

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
25. Juni 2015 (25.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/091196 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
G01T 1/16 (2006.01) *G01T 1/20* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/077352
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2014 (11.12.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2013 226 338.4
18. Dezember 2013 (18.12.2013) DE
10 2014 212 424.7 27. Juni 2014 (27.06.2014) DE
- (71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).
- (72) Erfinder: BÜCHELE, Patric; Schweinauer Hauptstr. 14,
90441 Nürnberg (DE). HARTMANN, David; Zum
Seebach 1, 97531 Theres (DE). KANITZ, Andreas;
Nackendorf 27, 91315 Höchststadt (DE). SCHMIDT,
Oliver; Petra-Kelly-Weg 32, 91052 Erlangen (DE).
TEDDE, Sandro Francesco; Karlsbaderstraße 4, 91085
Weisendorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

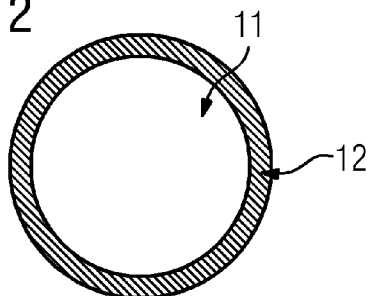
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: SCINTILLATORS COMPRISING AN ORGANIC PHOTODETECTION SHELL

(54) Bezeichnung : SZINTILLATOREN MIT ORGANISCHER PHOTODETEKTIONS-SCHALE

FIG 2



(57) Abstract: The invention relates to a coated scintillator particle, a scintillator particle being coated with a semiconducting photoactive material, a method for the production thereof, an x-ray detector, gamma-ray detector or UV detector in which the coated scintillator particles are used, a method for the production of an x-ray detector, gamma-ray detector or UV detector of said type, and the use of the coated scintillator particles for detecting high-energy radiation, in particular UV radiation, gamma radiation and/or x-rays.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen beschichteten Szintillatorpartikel, wobei ein Szintillatorpartikel mit einem halbleitenden photoaktiven Material umhüllt ist, ein Verfahren zu dessen Herstellung, einen Röntgendetektor, Gammadetektor oder UV-Detektor, in dem die beschichteten Szintillatorpartikel verwendet werden, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Röntgendetektors, Gammadetektor oder UV-Detektors sowie die Verwendung der beschichteten Szintillatorpartikel zur Detektion von hochenergetischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung.

Beschreibung

Szintillatoren mit organischer Photodetektions-Schale

5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen beschichteten Szintillatorpartikel, wobei ein Szintillatorpartikel mit einem photoaktiven Material umhüllt ist. Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher beschichteter Szintillatorpartikel, einen Röntgendetektor, 10 Gammadetektor oder UV-Detektor, in dem die beschichteten Szintillatorpartikel verwendet werden, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Röntgendetektors, Gammadetektors oder UV-Detektors sowie die Verwendung der beschichteten Szintillatorpartikel zur Detektion von hochenergetischer 15 Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung.

Stand der Technik

20 Die Erfindung adressiert eine neuartige Herstellmethode für digitale Röntgendetektoren, wie sie u.a. in der medizinischen Diagnostik Anwendung finden. Die Größe dieser Detektoren beträgt in der Regel zwischen $20 \times 20 \text{ cm}^2$ und $43 \times 43 \text{ cm}^2$. Den heutigen Stand der Technik stellen Detektoren auf Basis von 25 amorphem Silizium (indirekte Wandlung) und amorphem Selen (direkte Wandlung) dar. Die Prinzipien für direkte Wandlung (links) und indirekte Wandlung (rechts) sind in Figur 1 dargestellt. Bei der direkten Wandlung I regt ein Röntgenquant 1 ein Teilchen 2 an, wobei Elektron/Loch-Paare 2a, 2b erzeugt 30 werden, die dann zu den Elektroden 4 (Anode bzw. Kathode, beispielsweise Pixel-Elektroden) wandern und dort detektiert werden. Bei der indirekten Wandlung II regt der Röntgenquant 1 das Teilchen 2 an, welches wiederum Strahlung 2' mit geringerer Energie (z.B. sichtbares Licht, UV- oder IR-Strahlung) 35 abgibt, die dann mittels eines Photodetektors 3 (z.B. Photodiode) detektiert wird.

Indirekte Röntgenkonversion beinhaltet die Kombination einer Szintillatorschicht (z.B. Gd₂O₂S oder CsI mit unterschiedlichen Dotierstoffen wie Terbium, Thallium, Europium, etc.; Schichtdicken typischerweise 0,1-1 mm) und eines Photodetektors (vorzugsweise Photodiode). Die Emissionswellenlänge des Szintillatorlichtes durch Röntgenkonversion überdeckt mit der spektralen Empfindlichkeit des Photodetektors.

Im Fall der direkten Röntgenkonversion wird wiederum beispielsweise die Röntgenstrahlung direkt in Elektron/Loch Paare umgewandelt und diese elektronisch ausgelesen (z.B. amorphes Se). Direkte Röntgenkonversion in Selen wird üblicherweise mit bis zu 1 mm dicken Schichten vorgenommen, die im kV-Bereich in Sperrrichtung vorgespannt sind. Während sich indirekt wandelnde Detektoren insbesondere aufgrund ihrer leichten und kostengünstigen Herstellbarkeit durchgesetzt haben, weisen Direktwandler ein deutlich besseres Auflösungsvermögen auf.

Eine Alternative zu den oben genannten Röntgendetektoren auf Basis von anorganischen Halbleitern stellen hybrid-organische Detektoren dar, welche bisher gewöhnlicherweise durch Applikation aus der Flüssigphase hergestellt werden. Dies ermöglicht insbesondere eine einfache Prozessierung auf großen Flächen von bis zu 43x43cm² oder mehr. Die Herstellung der Detektoren umfasst gewöhnlich das Einbringen der anorganischen Absorbermaterialien wie z.B. typischen Szintillatormaterialien in eine organische Matrix. Organische Halbleiter können aus der Flüssigphase leicht auf große Flächen appliziert werden, und durch die direkte Einmischung der anorganischen Szintillatorkörner kann der optische Cross-Talk deutlich minimiert werden.

Organische Halbleiter weisen im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern eine geringere Leitfähigkeit auf. Diese beschränkte Leitfähigkeit wird problematisch, wenn, wie beispielsweise bei der Röntgenabsorption, sehr dicke Schichten benötigt werden, um eine ausreichende Sensitivität zu errei-

chen. Einerseits wird dadurch die Effizienz der Photodiode herabgesetzt, da die Ladungsträgerextraktion behindert wird. Zum anderen sinkt die Geschwindigkeit der Photodiode, was einen Gebrauch für medizintechnische Geräte limitiert, z.B. auf den Bereich der Mammographie wo nur mit weicher Röntgenstrahlung mit geringer Eindringtiefe gearbeitet wird.

Organische Halbleiter werden überwiegend aus der Flüssigphase appliziert oder im Vakuum aufgedampft. Alle bis heute bekannten Methoden zur Einmischung von anorganischen Absorber-Materialien nutzen die Verarbeitung aus der Flüssigphase:

Die US 6483099 B1 beschreibt die Möglichkeit einer Röntgendetektion mit einer Szintillatorschicht auf einer OPD (organischen Photodiode). Weitere Ausführungen sind Röntgendetektion durch Einmischung („admixture“) von Szintillatoren in eine OPD, Szintillator als Substrat oder als Teil der Elektrode. Keine Angaben werden gemacht, wie ein Szintillator homogen in eine dicke OPD Schicht eingebracht werden kann bzw. wie eine z.B. 100 µm dicke hybride Diode hergestellt werden kann.

Die DE 101 37 012 A1 offenbart eine Ausführung einer lichtempfindlichen und polymeren Absorberschicht mit eingebetteten Szintillatorkörnern. Die Leitfähigkeit der Polymerschicht erhöht sich durch Absorption von Licht aus dem Szintillator. Der mittlere Abstand der Szintillatorkörner in der Schicht entspricht der mittleren freien Weglänge der Photonen aus dem Szintillator im Polymer.

Die DE 10 2010 043 749 A1 betrifft einen Röntgendetektor basierend auf dem oben beschriebenen Konzept, wobei Szintillatoren entweder direkt in die organische Halbleiter-Lösung eindispersiert werden oder in einem „Ko-Sprüh-Prozess“ gleichzeitig mit dem organischen Halbleitermaterial aufgesprüht werden.

Im ersten Fall der Flüssigphasenapplikation stellt sich die Problematik, eine stabile Dispersion herzustellen, was sich

insbesondere für große Szintillatorpartikel als schwierig erweist. Für kleine Partikel werden üblicherweise Dispergatoren zugegeben, um das Verklumpen der Partikel zu vermeiden, welche jedoch die elektrischen Eigenschaften der organischen Halbleiter negativ beeinflussen.

Beide Verfahren (Flüssigphasenapplikation und Vakuumverdampfung) haben den Nachteil, dass bei der Aufbringung von sehr dicken Schichten (100µm oder mehr) enorme Mengen an Lösemitteln freigesetzt werden müssen und die Schichten große Rauigkeiten aufweisen. Das vollständige Ausdampfen der Lösemittel ist nicht nur eine technische Herausforderung, sondern stellt auch eine gesundheitliche und umweltschädliche Problematik dar.

Es besteht somit ein Bedarf an der Herstellung von Röntgendetektoren basierend auf anorganischen Absorbermaterialien wie typischen Szintillatormaterialien, welche in eine organische Halbleitermatrix eingemischt werden. Diese Kombination verspricht die Vorteile beider vorgenannten Konzepte miteinander zu vereinen. Organische Halbleiter können aus der Flüssigphase leicht auf große Flächen appliziert werden, und durch die direkte Einmischung der anorganischen Szintillatorkörner kann der optische Cross-Talk deutlich minimiert werden. Das wesentliche Problem dieser hybrid-organischen Photodetektoren stellt die Prozessierung von dicken Schichten dar. Mit dem hier vorgeschlagenen Material ist es möglich, dicke Schichten herzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

Es hat sich nunmehr herausgestellt, dass die obigen Probleme gelöst werden können, indem eine Ummantelung des Szintillatorpartikels mit einer dünnen Hülle aus photoaktivem Material vorgesehen ist.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung somit einen beschichteten Szintillatorpartikel, wobei der

Szintillatorpartikel mit einem photoaktiven Material umhüllt ist.

5 Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung zudem ein Verfahren zur Herstellung beschichteter Szintillatorpartikel, wobei mindestens ein photoaktives Material mittels zumindest eines ersten Lösungsmittels in Lösung gebracht wird, die Szintillatorpartikel zu der Lösung zugegeben werden, anschließend durch Zugabe einer weiteren Substanz
10 die beschichteten Szintillatorpartikel ausgefällt werden und schließlich das erste Lösungsmittel und die weitere Substanz entfernt werden.

