

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11 1014401

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1014401

51 Int.Cl.<sup>7</sup>  
C01F17/00, C09K11/85

22 Ingediend: 17.02.2000

41 Ingeschreven:  
04.09.2001

47 Dagtekening:  
04.09.2001

45 Uitgegeven:  
01.11.2001 I.E. 2001/11

73 Octrooihouder(s):  
Stichting voor de Technische Wetenschappen  
te Utrecht.

72 Uitvinder(s):  
Pieter Dorenbos te Rijswijk  
Carel Wilhelm Eduard van Eijk te Delft  
Hans-Ulrich Güdel te Thörishaus (CH)  
Karl Wilhelm Krämer te Bern (CH)  
Edgar Valentijn Dieuwer van Loef te Rotterdam

74 Gemachtigde:  
Drs. A. Kupecz c.s. te 1000 HB Amsterdam.

54 Ceriumhoudend anorganisch scintillatormateriaal.

57 De uitvinding heeft betrekking op een ceriumhoudend anorganisch scintillatormateriaal, waarbij het scintillatormateriaal ten minste 1 mol% Ce bevat. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de uitvinding is het scintillatormateriaal in hoofdzaak  $\text{LaC}_3$  : Ce, waarbij het scintillatormateriaal 2 - 30 mol% Ce bevat.  
Bijzondere voorkeur verdient een scintillatormateriaal dat kan worden aangeduid met  $\text{LaC}_3$ :4% Ce.

NL C 1014401

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

## Ceriumhoudend anorganisch scintillatormateriaal

De uitvinding heeft betrekking op een ceriumhoudend anorganisch scintillatormateriaal. Scintillatormaterialen worden onder meer gebruikt als stralingsdetector bij detectie van röntgen- of  $\gamma$ -straling. Verder worden scintillatormaterialen toegepast bij spectroscopische toepassingen en andere toepassingen zoals afbeelding (gammacamera's e.d.), etc.

5 Een ceriumhoudend scintillatormateriaal is bijvoorbeeld bekend uit het artikel van Guillot-Noël, O. *et al* ("Optical and scintillation properties of cerium-doped  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LuBr}_3$  and  $\text{LuCl}_3$ ") in *Journal of Luminescence* 85 (1999) 21-35. Dit artikel beschrijft de optische en scintillatie-eigenschappen van met cerium gedoteerde verbindingen, zoals  $\text{LaCl}_3$  : 0,57% Ce,  $\text{LuBr}_3$  : 0,021%, 0,46%, 0,76% Ce en  $\text{LuCl}_3$  : 0,45% Ce. De bovengenoemde ver-  
10 bindingen, die als scintillatoren kunnen worden gebruikt, vertonen een energieresolutie bij de veel gebruikte ijklijn van 662 keV in de grootte-orde van 6%.

Het is een doel van de onderhavige uitvinding om scintillatormateriaal te verschaffen dat een lagere energieresolutie vertoont, althans bij de boven genoemde veel ge-  
bruikte ijklijn van 662 keV.

15 Het is thans verrassenderwijs gevonden dat het bovengenoemde doel kan worden bereikt met een ceriumhoudend scintillatormateriaal dat erdoor gekenmerkt is dat het scintillatormateriaal ten minste 1 mol% Ce bevat.

In het kader van de uitvinding wordt met "x mol% Ce" bedoeld dat voor elke mol ceriumhoudend scintillatormateriaal volgens de onderhavige uitvinding  $x/100$  mol Ce  
20 aanwezig is. De notatie  $\text{LaCl}_3$  : 4,0% Ce betekent dat per mol  $\text{LaCl}_3$ -materiaal 4,0 % La is vervangen door Ce.

Gebleken is, zoals door hierna weergegeven vergelijkingsvoorbeelden zal worden toegelicht, dat met het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de uitvinding  
een energieresolutie van minder dan 6% kan worden verkregen bij de eerder genoemde ijklijn  
25 van 662 keV.

Verder is, wanneer het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de uitvinding bijvoorbeeld wordt gebruikt bij de detectie van röntgen- of  $\gamma$ -straling, ten gevolge van een zeer snelle responsie een goede tijdsresolutie mogelijk, in de grootte-orde van  $< 1$  ns. Een snelle responsie houdt in dat het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de uitvinding

zeer snel fotonen emitteert na absorptie van de te detecteren straling. Deze geëmitteerde fotonen kunnen vervolgens op een in de techniek gebruikelijke wijze worden waargenomen.

Verder wordt met het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de uitvinding een hoge lichtopbrengst (veel fotonen per eenheid geabsorbeerde eenheid straling) verkregen.

Ook levert het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de uitvinding een detectierendement gelijk aan of beter dan bekende scintillatoren, zoals bijvoorbeeld NaI(Tl).

Het verdient de voorkeur volgens de uitvinding dat het scintillatormateriaal 1 – 100 mol% Ce bevat.

Zoals toegelicht door hierna weergegeven vergelijkingsvoorbeelden, levert het scintillatormateriaal volgens de uitvinding over het gehele bereik van 1 – 100 mol% Ce een onverwachte verbetering in energieresolutie op, vergeleken met het bekende scintillatormateriaal.

