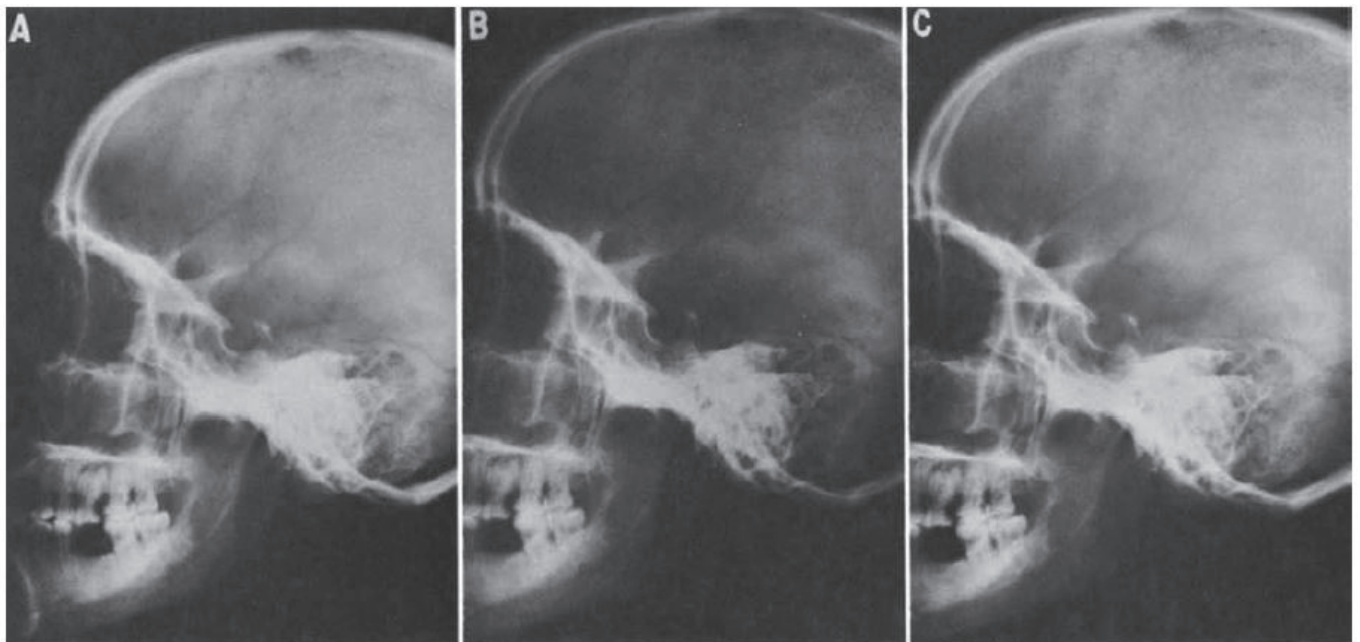


図 7. 頭蓋ファントム X 線撮影の比較. 三相交流, 60kVp, Cronex 4 フィルム, 処理時間 90 秒. A: Par-speed 増感紙 200mAs, B:  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙 200mAs, C:  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙 140mAs

### X線写真の比較

頭蓋ファントムの X 線写真を, 市販の Par-speed  $CaWO_4$  増感紙 (Du Pont 社), および同等の厚さ, 分解能を持つ  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙で撮影した. 図 6 に, 80kVp, 三相交流発電機, Cronex 4 フィルム, 処理時間 90 秒にて撮影した写真の比較を示す. ここから, Par-speed 増感紙では, 40mA で十分な露光が得られることがわかる.  $Gd_2O_2S:Tb$  では, 同じ露光量で露出過剰となる.  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙を 20mA に下げて露光しても, Par-speed 増感紙を 40mA で露光した場合よりも, なおわずかに暗い写真となる.

図 7 は, 60 kVp で同様の撮影を行ったものである. この低電圧では, 50~70keV のエネルギーを持つ X

線が減少し,  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙の利点によって減少する. しかしそれでも,  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙は, Par-speed 増感紙に比較して, 少なくとも 1/3 の被曝低減が得られている.

これらの写真は, 反射層, 保護被膜のない両面とも同じ厚さの  $Gd_2O_2S:Tb$  の実験用増感紙を用いて撮影したものである. 増感紙の光出力を最大化するような基材の最適化は行っておらず, 分解能向上のための染料も添加されていない. 従って, 今後市販される  $Gd_2O_2S:Tb$  増感紙は,  $CaWO_4$  で行われた改良の多くを取り入れることで, 大幅に改善されることが期待される.

これらの稀土類オキシスルフィドは,  $CaWO_4$  と異な

る X 線吸収スペクトルを持つため、コントラストに若干の差が予想される。高密度の被写体を透過する高エネルギー X 線に対する感度が比較的高いため、コントラストは低下する傾向にある。また、低エネルギーの散乱線に対する感度は比較的低いため、コントラストが向上すると予想される。これまでの撮影実験では、有意なコントラストの差は見られない。

## 考察

稀土類酸化物オキシスルフィドは、X 線阻止能が高く、発光効率も高いため、X 線増感紙の改良に有望であることが示された。Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S を用いた場合、70kVp 以上で 2 倍以上の被曝低減が可能である。また、製造技術の改善、高速な緑色感受性フィルムの開発により、さらなる被曝低減が期待できる。最終的な露光量の低減は、量子モトルの制約に依存すると思われる。量子モトルの制約とは、X 線画像を生成するために使用される X 線光子数が減少すると、光子のランダムな統計的変動により、画像の細部が失われることを意味する。

粒子径の小さい薄い増感紙を使用することにより、分解能の向上と引き換えに露光量を低減することも可能である。稀土類オキシスルフィドによる非常に分解能が高い増感紙は、現状では分解能の不足により増感紙を使用できないと考えられている領域でも利用可能と思われる。

これらの新しい稀土類蛍光物質は、硫化カドミウム亜鉛 (Cd, ZnS) よりも X 線阻止能に優れ、変換効率は同程度である。このことは、Cd, ZnS よりも効率の高い透視用スクリーンを作るのに有用であることを意味する。近年、マハレット社のイメージインテンシファイアの入力蛍光物質には、Cd, ZnS に代えて Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb が使用されている。

CaWO<sub>4</sub> が増感紙に使用されて以来 70 年にわたり、これら稀土類蛍光物質ほどその性能を劇的に改良した物質はない。

## 謝辞

本研究に使用した Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb は、Radium Corporation の Dr. Melvin Tecotzky が提供いただいた。Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb 増感紙は、Lockheed Research Laboratories の Dr. T. Grant Maple が製作されたものである。

## 【参考文献】

1. Brill A, Klasens HA: Intrinsic efficiencies of phosphors under cathode ray excitation. *Phillips Research Reports*. 7:401-420, Dec 1952
2. Coltman JW, Ebbinghausen EG, Altar W: Physical properties of calcium tungstate x-ray screens. *J Appl Phys* 18:530-544, 1947
3. Wickersheim KA, Alves RV, Buchanan RA: IBBE Nuclear Science Symposium, San Francisco, Calif., Oct. 29-31, 1969
4. Wickersheim KA, Buchanan RA, Sobon LE, et al: Study of rare earth activated materials for radiation-sensing applications. *Third Annual Report*. U. S. Atomic Energy Commission, Division of Biology and Medicine, Jun 1969, Lockheed Report No. 4-17-69-1