15 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung in weiteren Aspekten einen Röntgendetektor, Gammadetektor oder UV-Detektor, umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Röntgendetektors, Gammadetektors oder UV-Detektors, umfassend
20 a) Bereitstellen eines Pulvers, umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel;
b) Aufbringen des Pulvers auf ein Substrat, umfassend einen ersten elektrischen Kontakt und optional eine erste Zwischenschicht;
25 c) Ausüben von Druck zur Verdichtung des Pulvers;
d) optional Aufbringen einer zweiten Zwischenschicht; und
e) Aufbringen eines zweiten elektrischen Kontakts.

30 Zudem betrifft die vorliegende Erfindung gemäß einem weiteren Aspekt die Verwendung der erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel zur Detektion von hochenergetischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung.

35 Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind den abhängigen Ansprüchen und der detaillierten Beschreibung zu entnehmen.

Beschreibung der Figuren

Die beiliegenden Zeichnungen sollen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung veranschaulichen und ein weiteres Verständnis dieser vermitteln. Im Zusammenhang mit der Beschreibung dienen sie der Erklärung von Konzepten und Prinzipien der Erfindung. Andere Ausführungsformen und viele der genannten Vorteile ergeben sich im Hinblick auf die Zeichnungen. Die Elemente der Zeichnungen sind nicht notwendigerweise maßstabsgetreu zueinander dargestellt. Gleiche, funktionsgleiche und gleich wirkende Elemente, Merkmale und Komponenten sind in den Figuren der Zeichnungen, sofern nichts anderes ausgeführt ist, jeweils mit denselben Bezugszeichen versehen.

15 Figur 1 stellt schematisch die Konzepte der direkten Röntgenkonversion und der indirekten Röntgenkonversion gegenüber.

20 Figur 2 stellt schematisch einen beispielhaften beschichteten Szintillatorpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung dar.

25 Figur 3 zeigt schematisch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikels.

In Figur 4 ist schematisch ein beispielhafter Röntgendetektor gemäß der vorliegenden Erfindung dargestellt.

30 Figur 5 zeigt einen weiteren beispielhaften Röntgendetektor gemäß der vorliegenden Erfindung.

35 Die Figuren 6 und 7 zeigen schematisch zwei beispielhafte Schritte der Verdichtung von Pulver bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Röntgen-, Gamma- oder UV-Detektoren.

Figur 8 zeigt Pulver umfassend beschichtete Szintillatorpartikel vor der Verdichtung in der Sinterapparatur.

5 Figur 9 zeigt das verdichtete Pulver umfassend beschichtete Szintillatorpartikel.

Figur 10 zeigt das Einbringen einer Alufolie als Kontaktschicht vor dem Verdichten.

10

Figur 11 zeigt die Schichtung mehrerer Pulver umfassend beschichtete Szintillatorpartikel vor dem Verdichten.

15

Figur 12 zeigt schematisch einen weiteren Aufbau einer Sinterapparatur für die Verdichtung von Pulver umfassend beschichtete Szintillatorpartikel.

20

Die Figuren 13 und 14 zeigen Messdaten der elektrischen Charakterisierung und Röntgensensitivität eines beispielhaften Röntgendetektors gemäß der vorliegenden Erfindung.

25

Figur 15 zeigt beispielhaft das Abstimmen der Emission von Szintillatorpartikeln mit der Absorption der organischen Matrix.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

30

Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einem ersten Aspekt beschichtete Szintillatorpartikel, wobei die Szintillatorpartikel jeweils mit einem photoaktiven Material umhüllt sind.

35

Gemäß bestimmten Ausführungsformen hat der Szintillatorpartikel einen Durchmesser von 0.01 bis 50 µm, bevorzugt 0.5 bis 20 µm, weiter bevorzugt von 1 bis 10 µm. Dieser kann geeignet gemäß optischen (z.B. dynamische Lichtstreuung, DLS), elektronenmikroskopischen oder elektrischen

Analysemethoden (z.B. Coulter Counter) bestimmt werden und somit eingestellt werden. Mit abnehmendem Durchmesser der Partikel nimmt die Emissionsstärke im Allgemeinen ab. Gemäß bevorzugten Ausführungsformen haben die Szintillatorpartikel
5 einen Durchmesser von 0,1-30 μm , bevorzugt 1-10 μm , welche auf die Interaktionslänge von hochenergetischen Elektronen, welche durch Röntgenquanten ausgelöst werden, angepasst ist. Für die Detektion von UV Strahlung äußert sich der Abfall weniger gravierend, weswegen hier auch kleinere Partikel mit
10 bis zu 10 nm Durchmesser zum Einsatz kommen.

Die Umhüllung aus dem photoaktiven Material bedeckt den Szintillatorpartikel im erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel gemäß bestimmten Ausführungsformen zu
15 mindestens 80 %, bevorzugt zu mindestens 90 % und weiter bevorzugt zu mindestens 95 % seiner gesamten Außenfläche. Gemäß bevorzugten Ausführungsformen ist der Szintillatorpartikel komplett, also zu 100 %, umhüllt, so dass der beschichtete Szintillatorpartikel auf allen Seiten mit der Umhüllung ver-
20 sehen ist.

Zudem hat die Umhüllung des photoaktiven Materials gemäß bestimmten Ausführungsformen eine Dicke von 15 bis 1500 nm, bevorzugt 50 bis 1000 nm, weiter bevorzugt 100 bis 1000 nm, be-
25 sonders bevorzugt 150 bis 600 nm hat.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen beträgt die Dicke der Umhüllung maximal die 2,5-fache Eindringtiefe der emittierten Strahlung des Szintillatorpartikels, so dass zwei direkt be-
30 nachbarte Szintillatorpartikel zueinander einen Abstand von maximal der fünffachen Eindringtiefe der emittierten Strahlung der Szintillatorpartikel aufweisen.

Die Eindringtiefe lässt sich hierbei aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz ableiten: $I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot d)$
35

I = transmittierte Intensität
 I_0 = initiierte Intensität

alpha = Absorptionskoeffizient

d = Schichtdicke/durchdrungene Tiefe des Mediums

Die Eindringtiefe delta ist definiert als die Schichtdicke,
5 bei der die Intensität der elektromagnetischen Strahlung auf
ein 1/e-ten Teil des Ausgangswertes gefallen ist, und somit
der reziproke Wert des wellenlängenabhängigen
Absorptionskoeffizients.

10 delta = 1/alpha

Beispielsweise entspricht bei einer P3HT:PCBM Donor-Akzeptor
Gemisch/Bulk-Hetero-Junction als photoaktives Material der
Absorptionskoeffizient bei grünem Licht (Wellenlänge 550nm)
15 etwa $7,7e+04 \text{ cm}^{-1}$, was einer Eindringtiefe von $\delta = 130 \text{ nm}$
entspricht.

Für eine gute Funktionsfähigkeit eines erfindungsgemäßen De-
tektors, welcher mit den erfindungsgemäßen beschichteten
20 Szintillatorpartikeln hergestellt wird, sollte der gesamte
Zwischenraum zwischen zwei Partikeln, welcher sich beispiels-
weise auch durch die Beschichtung der Szintillatorpartikel
ergibt, mittels emittierter Photonen angeregt werden. Dies
ist erfindungsgemäß gewährleistet, wenn beispielsweise die
25 Intensität auf 10% abgefallen ist. Im gewählten Beispiel wäre
das bei 300 nm der Fall, so dass hier also bei zwei Partikeln
diese sogar 600nm auseinander liegen können, was dann etwa
der fünffachen Eindringtiefe entspricht, und einer Beschich-
tung der erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel
30 mit einer Dicke von 300 nm entspricht. Bei der fünffachen
Eindringtiefe wird somit eine gute Absorption des emittierten
Lichts der Szintillatorpartikel gewährleistet.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen entspricht der jeweilige
35 Abstand zwischen zwei Szintillatorpartikeln weniger als der
dreifachen Eindringtiefe der emittierten Strahlung des Szin-
tillatorpartikels und somit einer Beschichtung der erfin-
dungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel mit einer Di-

cke von weniger als der 1,5-fachen Eindringtiefe der emittierten Strahlung.

Gemäß bevorzugten Ausführungsformen ist der Abstand zwischen
5 zwei Szintillatorpartikeln maximal der dreifachen Eindringtiefe der emittierten Strahlung der Szintillatorpartikel, und gemäß besonders bevorzugten Ausführungsformen ist der Abstand zwischen zwei Szintillatorpartikeln maximal die doppelte Eindringtiefe der emittierten Strahlung der

10 Szintillatorpartikel, was einer Beschichtung der beschichteten Szintillatorpartikel mit einer Dicke von maximal der 1,5-fachen Eindringtiefe bzw. maximal der einfachen Eindringtiefe der emittierten Strahlung des Szintillatorpartikels entspricht. In so

15 einem Fall (doppelte Eindringtiefe) wird der Ladungstransport in der Matrix durch Erzeugung leitfähiger Kanäle zwischen zwei benachbarten Szintillatorpartikeln unter Röntgenanregung effizient verbessert. Gemäß bestimmten Ausführungsformen weisen die Szintillatorpartikel eine Dicke der Beschichtung auf,
20 die derart gestaltet ist, dass sich die leitfähigen Zonen, die durch die Emission der Szintillatorpartikel erzeugt werden, überschneiden, und so ein schnelles Ansprechverhalten erreicht werden kann, beispielsweise bei einer Dicke, welche der maximal 2,5-fachen, maximal 1,5-fachen oder maximal ein-
25 fachen Eindringtiefe der emittierten Strahlung des Szintillatorpartikels entspricht.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist das photoaktive Material ein organisches photoaktives Material, kann aber auch
30 gemäß bestimmten Ausführungsformen ein anorganisches photoaktives Material oder eine Mischung aus einem organischen und einem anorganischen photoaktiven Material umfassen. Bevorzugt ist die Verwendung eines organischen photoaktiven Materials. Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann das organische photo-
35 aktive Material zudem mehr als ein photoaktives Material umfassen und/oder ein erfindungsgemäßer Detektor mehr als eine Art von beschichteten Szintillatorpartikeln umfassen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist das photoaktive Mate-

rial halbleitend. Weiterhin ist gemäß bestimmten Ausführungsformen die Schicht aus dem photoaktiven Material eine elektrooptisch aktive Schicht.