Een onverwacht goede energieresolutie verkrijgt het scintillatormateriaal volgens de uitvinding, indien het 2 – 30 mol% Ce bevat.

Volgens een bijzondere voorkeursuitvoeringsvorm volgens de onderhavige uitvinding bevat het scintillatormateriaal ca. 4 mol% Ce.

Hiermee kan een energieresolutie bij de veel gebruikte ijklijn van 662 keV in de grootte-orde van 3% worden verkregen.

Volgens een verdere voorkeursuitvoeringsvorm van het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de onderhavige uitvinding bevat het scintillatormateriaal het element La, in het bijzonder bevat het scintillatormateriaal volgens de uitvinding  $\text{LaCl}_3$  en/of  $\text{LaBr}_3$ .

Hiermee kan men goed kristallen laten groeien.

Volgens een bijzondere voorkeursuitvoeringsvorm van het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de onderhavige uitvinding is het scintillatormateriaal in hoofdzaak  $\text{LaCl}_3 : \text{Ce}$  of in hoofdzaak  $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$ .

Door het gebruik van in hoofdzaak  $\text{LaCl}_3 : \text{Ce}$  of in hoofdzaak  $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$  kan men het laten groeien van kristallen verbeteren.

Volgens een alternatieve voorkeursuitvoeringsvorm van het ceriumhoudende

de scintillatormateriaal volgens de onderhavige uitvinding is het scintillatormateriaal in hoofdzaak  $\text{CeCl}_3$ .

5 Gebleken is, dat men niet alleen met La-houdende materialen goed kristallen kan laten groeien; ook met bijvoorbeeld  $\text{CeCl}_3$  kan men goed kristallen laten groeien en wordt bovendien ook onverwachts een energieresolutie van minder dan 6% verkregen. Verder levert een groter gehalte  $\text{CeCl}_3$  een hogere fotonenopbrengst.

10 Het ceriumhoudende scintillatormateriaal volgens de onderhavige uitvinding kan verder elke geschikte toevoeging omvatten. Verder kan het scintillatormateriaal volgens de onderhavige uitvinding elke, voor de beoogde toepassing geschikte vorm hebben, zoals een kristalvorm, poedervorm (+ eventueel een bindmiddel), of kan het in de vorm van een keramisch materiaal, etc. zijn.

15 Het moge duidelijk zijn dat in het kader van de onderhavige uitvinding behalve La-houdende materialen ook andere metaalbevattende materialen kunnen worden gebruikt. Als metalen worden hierbij in het bijzonder zeldzame aardmetalen genoemd, zoals bijvoorbeeld Lu. Ook is het scintillatormateriaal volgens de uitvinding niet beperkt tot de chloriden of bromiden ervan, maar kunnen bijvoorbeeld ook andere haliden worden gebruikt, zoals het fluoride of iodide ervan of een mengsel van de haliden.

20 Hierna zal de onderhavige uitvinding nader worden toegelicht aan de hand van een niet-beperkend voorbeeld.

#### Voorbeeld

25 Van een aantal ceriumhoudende materialen volgens de onderhavige uitvinding werden de scintillatie-eigenschappen bepaald en vergeleken met bekende materialen. De resultaten zijn weergegeven in de tabel hieronder.

30 Zoals duidelijk is uit de onderstaande tabel, vertoont het scintillatormateriaal volgens de uitvinding (monsternummers 3 t/m 10) een verbeterde energieresolutie ten opzichte van het materiaal genoemd in het bovengenoemde artikel van Guillot-Noël, O. *et al* (monsternummer 2,  $\text{LaCl}_3$  : 0,57% Ce). Verder blijkt dat  $\text{LaCl}_3$  : 4,0% Ce (monsternummer 4) zeer gunstige resultaten levert.

30 De onderhavige uitvinding is niet tot het bovenstaande niet-beperkende voorbeeld beperkt, maar kan op elke willekeurige wijze binnen het kader van de bijgevoegde

conclusies worden gevarieerd.

Tabel

5

Monster nr.	Materiaal	[Ce <sup>3+</sup> ] (%)	Emissie (nm)	Fotonopbrengst (10 <sup>3</sup> f/MeV)			Energie-resolutie (%)	Korte vervalcomponent (ns, f/MeV)
				0,5 μs	3 μs	10 μs		
1	LaCl <sub>3</sub>	-	~400	-	-	34 ± 1	4,9 ± 0,5	3480 ± 80, 34000
2	LaCl <sub>3</sub>	0,57	337, 358	19 ± 2	37 ± 4	44 ± 4	7,3 ± 0,7	24 ± 1, 1300
3	LaCl <sub>3</sub>	2	330, 352	-	44 ± 1	49 ± 1	3,7 ± 0,4	27 ± 1, 4900
4	LaCl <sub>3</sub>	4	330, 352	36 ± 1	47 ± 1	49 ± 1	3,4 ± 0,3	25 ± 1, 8800
5	LaCl <sub>3</sub>	10	330, 352	45 ± 1	49 ± 1	49 ± 1	3,7 ± 0,4	26 ± 1, 20100
6	LaCl <sub>3</sub>	30	330, 352	42 ± 1	43 ± 1	43 ± 1	3,3 ± 0,3	24 ± 1, 29700
7	CeCl <sub>3</sub>	-	335, 360	44 ± 2	46 ± 2	46 ± 2	4,5 ± 0,4	25 ± 1, 32200
8	LaBr <sub>3</sub>	-	~360	13 ± 1	17 ± 2	17 ± 2	15 ± 2	365 ± 3, 11200
9	LaBr <sub>3</sub>	2	358, 385	49 ± 2	48 ± 2	48 ± 2	4,0 ± 0,4	23 ± 1, 43700
10	LaBr <sub>3</sub>	4	358, 385	48 ± 1	48 ± 1	48 ± 1	3,7 ± 0,4	21 ± 1, 44200