- 5 Gemäß bestimmten Ausführungsformen liegt das photoaktive Material in der Schicht in Form einer Donor/Akzeptor-Mischung vor. Die Donor/Akzeptor-Mischung wird hierbei auch als Bulk-Hetero-Junction bezeichnet.
- 10 Ein typischer Vertreter eines starken Elektronen-Donators (niedrige Elektronenaffinität) ist z.B. das konjugierte Polymer Poly-(3-hexylthiophen) (P3HT). Typische Materialien für Elektronenakzeptoren (hohe Elektronenaffinität) sind Fullerene und ihre Derivate wie z.B. [6,6]-Phenyl-
- 15 C₆₁Butansäuremethylester (PCBM). Daneben können aber auch Materialien wie Polyphenylenvinyl und dessen Derivate wie das Cyanoderivat CN-PPV, MEH-PPV (Poly(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-p-phenylenvinyl)), CN-MEH-PPV, oder Phthalocyanin, PEDOT:PSS, TFB (poly(9,9-di-n-octylfluoren-alt-(1,4-phenylen-
- 20 ((4-sec-butylphenyl)imino)-1,4-phenylen) oder Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(p-butylphenyl))di-phenylamin)], etc., Anwendung finden. Weitere beispielhafte Verbindungen sind unten in Kombination mit geeigneten Szintillatorpartikeln genannt.
- 25 Darüber hinaus kann das photoaktive Material auch ein Perowskitkristall vom Typ ABX₃ und/oder AB₂X₄ sein, wobei A mindestens ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Element ab der 4. Periode des Periodensystems darstellt, bevorzugt, Sn, Ba,
- 30 Pb, Bi; B ein einwertiges Kation darstellt, dessen Volumenparameter bei dem jeweiligen Element A der Perowskitgitterbildung genügt, bevorzugt einwertige, aminogruppenhaltige, positiv geladene Kohlenstoffverbindungen, weiter bevorzugt Amidiniumionen, Guanidiniumionen,
- 35 Isothiuroniumionen, Formamidiniumionen, sowie primäre, sekundäre, tertiäre, und quarternierte organische Ammoniumionen, besonders bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffen; und X ausgewählt ist aus den Anionen von Halogeniden und Pseudohalogeni-

den, bevorzugt aus den Anionen Chlorid, Bromid und Iodid sowie Mischungen derselben.

Die Perowskitkristalle vom Typ ABX_3 und/oder AB_2X_4 sind erfindungsgemäß nicht besonders beschränkt, insofern A mindestens ein ein-, zwei- und/oder dreiwertiges, positiv geladenes Element ab der 4. Periode des Periodensystems und/oder Mischungen daraus darstellt, also auch die 5., 6. und 7. Periode einschließlich der Lanthanoide und Actinoide umfasst, wobei die 4. Periode des Periodensystems mit K beginnt und die Übergangsmetalle ab Sc umfasst; B ein einwertiges Kation darstellt, dessen Volumenparameter bei dem jeweiligen Element A der Perowskitgitterbildung genügt; und X ausgewählt ist aus den Anionen von Halogeniden und Pseudohalogeniden, bevorzugt aus den Anionen Chlorid, Bromid und Iodid sowie Mischungen derselben.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst oder ist A ein zweiwertiges und/oder dreiwertiges Element ab der 4. Periode des Periodensystems. Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst oder ist A in den obigen Formeln bevorzugt Sn, Ba, Pb, Bi oder Mischungen daraus. Die Perowskitkristalle können also Mischungen aus verschiedenen Elementen ab der vierten Periode umfassen, also beispielsweise zwei verschiedene zweiwertige Elemente oder auch eine Mischung aus ein- und dreiwertigen Elementen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfassen die Perowskitkristalle nur ein Element ab der 4. Periode des Periodensystems. Insbesondere bevorzugt umfasst sind Sn, Ba und Pb sowie Mischungen daraus, insbesondere zweiwertige Kationen dieser Elemente.

B stellt ein einwertiges Kation dar, dessen Volumenparameter bei dem jeweiligen Element A der Perowskitgitterbildung genügt. Hierbei sind die entsprechenden Volumenparameter für die Perowskitgitterbildung hinreichend bekannt, sowohl theoretisch wie auch aus beispielsweise röntgenkristallografischen Untersuchungen, ebenso wie die Volumenparameter von einwertigen Kationen und den unter A definierten Kationen.

Somit kann das entsprechende einwertige Kation B nach Bestimmung der Elemente A und ggf. C geeignet, beispielsweise anhand von Computermodellen sowie ggf. einfacher Versuche, bestimmt werden. B stellt in den obigen Formeln bevorzugt eine einwertige, aminogruppenhaltige, positiv geladene Kohlenstoffverbindung dar, wobei eine Kohlenstoffverbindung eine Verbindung ist, die mindestens ein Kohlenstoffatom aufweist und somit organische wie auch anorganische Verbindungen umfasst. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist B ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Amidiniumionen, Guanidiniumionen, Isothiuroniumionen, Formamidiniumionen, sowie primären, sekundären, tertiären, und/oder quarternierten organischen Ammoniumionen, welche besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome, aufweisen, wobei es sich um aliphatische-, olefinische-, cycloaliphatische- und/oder aromatische Kohlenstoffverknüpfungen handeln kann. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist die Kohlenstoffverbindung in B eine organische Kohlenstoffverbindung.

X ist ausgewählt aus den Anionen von Halogeniden und Pseudohalogeniden und ist bevorzugt ausgewählt aus den Anionen Chlorid, Bromid und Iodid sowie Mischungen derselben. Es können also beispielsweise auch verschiedene Halogenidionen in den Perowskitkristallen enthalten sein, jedoch ist gemäß bestimmten Ausführungsformen nur ein Halogenidion wie beispielsweise Iodid enthalten.

Materialien der allgemeinen Formel ABX_3 und AB_2X_4 können insbesondere im Perowskitgitter kristallisieren, wenn A ein 2-wertiges Element ab der 4. Periode im PSE ist, B ein beliebiges einwertiges Kation, dessen Volumenparameter bei dem jeweiligen Element A der Perowskitgitterbildung genügt, und X den Halogenidanionen Iodid, Bromid oder Chlorid bzw. Gemischen daraus entspricht. Es ist erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen, dass in der Detektionsschicht sowohl Perowskitkristalle der allgemeinen Formel ABX_3 als auch der

allgemeinen Formel AB_2X_4 vorliegen, jedoch können auch nur Kristalle gemäß einer der beiden Formeln vorliegen.

Bevorzugt geeignet für die Perowskitkristalle sind die im molaren Verhältnis gemischten Materialien:

- $CH_3-NH_3I:PbI_2 = Pb\ CH_3NH_3\ I_3$
- $CH_3-CH_2-NH_3I:PbI_2 = Pb\ CH_3NH_3\ I_3$
- $HO-CH_2-CH_2-NH_3:PbI_2 = Pb\ HO-CH_2-CH_2-NH_3\ I_3$
- $Ph-CH_2-CH_2-NH_3I:PbI_2 = Pb\ (Ph-CH_2-CH_2-NH_3)_2\ I_4$

Die Perowskitkristalle sind in ihrer Größe und in ihrer Form nicht besonders beschränkt. Die Perowskitkristalle können mono- oder polykristallin vorliegen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen sind die Perowskitkristalle zudem homogen. Darüber hinaus können die Perowskitkristalle auch als Mischkristalle vorliegen, bevorzugt liegen jedoch keine Mischkristalle vor.

Offenbart sind somit auch beschichtete Szintillatorpartikel als halbleitendes photoaktives Material, wobei die Szintillatorpartikel mit einer Hülle von Perowskitkristallen vom Typ ABX_3 und/oder AB_2X_4 umhüllt sind, wobei A mindestens ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Element ab der 4. Periode des Periodensystems und/oder Mischungen daraus darstellt, bevorzugt, Sn, Ba, Pb, Bi; B ein einwertiges Kation darstellt, dessen Volumenparameter bei dem jeweiligen Element A der Perowskitgitterbildung genügt, bevorzugt einwertige, aminogruppenhaltige, positiv geladene Kohlenstoffverbindungen, weiter bevorzugt Amidiniumionen, Guanidiniumionen, Isothiuroniumionen, Formamidiniumionen, sowie primäre, sekundäre, tertiäre, und quarternierte organische Ammoniumionen, besonders bevorzugt mit 1 bis 10 Kohlenstoffen; und X ausgewählt ist aus den Anionen von Halogeniden und Pseudohalogeniden, bevorzugt aus den Anionen Chlorid, Bromid und Iodid sowie Mischungen derselben. Die Szintillatorpartikel sind nicht besonders beschränkt und können hierbei die oben beschriebenen sein.

Bei der Verwendung der Perowskitkristalle als halbleitendes photoaktives Material übernimmt die kristalline Umhüllung dabei sowohl die Absorption des von einem Szintillator ausgesandten Lichtes als auch die direkte Erzeugung von Ladungsträgerpaaren und den Transport der getrennten Ladungsträger zu den entsprechenden Kontakten. Die Perowskite absorbieren also zusätzlich zu den Szintillatoren die eingehende Strahlung, beispielsweise Röntgenstrahlung, und wandeln diese um.

Bei einer Ummantelung des Szintillatorpartikels mit einer kristallinen Hülle aus einem perowskitgitterbildendem Material, welche das von einem Szintillator erzeugte auftreffende Licht absorbiert und dadurch erzeugte Ladungsträger zu den Kontakten leitet, kann eine weitere Verbesserung der Detektion in einer Detektorschicht erzielt werden. Gleichzeitig zum Szintillator wandelt ebenfalls auch die kristalline Ummantelung alleine Röntgenstrahlung in Ladungsträger um. Die Kombination zweier röntgensensitiven Materialien erhöht dabei die Absorption gegenüber den zwei Einzelschichten aus Szintillator bzw. reinem Perowskitpulver. Auch hier bildet sich die Struktur schon während einer im Vorfeld durchgeführten Synthese und nicht erst während der Trocknungsphase auf dem Substrat, wie bei den bisher üblichen Verfahren der Herstellung von perowskitischen Schichten der Fall ist.

Die Ummantelung/Umhüllung von Szintillatoren mit einer kristallinen Hülle perowskitischer Gitterstruktur ist also insbesondere eine Kombination zweier röntgenaktiver Materialien, sodass die Röntgenabsorption und Konversion in ein elektrisches Signal durch die beschichteten Partikel gegenüber den einzelnen Materialien (Szintillator bzw. reines Pulver einer perowskitischen Gitterstruktur) verbessert wird.

Die bei Verwendung eines Szintillators generierten Photonen werden im angrenzenden Perowskitgitter-Material absorbiert und in Ladungsträger gewandelt. Diese Erhöhung der Ladungsträger hat positive Effekte im Perowskitgitter-Material im Vergleich zu einem reinen Perowskitgitter, weil dadurch die

Ladungsträgerdichte und somit die Leitfähigkeit erhöht wird und die Antwortzeiten der Detektoren verringert werden kann, so dass die Detektoren schneller werden.

5 Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist das photoaktive Material im nicht bestrahlten Zustand des Detektors hochresistiv ist und wird durch Bestrahlung des Detektors leitfähig. Hierdurch ergibt sich eine zusätzliche Signalverbesserung bei der Detektion, da auch das Hintergrundrauschen minimiert werden
10 kann.

Die Bedingungen für hochresistiv sind hierbei wie folgt: Bei dünnen Dioden ist der Widerstand der Diode in Sperrrichtung im Wesentlichen durch den Kontaktwiderstand gegeben. Dieser
15 sorgt dafür, dass niedrige Dunkelströme erreicht werden. Für die Anwendung eines, beispielsweise organischen, Photodetektors im Umfeld der medizinischen Röntgenbildgebung ist ein Dunkelstrom von höchstens $1e-05$ mA/cm² erforderlich. Dies entspricht bei -1 V Sperrspannung $1e8$ Ohm für einen Detektor
20 mit einer Fläche von 1 cm². Bei dickeren Dioden, wie sie hier beispielhaft vorliegen können, beginnt der Schichtwiderstand eine zunehmende Rolle zu spielen. Der Widerstand der Diode nimmt dann mit zunehmender Schichtdicke zu und man kann einen spezifischen Widerstand angeben. Für eine 100µm dicke Schicht
25 ist ein Dunkelstrom von $1e-6$ mA/cm² anzustreben was einem spezifischen Widerstand von $1e-11$ Ohm x cm entspricht. Dementsprechend bedeutet hochresistiv im Rahmen der Erfindung bevorzugt, dass der spezifische Widerstand der Schicht mindestens $1e-9$ Ohm x cm entspricht, bevorzugt $1e-11$ Ohm x cm.

30 Gemäß bestimmten Ausführungsformen absorbiert das photoaktive Material Strahlung in einem Wellenlängenbereich, in dem die Szintillatorpartikel Strahlung emittieren. Gemäß bestimmten Ausführungsformen hat das photoaktive Material zudem zumindest ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge, welche
35 einer Emissionswellenlänge des Szintillatorpartikels, bevorzugt der Emissionswellenlänge eines Maximums der Emission des Szintillatorpartikels, entspricht.

Beispielhafte Materialkombinationen für eine Kombination von Szintillatorpartikeln mit photoaktiven organischen Materialien für verschiedene Wellenlängen sind wie folgt:

5 Geeignete grüne Szintillatoren sind beispielsweise $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce}$ (Gadoliniumoxysulfid, dotiert mit Praseodym und Cer mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 515 nm), $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ (Gadoliniumoxysulfid, dotiert mit Terbium mit einem
10 Emissionsmaximum bei ungefähr 545 nm), $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce},\text{F}$ (Gadoliniumoxysulfid, dotiert mit Praseodym oder Cer oder Fluor mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 510 nm), YAG:Ce (Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit Cer mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 550 nm), CsI:Tl (Caesiumiodid, dotiert mit Thallium mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr
15 525 nm), $\text{CdI}_2:\text{Eu}$ (Europium-dotiertes Cadmiumiodid mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 580 nm) oder $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ (Lutetiumoxid dotiert mit Terbium mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 545 nm), zeichnen sich durch ein Emissionsmaximum im Bereich von 515-580 nm aus und sind damit gut auf das Absorptionsmaximum von Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) (als beispielhaftes photoaktives Material der organischen Matrix) bei 550nm und von $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ bei 450-750nm ausgelegt. ausgelegt. Der Szintillator $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ bzw. BGO
20 (Wismutgermanat mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 480 nm) kann gut mit Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEH-PPV) oder Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MDMO-PPV) kombiniert werden die eine gute Absorption im Bereich 460-520 nm aufweisen, bzw. mit $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{BrI}_3$ oder $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ kombiniert werden
30 die eine gute Absorption im Bereich 460-510 nm aufweisen.

Geeignete blaue Szintillatoren sind ebenfalls zu nennen. Eine attraktive Materialkombination mit Emission im blauen stellen
35 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ bzw. LSO (Caesium dotiertes Lutetiumoxyorthosilicat mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 420 nm), $\text{Lu}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{SiO}_5:\text{Ce}$ (mit Cer dotiertes Lutetiumoxyorthosilicat mit einem Emissionsmaximum bei unge-

fähr 420 nm), CdWO_4 (Cadmiumwolframat mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 475 nm), CsI:Na (Caesiumiodid dotiert mit Natrium mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 420 nm), oder NaI:Tl (Thallium dotiertes Natriumiodid mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 415 nm), $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ bzw. BGO (Wismutgermanat mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 480 nm), Gd_2SiO_5 bzw. GSO (Gadoliniumoxyorthosilicat dotiert mit Cer mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 440 nm), oder CsBr:Eu (Caesiumbromid dotiert mit Europium mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 445 nm) dar, welche gut mit typischen Wide-band gap Halbleitern (Halbleitern mit großer Bandlücke) wie Poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)] (F8BT) (Absorptionsmaximum bei 460 nm) oder anderen Polyfluoren- (PFO) Polymeren und Co-Polymeren (Absorption bei 380-460 nm) bzw. den erwähnten Perowskiten kombiniert werden.

Rote Szintillatoren wie $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (Lutetiumoxid dotiert mit Europium mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 610-625 nm), $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ (Lutetiumoxid dotiert mit Terbium mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 610-625 nm) oder $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (Gadoliniumoxysulfid dotiert mit Europium mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 610-625 nm), $\text{YGdO:}(\text{Eu},\text{Pr})$ (Europium und/oder Praseodym dotiertes Yttriumgadoliniumoxid mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 610 nm), GdGaO:Cr,Ce (Chrom und/oder Caesium dotiertes Gadoliniumgalliumoxid), oder CuI (Kupferiodid mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 720 nm) können gut mit Absorbern, wie sie für die OPV (organische Photovoltaik) entwickelt wurden, kombiniert werden, beispielsweise Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2,6-diyl]] (PCPDTBT), Squaraine (z.B. Hydrazone End-verkappte symmetrische Squaraine mit glykolischer Funktionalisierung oder Diazulensquaraine), Polythieno[3,4-b]thiophen (PTT), Poly(5,7-bis(4-decanyl-2-thienyl)-thieno(3,4-b)diathiazolthiophen-2,5) (PDDTT), bzw. können auch gut mit $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ kombiniert werden.

Besonders hervorzuheben gemäß bevorzugten Ausführungsformen sind unter diesen Paaren: Gd₂O₂S:Tb oder YAG:Ce in Kombination mit P3HT:PCBM, Lu₂SiO₅:Ce in Kombination mit F8BT oder YGdO:Eu mit PCPDTBT, sowie Gd₂O₂S:Tb oder YAG:Ce in Kombination mit (CH₃NH₃)PbI₃ oder (CH₃NH₃)BrI₃, Lu₂SiO₅:Ce in Kombination mit CH₃NH₃)PbI₃ oder (CH₃NH₃)BrI₃ oder YGdO:Eu mit CH₃NH₃)PbI₃.

Eine beispielhafte Abstimmung/Anpassung der Szintillator-emission (z.B. GOS bzw. Lu₂O₃:Tb, grün) auf die Polymerabsorption (z.B. P3HT) ist in Figur 15 angegeben, wobei die Anpassung aus dem Emissionsspektrum der Szintillatoren (links) und dem Absorptionsspektrum der organischen Matrix (rechts) klar hervorgeht.

Ein spezieller Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Um-mantelung des Szintillatorpartikels mit einer Hülle aus photoaktivem Material. Bei bekannten Verfahren zur Einbettung von Partikeln in eine Halbleitermatrix findet die Struktur-bildung erst während des Trocknungsprozesses statt. Die Partikel und das photoaktive Material, beispielsweise ein organischer Halbleiter, werden gleichzeitig aus der Flüssigphase auf ein Substrat aufgebracht. Die Struktur bildet sich während der Trocknung aus.

Erfindungsgemäß umfasst ist also beispielsweise ein Material, beim dem ein Szintillatorpartikel von einer organischen photo- und elektrisch aktiven Hülle umschlossen ist. Figur 2 zeigt einen beispielhaften beschichteten Szintillatorpartikel mit dem Szintillatorpartikel 11, z.B. Gd₂O₂S:Tb, welcher unter Röntgenanregung grünes Licht abstrahlt, in der Hülle/Beschichtung des photoaktiven Materials 12, beispielsweise um-mantelt mit einer Hülle aus einer sogenannten Bulk-Hetero-Junction (BHJ), beispielsweise bestehend aus P3HT und PCBM. Die BHJ zeichnet sich hier beispielhaft dadurch aus, dass ihre Absorptionseigenschaften auf die Emission des Szintillatorpartikels abgestimmt sind, z.B. weist P3HT ein Absorptionsmaximum im grünen Bereich auf. Das Gemisch eines Elektro-

akzeptors (P3HT) und Elektronendonors (PCBM) sorgt dafür, dass Exzitonen, welche durch die Absorption eines Photons erzeugt werden, sehr schnell getrennt werden und die Rekombinationswahrscheinlichkeit minimiert wird.

5

Die Größe des Szintillatorpartikels ist so ausgelegt, dass sie auf die physikalischen Wechselwirkungsmechanismen angepasst wird. Beispielsweise wird im Bereich der medizinischen Röntgenbildgebung meist mit Röntgenenergien zwischen 10 und 150 keV gearbeitet. In diesem Energiebereich ist im Röntgenabsorptionsprozess der Photoeffekt dominierend, d.h. durch die Absorption eines Röntgenquants wird ein hochenergetisches Elektron aus dem Atomverband ausgeschlagen und bewegt sich im Szintillatorkristall. In mehrfachen Stoßprozessen erzeugt dieses hochenergetische Elektron angeregte Zustände im Szintillatorkristall, welche durch Rekombination sichtbares Licht generieren. Die Reichweite des hochenergetischen Elektrons liegt typisch im Bereich von einigen μm , dementsprechend stellt beispielsweise ein Partikeldurchmesser von 1-10 μm eine gute Ausgangsbasis dar. In kleineren Partikeln könnte ein Teil der kinetischen Energie des Photoelektrons verloren gehen, größere Partikel sind aus optischen Gesichtspunkten denkbar, limitieren jedoch die elektrische Leistungsfähigkeit späterer Bauteile. Die BHJ-Hülle ist ebenfalls in ihrer Dicke auf die Absorptionslänge des Photons angepasst. Die Absorptionslänge von grünem Licht in P3HT beträgt typischerweise 250nm-500nm, ein sehr viel dickerer Mantel würde die Absorptionseigenschaften nicht verbessern. Die obigen Überlegungen lassen sich analog auch für eine Detektion von Gammastrahlen oder UV-Licht anwenden.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung somit ein Verfahren zur Herstellung beschichteter Szintillatorpartikel, wobei mindestens ein photoaktives Material mittels zumindest eines ersten Lösungsmittels in Lösung gebracht wird, die Szintillatorpartikel zu der Lösung zugegeben werden, anschließend durch Zugabe einer weiteren Substanz die beschichteten Szintillatorpartikel ausgefällt werden und

35

schließlich das erste Lösungsmittel und die weitere Substanz entfernt werden.

5 Beim Herstellen der beschichteten Szintillatorpartikel ist es gemäß bestimmten Ausführungsformen möglich, dass das mindestens eine photoaktive Material oder eine Mischung von photoaktiven Materialien, beispielsweise zwei photoaktiven Materialien, mittels zumindest eines ersten Lösungsmittels in Lösung gebracht werden, zur Lösung die Szintillatorpartikel zu-
10 gegeben werden, anschließend durch Zugabe einer weiteren Substanz, beispielsweise einer weiteren Flüssigkeit, die beschichteten Szintillatorpartikel ausgefällt werden und schließlich das zumindest erste Lösungsmittel und die weitere Substanz entfernt werden, beispielsweise durch Absaugen, Filtern oder Abdampfen der Lösemittel, etc. Geeignete Substanzen
15 zum Lösen und Ausfällen sind hierbei nicht beschränkt und können je nach Zweck der Anwendung geeignet ausgewählt werden und können auch Mischungen umfassen. So können beispielsweise bei der Verwendung von P3HT und PCBM Chloroform als Lösungsmittel und Ethanol als Fällungsreagens verwendet werden.
20

Gemäß bestimmten Ausführungsformen sind die Szintillatorpartikel in dem ersten Lösungsmittel nicht löslich. Gemäß weiteren bestimmten Ausführungsformen umfasst das
25 photoaktive Material mindestens zwei organische Verbindungen. In bevorzugten Ausführungsformen wird die Suspension der Szintillatorpartikel während der Verarbeitung kontinuierlich durchmischt/gerührt. Dies kann beispielsweise erreicht werden,
30 indem die Suspension Ultraschallwellen ausgesetzt wird, um eine bessere Verteilung der Szintillatorpartikel zu gewährleisten.