\*niet-exponentieel verval

### CONCLUSIES

- 1) Ceriumhoudend anorganisch scintillatormateriaal, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal ten minste 1 mol% Ce bevat.
- 2) Scintillatormateriaal volgens conclusie 1, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal 1 – 100 mol% Ce bevat.
- 5 3) Scintillatormateriaal volgens conclusie 1 of 2, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal 2 – 30 mol% Ce bevat.
- 4) Scintillatormateriaal volgens een der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal ca. 4 mol% Ce bevat.
- 10 5) Scintillatormateriaal volgens een der voorgaande conclusies 1-4, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal het element La bevat.
- 6) Scintillatormateriaal volgens conclusie 5, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal  $\text{LaCl}_3$  en/of  $\text{LaBr}_3$  bevat.
- 7) Scintillatormateriaal volgens conclusie 6, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal in hoofdzaak  $\text{LaCl}_3 : \text{Ce}$  is.
- 15 8) Scintillatormateriaal volgens conclusie 6, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal in hoofdzaak  $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$  is.
- 9) Scintillatormateriaal volgens conclusie 1, **met het kenmerk**, dat het scintillatormateriaal in hoofdzaak  $\text{CeCl}_3$  is.

20

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)**  
**RAPPORT BETREFFENDE**  
**NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

<b>IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE</b>	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde  NL 44.395-VB/yt
Nederlandse aanvraag nr.  1014401	Indieningsdatum  17 februari 2000
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam)  Stichting voor de Technische Wetenschappen	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.  SN 34683 NL
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC)  Int.Cl.7: C09K11/85 C01F17/00 G01T1/202	
<b>II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.7:	C09K C01F G01T
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 7 C09K11/85 C01F17/00 G01T1/202

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)  
IPC 7 C09K C01F G01T

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, CHEM ABS Data

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US 4 761 347 A (NAKAMURA TAKASHI) 2 Augustus 1988 (1988-08-02) conclusie 7	1-8
X	VAN EIJK C W E: "Development of inorganic scintillators" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - A: ACCELERATORS, SPECTROMETERS, DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT, NL, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, deel 392, nr. 1-3, 21 Juni 1997 (1997-06-21), bladzijden 285-290, XP004090970 ISSN: 0168-9002 tabel 1	1-5
A		6-9

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

\*A\* document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

\*E\* eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

\*L\* document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

\*O\* document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

\*P\* document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

\*T\* later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

\*X\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

\*Y\* document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

\*&\* document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

19 Oktober 2000

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Zalm, W

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	<p>DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; ' VOLOSHINOVSKII A S ET AL: "Luminescence properties of cerium chloride" Database accession no. 4726740 XP002150542 samenvatting &amp; FIZIKA TVERDOGO TELA, FEB. 1994, RUSSIA, deel 36, nr. 2, bladzijden 436-443, ISSN: 0367-3294</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,9
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198731 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 1987-219573 XP002150543 &amp; SU 1 273 779 A (APPL PHYS PROBL RES), 30 November 1986 (1986-11-30) samenvatting</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,9
X	<p>US 5 015 880 A (DRAKE CHARLES E ET AL) 14 Mei 1991 (1991-05-14) het gehele document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-5

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN**

**INTERNATIONAAL TYPE**

Informatie over leden van dezelfde octroofamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

**NL 1014401**

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 4761347	A	02-08-1988	JP 1815399 C 18-01-1994
			JP 5026837 B 19-04-1993
			JP 61021183 A 29-01-1986
			JP 1815400 C 18-01-1994
			JP 5026838 B 19-04-1993
			JP 61021180 A 29-01-1986
			US 4780611 A 25-10-1988
-----			
SU 1273779	A	30-11-1986	GEEN
-----			
US 5015880	A	14-05-1991	AU 631922 B 10-12-1992
			AU 6232790 A 18-04-1991
			CA 2024638 A,C 11-04-1991
			CN 1050942 A,B 24-04-1991
			DE 69019665 D 29-06-1995
			DE 69019665 T 25-01-1996
			EP 0422391 A 17-04-1991
			JP 2093263 C 18-09-1996
			JP 3135218 A 10-06-1991
			JP 8010820 B 31-01-1996
KR 9500525 B 24-01-1995			
-----			