Es ist erfindungsgemäß jedoch nicht ausgeschlossen, dass die
35 Szintillatorpartikel während der Ausfällung verklumpen und als voluminöse Masse erhalten werden, da hierbei immer noch umhüllte, beschichtete Szintillatorpartikel erhalten werden. Gemäß bestimmten Ausführungsformen können die beschichteten

Szintillatorpartikel aber auch individuell erhalten werden, was sich beispielsweise über die Konzentrationen der verwendeten Reagenzien in Lösung bzw. Suspension steuern lässt.

- 5 Erfindungsgemäß können im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren der beschichteten Szintillatorpartikel auch beispielsweise Dispergatoren, Liganden für die Szintillatorpartikel oder weitere Additive verwendet werden, die dann beispielsweise durch Verwendung von Ultraschall vor dem Ausfällen wie-
10 der von der Oberfläche der Szintillatorpartikel entfernt werden können. Gemäß bestimmten Ausführungsformen werden keine Additive zugesetzt, um eine negative Beeinflussung der organischen Halbleitermaterialien zu vermeiden.
- 15 Gemäß bestimmten Ausführungsformen werden die beschichteten Szintillatorpartikel nach dem Entfernen des ersten Lösungsmittels und der weiteren Substanz zu einem Pulver gemahlen. Hierbei wird gemäß bestimmten Ausführungsformen darauf geachtet, dass nur zusammenhängende beschichtete Partikel getrennt
20 werden und die Beschichtung der beschichteten Partikel nicht angegriffen wird, was durch Auswahl eines geeigneten Mahlvorgangs, beispielsweise eines Nassmahlens und anschließenden Trocknens, umgesetzt werden kann. Gewöhnlich ist es jedoch ausreichend, die nach dem Abtrennen des Lösemittels erhaltene
25 Partikelmasse einfach in einem Mörser zu einem fließfähigen, homogenen Pulver zu verreiben.

- Gemäß bestimmten Ausführungsformen besteht das Pulver aus Pulverkörnern mit einem Durchmesser von 0,01 bis 200 µm, be-
30 vorzugt 0,5 bis 100 µm und besonders bevorzugt 1 bis 10 µm. Bei zu großen Pulverkörnern kann ein Verdichten bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Detektoren erschwert sein, wohingegen bei zu kleinen Pulverkörnern das Verfahren zu aufwändig werden kann. Die besten Ergebnisse werden mit
35 Partikelkörnern mit einem Durchmesser von 1 bis 10 µm erhalten, wobei der Partikeldurchmesser beispielsweise anhand von optischen (hochauflösendes Mikroskop, dynamische Lichtstreu-

ung/DLS), elektronenmikroskopischen oder elektrischen Analysen (z.B. Coulter Counter), bestimmt werden kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Struktur bereits in
5 Lösung ausgebildet. Dadurch kann der Materialeinsatz besser gesteuert werden, und es ergeben sich neue Möglichkeiten der Prozessierung aus der Trockenphase. Das Verfahren zeichnet sich zudem durch eine gute Prozessierbarkeit bei der Herstellung von dicken Schichten in Detektoren aus (keine Trock-
10 nungsrisse von austretendem Lösemittel), sowie den damit verbundenen gesundheits- und umwelttechnischen Vorteilen.

Die Herstellung der beschichteten Szintillatorpartikel kann beispielhaft anhand des in Fig. 3 dargestellten Prozesses erfolgen. Zunächst wird das photoaktive Material, beispielsweise organischen Halbleitermaterialien, in Schritt 21 in mindestens einem ersten Lösemittel gelöst. Dann werden die Szintillatoren in Schritt 22 zugegeben und beispielsweise unter kontinuierlichem Rühren dispergiert. Ggf. kann mittels
20 Ultraschallbehandlung eine Verklumpung der Ausgangsmaterialien aufgelöst werden. Es ist dabei nicht notwendig, dass die Szintillatoren von einer Ligandenhülle umgeben werden, da durch das Rühren eine Verteilung der Partikel gewährleistet ist. Durch Zugabe eines zweiten Lösemittels in Schritt 23, in
25 welchem das photoaktive Material, beispielsweise die organischen Halbleiter, nicht löslich ist, wird das gewünschte Material ausgefällt (Schritt 24). Die Szintillatorpartikel wirken dabei als Kondensationskeime, um die herum sich das organische Halbleitermaterial anlagert. Anschließend können die
30 Lösemittel in Schritt 25 abgetrennt, beispielsweise abgezogen, werden und das Material als Pulver für die Herstellung eines Bauteiles genutzt werden.

Die einzusetzenden Mengen zur Herstellung beschichteter
35 Szintillatorpartikel lassen sich beispielsweise anhand folgender Überlegungen ableiten:

Anzustrebende Hüllendicke und benötigte Mengenansätze:

Das Gesamtvolumen einer beispielhaften hybriden Photodiode setzt sich aus dem Szintillatorkern $V_{\text{Scintillator}}$ sowie den Mantelvolumen der Bulk-Hetero-Junction V_{BHJ} (organische Matrix) zusammen. Um das optimale Verhältnis einwiegen zu können, benötigt man die Dichten des photoaktiven Materials, beispielsweise einer Bulk-Hetero-Junction ρ_{BHJ} , sowie des Szintillators $\rho_{\text{Scintillator}}$, um auf das jeweilige Gewicht W_{BHJ} und $W_{\text{Scintillator}}$ zu kommen.

Gesamtvolumen (V_{Gesamt}) der hybriden Photodiode:

$$V_{\text{Gesamt}} = V_{\text{BHJ}} + V_{\text{Scintillator}} = \frac{W_{\text{BHJ}}}{\rho_{\text{BHJ}}} + \frac{W_{\text{Scintillator}}}{\rho_{\text{Scintillator}}}$$

Um die markanten Größen des Verhältnisses der Volumina sowie der Mengenangaben zu verdeutlichen, wird dies in Volumenprozent und Mengenprozent im Vergleich zum Gesamtvolumen und der -menge angegeben. Die folgenden zwei Formeln geben dies wieder.

Volumenprozentansatz der BHJ ($V_{\text{BHJ}}\%$):

$$V_{\text{BHJ}}\% = 100 \cdot \frac{V_{\text{BHJ}}}{V_{\text{Gesamt}}}$$

Mengenprozentansatz der BHJ ($W_{\text{BHJ}}\%$):

$$W_{\text{BHJ}}\% = 100 \cdot \frac{W_{\text{BHJ}}}{W_{\text{Scintillator}} + W_{\text{BHJ}}}$$

Das anzustrebende Hüllenvolumen erhält man über die gewünschte Absorption der Bulk-Hetero-Junction. Die Absorption kann über die Schichtdicke r_{BHJ} des Hüllenvolumens und demnach über die Absorptionslänge des emittierten Lichts eingestellt werden. Das Hüllenvolumen setzt sich aus dem Gesamtvolumen mit den Radien $r_{\text{Scintillator}}$ und r_{BHJ} abzüglich der Innenkugel, dem Szintillator, zusammen. Es lässt sich, wie folgt, berechnen.

Anzustrebendes Hüllenvolumen (V_{BHJ}) und -dicke (r_{BHJ})

$$V_{BHJ} = \frac{4\pi}{3}((r_{Scintillator} + r_{BHJ})^3 - (r_{Scintillator})^3)$$

Als Beispiel für einen Szintillator mit Radius

- 5 $r_{Scintillator} = 1,8 \mu\text{m}$ und einer angestrebten Mantelabsorptions-
schichtdicke von $r_{BHJ} = 0,15 \mu\text{m}$ ergibt sich ein optimaler
Füllfaktor $V_{BHJ}\% : V_{Scintillator}\%$ von 37%:63%. Bei typischen Dich-
ten von $\rho_{BHJ} = 1,2 \text{ g/ml}$ sowie
 $\rho_{Scintillator} = 7,2 \text{ g/ml}$ ergibt dies ein Gewichtsverhältnis
10 $W_{BHJ} : W_{Scintillator}$ von etwa 1:10.

- Hierbei ist noch insbesondere darauf hinzuweisen, dass dieses
Masseverhältnis abhängig ist vom Durchmesser des Szintilla-
tors und dessen Dichte. Je größer der Partikel, desto weniger
15 photoaktives Material wird benötigt, um die oben genannten
Bedingungen zu erfüllen. Die Volumenverhältnisse sind durch
den Durchmesser der Szintillatoren und die Eindringtiefe des
Lichts in das photoaktive Material gegeben. Mittels der Dich-
te kann dann das Masseverhältnis gemäß den obigen Formeln be-
20 rechnet werden. Beispielsweise ist für einen $2 \mu\text{m}$ großen
Gd₂O₂S-Partikel bei einer Eindringtiefe von 130 nm ein Mas-
senverhältnis von etwa 1:14 optimal, während für einen $10 \mu\text{m}$
großen Partikel das Massenverhältnis auf 1:75 ansteigt.

- 25 Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfin-
dung einen Röntgendetektor, Gammadetektor oder UV-Detektor,
welcher die erfindungsgemäßen beschichteten
Szintillatorpartikel umfasst.

- 30 Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst der Röntgendetek-
tor, Gammadetektor oder UV-Detektor ein Substrat mit einem
ersten elektrischen Kontakt und optional einer ersten Zwi-
schenschicht, eine Schicht, umfassend die erfindungsgemäßen
beschichteten Szintillatorpartikel, optional eine zweite Zwi-
35 schenschicht, und einen zweiten elektrischen Kontakt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist das Substrat nicht be-
sonders beschränkt und kann alle Substrate umfassen, welche

gewöhnlich in Röntgendetektoren, Gammadetektoren oder UV-Detektoren verwendet werden. So kann es beispielsweise Glas, Indiumzinnoxid (ITO), Aluminiumzinkoxid, dotierte Zinkoxide, Silizium, etc. umfassen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann das Substrat einen ersten elektrischen Kontakt wie ein Metall, beispielsweise Cu, Ag, Pd, Pt, Cr, Au oder Al, ITO, Aluminiumzinkoxid, dotierte Zinkoxide, etc., und optional eine erste Zwischenschicht aufweisen, wie sie beispielsweise in elektroorganischen Bauteilen vorhanden sind. Das Material der Elektrode und/oder des Substrats richtet sich hierbei nach der Anwendung als Röntgendetektor, Gammadetektor oder UV-Detektor, wobei unterschiedliche Materialien für die Detektion dieser unterschiedlichen Strahlungsarten Anwendung finden, da sie beispielsweise in bestimmten Ausführungsformen für die Strahlung transparent sein sollen. So eignet sich beispielsweise Al nicht für UV.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen reflektiert das Material der Elektroden und/oder des Substrats das von den Szintillatorpartikeln emittierte Licht. Durch die reflektierende Wirkung der Kontakte auf die emittierte Strahlung kann erreicht werden, dass emittiertes Licht nicht aus der aktiven Zone entweicht. Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfassen der erste elektrische Kontakt und/oder der zweite elektrische Kontakt und/oder das Substrat somit ein Material bzw. bestehen aus diesem, welches die emittierte Strahlung der Szintillatorpartikel reflektiert. Hierbei sind beispielhaft Metalle wie Au, Ag, Pd, Pt, Al, Cr oder Cu zu nennen, jedoch sind eine Vielzahl weiterer Materialien bekannt, so dass die Materialien der elektrischen Kontakte nicht weiter beschränkt sind, so sie die emittierte Strahlung der Szintillatorpartikel reflektieren. Durch die entsprechende Ausgestaltung kann das detektierte Signal des Detektors weiter verbessert werden.

Der erfindungsgemäße Detektor kann in bestimmten Ausführungsformen optional Zwischenschichten / Interlayer enthalten,

welche den Übergang zwischen der aktiven Schicht und den Kontaktschichten und somit die Kontaktierung der Probe verbessern. Diese Interlayer sind in der Regel lochleitende organische Halbleiter oder elektronenleitende organische Halbleiter. Als Lochleiter kann man z.B. PEDOT:PSS, P3HT, MDMO-PPV, MEH-PPV, TFB verwenden, während als Elektronenleiter PCBM Anwendung finden kann. Beispielsweise können auch anorganische Interlayer verwendet werden wie z.B. ZnO oder TiO.

- 10 Gemäß einem weiteren Aspekt umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Röntgendetektors, Gammadetektors oder UV-Detektors, umfassend
- a) Bereitstellen eines Pulvers, umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel;
 - 15 b) Aufbringen des Pulvers auf ein Substrat, umfassend einen ersten elektrischen Kontakt und optional mindestens eine erste Zwischenschicht;
 - c) Ausüben von Druck zur Verdichtung des Pulvers;
 - d) optional Aufbringen mindestens einer zweiten Zwischen-
 - 20 schicht; und
 - e) Aufbringen eines zweiten elektrischen Kontakts.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Röntgendetektors, Gammadetektors oder UV-Detektors kann der Materialverlust auf ein Minimum reduziert werden, wenn man es mit Verfahren wie Sprühen oder Schleudern vergleicht. Über Druck ist es auch möglich die Dichte der gesinterten Schicht zu variieren. Dies ist insbesondere ein besonderer Parameter, wenn man an röntgenabsorbierende Schichten denkt. Mit diesem Sinterverfahren ist es möglich, viel höhere Dichten zu erzielen im Vergleich zum Sprühen, Schleudern oder Rakeln, was einen positiven Effekt auf die benötigte Schichtdicke hat. Je dünner die Schicht, desto geringer ist die Spannung die man applizieren muss, um eine bestimmte elektrische Feldstärke zu

30 erzielen. Dichtere Schichten weisen darüber beispielsweise eine höhere Röntgenabsorption auf und eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit auf.

Dabei wird die zu verarbeitende Substanz umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel gemäß bestimmten Ausführungsformen als Pulver, bevorzugt als trockenes Pulver auf die jeweilige zu beschichtende Grundlage /
5 Substrat aufgebracht und anschließend unter Ausüben von Druck, beispielsweise mit einem Stempel, einer Rolle, etc. bei einer bestimmten Sintertemperatur, beispielsweise auch Raumtemperatur von 20 - 25°C, und Sinterzeit verdichtet. Hierbei verdichten sich die Partikel des Ausgangsmaterials
10 und die Porenräume werden aufgefüllt. Sowohl Festphasensintern, d.h. Materialverdichtung ohne Aufschmelzen des Pulvers mit den erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikeln, als auch das Flüssigphasensintern, d.h. Materialverdichtung über Aufschmelzen des Pulvers (z.B.
15 direkt an der Kontaktfläche zwischen Sinterstempel und organischer Oberfläche), sind denkbar. Durch die Verdichtung der Moleküle über Druck und ggf. Temperatur werden die Zwischenräume derart minimiert und verdichtet, so dass beim Anlegen einer elektrischen Spannung elektrischer Ladungstransport
20 z.B. über Hopping- bzw. Redox-Prozesse zwischen den einzelnen Molekülen oder Polymersträngen möglich wird. Auf diese Weise sind homogene organische Materialschichten hoher (und auch geringer) Schichtdicke, ohne aufwändige Vakuumprozesstechnik bei hohem Durchsatz und ohne gesundheitliche Risiken durch
25 eventuelle Lösemittel, realisierbar.

Das Ausüben von Druck ist erfindungsgemäß nicht besonders beschränkt und kann durch geeignete Vorrichtungen erzielt werden. Gemäß bevorzugten Ausführungsformen wird der Druck unidirektional, z.B. durch Verwenden eines Stempels oder einer
30 Rolle ausgeübt, welche bevorzugt mit einer Anti-Haft-Beschichtung, beispielsweise Teflon®, beschichtet sind, oder isostatisch, beispielsweise durch eine unter Druck gesetzte Flüssigkeit (z.B. Öl), ausgeübt. Durch die Beschichtung mit
35 einer Anti-Haft-Beschichtung, beispielsweise Teflon®, lassen sich insbesondere sehr homogene Oberflächen der Schicht erzielen. Auch lässt sich die Verwendung von Stempeln und/oder Rollen verfahrenstechnisch einfach umsetzen. Das Material des

Stempels oder der Rolle ist nicht besonders beschränkt und kann beispielsweise Aluminium, Stahl, PVC oder Teflon® umfassen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird der Druck isostatisch durch eine unter Druck gesetzte Flüssigkeit (z.B. Öl) ausgeübt, was eine einfachere Verarbeitung mit sich bringen kann.

Der Druck, der ausgeübt wird, ist nicht besonders beschränkt, sofern ein Sintern bewirkt wird. Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird ein Druck von 0,1 bis 10.000 MPa, weiter bevorzugt 0,5 bis 200 MPa und besonders bevorzugt von 1 bis 50 MPa ausgeübt. Auch ist die Sinterzeit nicht besonders beschränkt und beträgt gemäß bestimmten Ausführungsformen 0,1 s bis 60 min, bevorzugt 1 s bis 30 min und besonders bevorzugt 5 bis 10 min. Bei zu langer Sinterzeit werden keine besseren Ergebnisse erzielt und es kann zu einer Verschlechterung der Schicht kommen, wohingegen zu kurze Sinterzeiten kein ausreichendes Verbacken der Schicht erzielen können.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann das Substrat in Schritt c) vor dem Ausüben des Drucks zur Verdichtung des Pulvers aufgeheizt werden, beispielsweise auf eine Temperatur von 30 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200 °C. Hierdurch kann der Sintervorgang verbessert werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Schichten lassen sich anhand der Morphologie sowie der Oberflächenbeschaffenheit der gesinterten Schicht (eventuell vereinzelt oder ganzflächig aufgeschmolzene Bereiche) nachweisen und charakterisieren. Eventuell können auch indirekt Rückschlüsse auf einen Sinterprozess, z.B. durch das Fehlen von Lösemittels Spuren, Additiven und Dispergatoren, gezogen werden. Als Untersuchungsmethoden kommen in Frage: Optische Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, atomare Kraftmikroskopie, Sekundärionenmassenspektroskopie, Gaschromatographie, Cyclovoltametrie etc.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Röntgendetektors, Gammadetektors oder UV-Detektors ist das Sub-

strat nicht besonders beschränkt und kann alle Substrate umfassen, welche gewöhnlich in organischen Bauteilen verwendet werden. So kann es beispielsweise Glas, Indiumzinnoxid (ITO), Aluminiumzinkoxid, dotierte Zinnoxide, Silizium, etc. umfassen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann das Substrat einen ersten elektrischen Kontakt wie ein Metall, beispielsweise Cu oder Al, ITO, Aluminiumzinkoxid, dotierte Zinkoxide, etc., und optional mindestens eine erste Zwischenschicht aufweisen, wie sie beispielsweise in elektroorganischen Bauteilen vorhanden sind.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann den beschichteten Szintillatorpartikeln vor dem Ausüben von Druck bzw. dem Sintern noch zusätzliches photoaktives Material zugegeben werden, um die Porenräume zwischen den beschichteten Szintillatorpartikeln besser füllen zu können. Auch kann in bestimmten Ausführungsformen beispielsweise eine weitere Komponente wie ein sekundäres Donorpolymer vom p-Typ zugegeben werden.

Die beschichteten Szintillatorpartikel werden hierbei im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Röntgendetektors, Gammadetektors oder UV-Detektors gemäß bestimmten Ausführungsformen als Pulver bereitgestellt, wobei das Pulver erfindungsgemäß nicht weiter beschränkt ist. Bevorzugt wird das Pulver als trockenes Pulver bereitgestellt, wobei es gemäß bestimmten Ausführungsformen auch mit ein wenig Lösungsmittel versetzt sein kann, beispielsweise mit weniger als 10 Gew.%, oder weniger als 5 Gew.%, bezogen auf die Masse des Pulvers. Wenn das Pulver mit ein wenig Lösungsmittel versetzt ist, kann es klebrig werden, wodurch seine Verarbeitung, beispielsweise beim Aufbringen auf das Substrat, erleichtert werden kann, und auch kann ggf. dadurch weniger Heizen des Substrats erforderlich sein.

Gemäß bestimmten Ausführungsformen besteht das Pulver umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel aus Pulverkörnern mit einem Durchmesser von 0,01 bis 200 µm,

bevorzugt 0,5 bis 100 μm und besonders bevorzugt 1 bis 10 μm . Bei zu großen Pulverkörnern kann ein Verdichten erschwert sein, wohingegen bei zu kleinen Pulverkörnern die Verarbeitung erschwert sein kann. Die besten Ergebnisse werden mit
5 Partikelkörnern mit einem Durchmesser von 1 bis 10 μm erhalten, wobei der Partikeldurchmesser beispielsweise anhand einer Siebanalyse bestimmt werden kann und entsprechende Siebe mit Löchern von 1 und 10 μm Anwendung finden können.

10 Nach der Herstellung der Schicht im Schritt b) und/oder c) können optional mindestens eine zweite Zwischenschicht im Schritt d) und dann ein zweiter elektrischer Kontakt (Metall wie Al, Cu oder ITO, Aluminiumzinkoxid, dotierte Zinnoxide, etc.) im Schritt e) aufgebracht und diese bevorzugt
15 mitgesintert werden. Alternativ können auch optional eine zweite Zwischenschicht und dann ein zweiter elektrischer Kontakt durch andere Verfahrensschritte wie beispielsweise Aufdampfen, Spraysen, etc. aufgebracht werden. Auch kann der zweite elektrische Kontakt beispielsweise als Festschicht
20 durch Aufkleben aufgebracht werden. Daneben kann der zweite elektrische Kontakt auch als neue Unterschicht / neues Substrat dienen, auf dem wiederum mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine neue Schicht aufgebracht werden kann. Somit sind erfindungsgemäß auch Multischichtstrukturen denkbar. Auch
25 kann eine Schicht umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel auf eine Schicht umfassend andere erfindungsgemäße beschichtete Szintillatorpartikel aufgebracht werden, so dass auch hier Multilagene entstehen können, die getrennt voneinander oder auch zusammen gesintert werden
30 können.

Gemäß alternativen Ausführungsformen kann auch die Schicht umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten
Szintillatorpartikel auf einem Substrat aufgebracht werden,
35 welches kein Elektrodenmaterial umfasst, wie beispielsweise Glas, und elektrische Kontakte können dann seitlich des Pulvers in Schritt b) oder des verdichteten Pulvers in Schritt

c), also beispielsweise ebenso auf das Substrat neben der Schicht, angebracht werden.

Die Fläche der Schicht umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel ist erfindungsgemäß der Anwendung angepasst, beträgt für humanmedizinische Anwendungen beispielsweise zwischen $2 \times 2 \text{ cm}^2$ (z.B. für Dentalaufnahmen), $20 \times 20 \text{ cm}^2$ (z.B. für die Mammographie) bis zu $43 \times 43 \text{ cm}^2$ (z.B. für Lungenaufnahmen). Für Anwendungen in der industriellen Messtechnik oder Veterinärmedizin kann die Fläche der Detektoren auch kleiner oder größer sein.

Um die Schicht genauer auf dem Substrat lokalisieren zu können, kann das Aufbringen des Pulvers gemäß bestimmten Ausführungsformen lokal begrenzt werden, beispielsweise unter Verwendung eines Rahmens, weiter bevorzugt unter Verwendung eines Rahmens, der zumindest auf der Innenseite mit einer Anti-Haft-Beschichtung, beispielsweise Teflon® beschichtet ist. Die Form des Rahmens ist hierbei nicht besonders beschränkt und kann rund/ringförmig, oval, quadratisch, rechteckig oder in einer anderen Form sein. Auch ist die Höhe des Rahmens nicht weiter beschränkt, kann jedoch bevorzugt eine solche Höhe aufweisen wie die Dicke der Schicht, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden soll, oder eine größere Höhe. So kann die Schicht nach der Herstellung gemäß bestimmten Ausführungsformen eine Dicke von wenigstens $1 \text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt wenigstens $10 \text{ }\mu\text{m}$ und weiter bevorzugt wenigstens $100 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Nach oben hin ist die Dicke der Schicht vom beabsichtigen Verwendungszweck abhängig, kann aber gemäß bestimmten Ausführungsformen auch mehrere $100 \text{ }\mu\text{m}$ (beispielsweise Röntgendetektoren) oder mehr betragen. Das Material des Rahmens ist nicht besonders beschränkt und kann beispielsweise Aluminium, Stahl, PVC oder Teflon® umfassen.

Beim Sintern der erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel entstehen durch Berührung der einzelnen Pulverkörner Strompfade, auf denen die photogenerierten Ladungsträger zu den Kontakten abgeführt und als Photostrom

(bzw. „Röntgenstrom“) nachgewiesen werden können, wie dies beispielsweise in Figur 4 dargestellt ist, in der 31 und 32 Elektroden (beispielsweise jeweils Al und ITO oder ein anderes Material) und 33 die beschichteten Szintillatorpartikel darstellen. In Figur 5 ist eine andere Ausführung eines beispielhaften röntgensensitiven, gammasensitiven bzw. UV-sensitiven Bauteils dargestellt. Hier sind noch zwei zusätzliche Zwischenschichten (Interlayers) 34, 35 zwischen den Kontakten und die gesinterte Schicht eingebracht. Diese haben die Funktion die Injektion von Ladungsträgern von den Elektroden in die gesinterte Schicht zu reduzieren und damit einen geringen Leckstrom (Dunkelstrom) zu ermöglichen. Diese Interlayers sind in der Regel lochleitende organische Halbleiter oder Elektronleitende organische Halbleiter. Als Lochleiter kann man z.B. PEDOT:PSS, P3HT, MDMO-PPV, MEH-PPV, TFB verwenden, während als Elektronenleiter PCBM Anwendung finden kann. Auch anorganische Interlayers sind nicht ausgeschlossen, wie z.B. ZnO oder TiO.

Die Sinterung kann mittels Stempeln (siehe Figur 6) bzw. Walzen (siehe Figur 7) erfolgen, wobei das Substrat 72 auf eine Heizplatte 71 aufgebracht ist, darauf eine untere Elektrode 73, z.B. ITO, Au, Cr, Cu, Ag, Pt, und darauf die Schicht aus beschichteten Szintillatorpartikeln 74. In Figur 6 wird der Druck mg über eine Druckform 75, die in einen Füllring / Rahmen 76 passt, aufgebracht, wobei die Druckform optional beheizt werden kann. Im Fall des Walzens mit einer Walze 70 in Figur 7, welche ebenfalls optional beheizbar ist, sind die Geschwindigkeit, die Temperatur und der Druck die wichtigsten Parameter. Vor dem Walzen kann das fließfähige Halbleitermaterial umfassend die beschichteten Szintillatorpartikel beispielsweise mittels einer Rakel trocken auf das Substrat in entsprechend größerer Dicke homogen geschichtet werden. Im Fall des Stempelns in Figur 6 sind die Temperatur, der Druck und die Zeit die entscheidenden Parameter.

Figuren 8 und 9 zeigt den Mechanismus des Sintern in mikroskopischer Darstellung. In Figur 8 ist das unverdichtete Pul-

ver der beschichteten Szintillatorpartikel 74 auf dem Substrat 72 in den Füllring 76 eingefüllt. Der Abstand zwischen den Pulverteilchen ist groß und es besteht nicht notwendigerweise ein durchgehender Kontakt. Figur 9 zeigt die gesinterte Schicht der beschichteten Szintillatorpartikel 74 nach der Verdichtung unter Druck und Temperatur. Die Partikel berühren sich und wurden durch das Anschmelzen und Pressen verformt.

Nach der Sinterung wird beispielsweise eine Aluminium-Kathode (Schichtdicke ca. 200 nm) mittels physikalischer Gasphasenabscheidung auf der gesinterten Schicht aufgedampft. Alternativ konnte gezeigt werden, dass es möglich ist bereits während des Sintervorgangs ein Stück ausgestanzte Alufolie als Top-Kontakt / obere Elektrode 77 einzubringen (siehe Figur 10).

Eine weitere Alternative zur Aufbringung eines zweiten Kontakts oder einer zweiten Schicht ist in Figur 11 gezeigt. Dabei werden zwei verschiedene Pulver der beschichteten Szintillatorpartikel 74 und 74' übereinander geschichtet und gemeinsam gepresst.

In Figur 12 wird eine weitere Ausführungsform einer „Sintermaschine“ für einen Roll-To-Roll-Prozess vorgestellt. Hierbei handelt es sich um ein „beheizbares Walzwerk“. Prinzipiell gibt es bereits Maschinen die so etwas leisten, etwa in Form elektrofotografische Maschinen (Kopierer und Laserdrucker), und die entsprechend für das erfindungsgemäße Verfahren adaptiert werden können. In Figur 12 ist ein Prinzipschema eines Kopierers abgebildet, der zur Herstellung solcher Sinterschichten auf flexiblen Substraten 80 in der Lage wäre, wenn die Kartusche 84 mit einem Material mit den beschriebenen beschichteten Szintillatorpartikeln gefüllt wird. Die Bildtrommel 86 wird hierbei durch die Aufladevorrichtung 81 elektrostatisch aufgeladen, Licht aus einer Lichtquelle 82 wird durch die Vorlage V, die die zu bildende gewünschte Struktur wie beim Kopieren abbildet, reflektiert und über die Linse 83 auf die Bildtrommel 86 gestrahlt, und somit werden entsprechend Bildbereiche auf der Bildtrommel 86 durch Lö-

schen der Ladung mit dem reflektierten Licht gebildet. Nun wird das Material mit den beschriebenen beschichteten Szintillatorpartikeln mittels der Kartusche 83 auf die Bildtrommel 86 aufgetragen und auf das durch die Auflagevorrichtung 85 geladene Substrat 80 appliziert, wobei das Substrat 80 durch die Bildtrommel 86 und Gegenwalze 88 geführt wird. Als Fixiereinheit sind beheizte Walzen 87 vorgesehen, die beispielsweise bei 140 - 180°C das Material aufsintern. Alle Materialien des erfindungsgemäßen Sinterprozesses sind elektrostatisch aktiv und könnten aus (Toner)Kartuschen appliziert werden. Auch Elektroden können auf diese Weise appliziert werden.

Für nicht flexible Substrate kann eine adäquate Anordnung der Kopierermodule über einen linearen Substrattransport erfolgen.

Die Herstellung und effiziente Fertigung von (organischen) Schichtsystemen kann somit durch R2R-Prozesse (beispielsweise mehrfacher Durchlauf der Substrate in einer Sinterkaskade) durchgeführt werden.

Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen beschichteten Szintillatorpartikel zur Detektion von hochenergetischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung.

Die obigen Ausführungsformen, Ausgestaltungen und Weiterbildungen lassen sich, sofern sinnvoll, beliebig miteinander kombinieren. Weitere mögliche Ausgestaltungen, Weiterbildungen und Implementierungen der Erfindung umfassen auch nicht explizit genannte Kombinationen von zuvor oder im Folgenden bezüglich der Ausführungsbeispiele beschriebenen Merkmalen der Erfindung. Insbesondere wird der Fachmann auch Einzelaspekte als Verbesserungen oder Ergänzungen zu der jeweiligen Grundform der vorliegenden Erfindung hinzufügen.

Beispiele

Die Erfindung wird im Anschluss anhand einiger beispielhafter Ausführungsformen dargestellt, die diese jedoch nicht ein-
5 schränken.

Typisches Bauteil, Elektrische Charakterisierung und Röntgensensitivität:

Ein erfindungsgemäßer typischer Röntgendetektor basiert auf
10 dem Prinzip der Figur 4. Für das vorgeschlagene Material aus Figur 4 wird als Ausführungsbeispiel die Kombination Szintillatorpartikel Gd₂O₂S:Tb (GOS) ummantelt von einer photo- und elektrisch-aktiven BHJ-Hülle bestehend aus P3HT und PCBM als beschichtete Szintillatorpartikel 33 vorgestellt.
15 Die BHJ-Schicht wird dabei begrenzt durch eine ITO-Anode mit ca. 100 nm Dicke als Elektrode 31 und eine mittels thermischer Aufdampfung abgeschiedenen Al-Kathode als Elektrode 32. Die Schichtdicke der Al-Kathode beträgt ca. 250 nm. Die aktive Diodenfläche beträgt 1mm².

20

Details zur Synthese:

Herstellung von Sinterschichten bestehend aus Materialien einer BHJ und einem Szintillatormaterial, aufgeteilt in 2 unabhängige Prozessschritte.

25

Herstellung eines Pulvers aus P3HT/PCBM/GOS für Sinterschichten:

Zunächst wird die Herstellung eines homogen verteilten partikulären Pulvers aus den für die Schichtbildung notwendigen
30 Materialien in einem Chemielabor skizziert.

Alle Materialien und Lösemittel werden gereinigt und sauerstofffrei in einer Glovebox oder unter adäquaten Bedingungen vorbereitet, ebenso werden alle Arbeiten bis zur konfektionierten, gebrauchsfähigen Materialmischung unter solchen Be-
35 dingungen durchgeführt.

P3HT und PCBM werden dazu im gleichen Masseverhältnis in Chloroform in einem Rundkolben gelöst. Während der Behandlung

der Lösung dieses Gemisches in einer Ultraschallwanne werden dann GOS-Partikel (Durchmesser ca. 5 μm , bestimmt durch Coulter Counter sowie mikroskopisch) im 4-fachen Masseverhältnis (bezogen auf die BHJ) zugemischt. Dadurch werden die
5 unlöslichen GOS-Partikel in optimaler Verteilung in der Mischung gehalten. Ist diese Situation erreicht, wird sonografiert und die sonografierte Mischung wird mit dem etwa 1,5-fachen Volumen Ethanol versetzt. Die Ethanolzugabe bewirkt sofort die Bildung feinsten in ihrer Zusammensetzung
10 homogener Mischpartikel, die sich nach Abschaltung des Ultraschalls langsam absetzen.

Der Rundkolben wird nun an einem Vakuumrotationsverdampfer mit Inertgasspülung angeschlossen, dass bei der eingestellten
15 Badtemperatur größtenteils das Chloroform aus der Mischung entfernt wird (ca. 30°C).

Die zurückbleibende ethanolische Partikelsuspension wird nun mittels einer Schlenkfritte abgesaugt und mehrmals mit Ethanol gewaschen und im Inertgasstrom getrocknet. Die Ausbeuten
20 sind nahezu quantitativ.

Vor der Weiterverarbeitung des gewonnenen Halbleitermaterials wird dieses im Inertgas entweder in einem Mörser oder in
25 einer Vibrationskugelmühle fein gemahlen. Diese Nachbehandlung dient nur der Bildung eines fließfähigen Pulvers nach der Trocknung des Fritteninhalts.

Durchführung der Sinterung / Deviceherstellung:

30 Um eine organische Röntgen-(X-Ray-)Fotodiode mit einer gesinterten P3HT/PCBM/Szintillator-Schicht zu realisieren, wird nun die aktive Fläche einer ITO-Anodenstruktur (z.B. strukturiertes ITO-Glas) mit dem fließfähigen P3HT/PCBM/GOS-Pulver bedeckt. Um gezielte Schichtdicken einzustellen und die zu
35 sinternde Fläche genau zu definieren, kann ein Füllring dessen Durchmesser um ca. 100 μm größer ist als derjenige der Druckform (Sinterstempel) auf dem ITO-Substrat aufgesetzt werden. So wird der Materialverbrauch genauestens dosiert und

der Sinterrand wird homogen begrenzt. Gleichzeitig wird die Materialmenge vor dem Sinterprozess gewogen und damit eine gute Kontrolle über die spätere Schichtdicke erreicht. Hierbei befindet sich das ITO-Substrat auf einer Heizplatte mit einer Temperaturregelung von Raumtemperatur bis $> 160^{\circ}\text{C}$. Über eine Druckapparatur wird die Druckform (Sinterstempel) in den Füllring auf das kolloide P3HT/PCBM/GOS Pulver gedrückt. Dabei kommen Drücke im Bereich von 1-20 MPa, beispielsweise ca. 5 MPa, zum Einsatz. Zusätzlich wird die Heizplatte auf eine Temperatur von 140°C geheizt. Druck und Temperatur bewirken nun eine Verdichtung des kolloiden Pulvers auf der ITO Anode. Nach einer Sinterzeit von ca. 5-10 Minuten wird der Druck gelöst und die Druckform schließlich wieder entfernt. Zurück bleibt eine auf der ITO-Anode fixierte, gesinterte Schicht (erzielte Schichtdicke beispielsweise $150\text{ }\mu\text{m}$). Um Rückstände des Pulvers auf der Druckform bzw. ein Aufbrechen der gesinterten Schicht beim Abziehen der Druckform zu verhindern, kann diese z.B. aus Aluminium oder Stahl hergestellte Form auf der Druckfläche mit Teflon (z.B. mittels CVD, chemical vapour deposition) beschichtet werden. Auch eine Druckform komplett aus Teflon ist möglich.

Nach der Sinterung wird eine Aluminium-Kathode (Schichtdicke ca. 250 nm) mittels physikalischer Gasphasenabscheidung auf der gesinterten Schicht aufgedampft.

In Figur 13 ist die Stromdichte-Spannungscharakteristik im Dunklen einer organischen Fotodiode (91) mit einer gesinterten, reinen P3HT/PCBM-Schicht ohne $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ -Szintillator dargestellt. Zum Vergleich ist die typische Stromdichte-Spannungscharakteristik einer organischen Fotodiode (92) für die Kombination aus einem $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ -Kern ummantelt von einer photo- und elektrisch-aktiven BHJ-Hülle bestehend aus P3HT und PCBM abgebildet. Die Schichtdicken betragen $175\text{ }\mu\text{m}$ für Probe 91 und $90\text{ }\mu\text{m}$ für Probe 92. Für beide Diodenkonzepte wurde die Dunkelstrom-Charakteristik gemessen. Die Dunkelstromdichte erreicht in beiden Fällen bei -10V den Wert $3,0 \cdot 10^{-6}\text{ mA/cm}^2$.

In der Figur 14 wurde für beide Probentypen, d.h. ohne GOS (91) bzw. mit GOS (92), die Röntgensensitivität in Elektro-
nen/nGy/pixel als Funktion der angelegten Sperrspannung ge-
5 messen. Dabei wurde der gemessene Strom in Ampere als Funkti-
on der Dosisleistung in Gy/s auf die typische Fläche eines
Pixels skaliert. Als typische Pixelgröße wurde eine Fläche
von 100 μm x 100 μm angenommen. Für beide Probentypen beo-
achtet man eine signifikante Zunahme der Röntgensensitivität
10 mit der externen Spannung. Dieser Effekt wird auf die Erhö-
hung des internen elektrischen Feldes zurückgeführt, wodurch
die Extraktion photogenerierter Ladungsträger durch eine zu-
nehmende Bandverbiegung des HOMOs im P3HT bzw. LUMOs im PCBM
ansteigt. Auffällig ist die Zunahme der Röntgensensitivität
15 um nahezu eine Größenordnung der GOS/P3HT-PCBM Proben im Ver-
gleich zu reinen P3HT/PCBM Proben. Somit konnte das oben be-
schriebene Konzept der Röntgenquant-Absorption über den
Szintillatorkern mit anschließendem Energietransfer auf und
Ladungstransport über die organische Hülle erfolgreich bestä-
20 tigt werden.

Folglich konnte erstmals ein neuartiges, sinterfähiges Mate-
rial bestehend aus Szintillator-Partikelkernen mit einer or-
ganischer Photodetektions- und Ladungstransport-Schale für
25 die Röntgendetektion demonstriert werden. Dieses Konzept
lässt sich analog auf die UV-Detektion bzw. Gammadetektion
übertragen.

Patentansprüche

1. Beschichteter Szintillatorpartikel, wobei der
Szintillatorpartikel mit einem halbleitenden photoaktiven
5 Material umhüllt ist.
2. Beschichteter Szintillatorpartikel gemäß Anspruch 1,
wobei der Szintillatorpartikel einen Durchmesser von
0.01 bis 50 μm , bevorzugt 0.5 bis 20 μm , weiter bevorzugt
10 von 1 bis 10 μm hat.
3. Beschichteter Szintillatorpartikel gemäß Anspruch 1 oder
2, wobei die Umhüllung des photoaktiven Materials eine
Dicke von 15 bis 1500 nm, bevorzugt 50 bis 1000 nm, wei-
15 ter bevorzugt 100 bis 1000 nm, besonders bevorzugt 150
bis 600 nm hat.
4. Beschichteter Szintillatorpartikel gemäß einem der vorge-
henden Ansprüche, wobei das photoaktive Material ein or-
20 ganisches photoaktives Material und/oder ein
perowskitisches Halbleitermaterial ist.
5. Beschichteter Szintillatorpartikel gemäß einem der vorge-
henden Ansprüche, wobei das photoaktive Material eine
25 photoaktive Schicht in Form einer Bulk Hetero Junction
ist.
6. Verfahren zur Herstellung beschichteter
Szintillatorpartikel, wobei mindestens ein halbleitendes
30 photoaktives Material mittels zumindest eines ersten Lö-
sungsmittels in Lösung gebracht wird, die
Szintillatorpartikel zu der Lösung zugegeben werden, an-
schließend durch Zugabe einer weiteren Substanz die be-
schichteten Szintillatorpartikel ausgefällt werden und
35 schließlich das erste Lösungsmittel und die weitere Sub-
stanz entfernt werden.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die Szintillatorpartikel in dem ersten Lösungsmittel nicht löslich sind.
- 5 8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei das photoaktive Material mindestens zwei organische Verbindungen umfasst.
9. Verfahren gemäß einem der vorgehenden verfahrensbezogenen Ansprüche, wobei die Szintillatorpartikel zur Lösung zu-
10 gegeben werden, während die Lösung Ultraschallwellen aus-
gesetzt ist.
10. Verfahren gemäß einem der vorgehenden verfahrensbezogenen Ansprüche, wobei die beschichteten Szintillatorpartikel
15 nach dem Entfernen des ersten Lösungsmittels und der wei-
teren Substanz zu einem Pulver gemahlen werden.
11. Röntgendetektor, Gammadetektor oder UV-Detektor, umfas-
send beschichtete Szintillatorpartikel gemäß einem der
20 Ansprüche 1 bis 5.
12. Röntgendetektor, Gammadetektor oder UV-Detektor gemäß An-
spruch 11, umfassend
ein Substrat mit einem ersten elektrischen Kontakt und
25 optional einer ersten Zwischenschicht,
eine Schicht, umfassend die beschichteten
Szintillatorpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,
optional eine zweite Zwischenschicht, und
einen zweiten elektrischen Kontakt.
30
13. Verfahren zur Herstellung eines Röntgendetektors, Gamma-
detektors oder UV-Detektors, umfassend
a) Bereitstellen eines Pulvers, umfassend beschichtete
Szintillatorpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis
35 5;
b) Aufbringen des Pulvers auf ein Substrat, umfassend
einen ersten elektrischen Kontakt und optional eine
erste Zwischenschicht;

- c) Ausüben von Druck zur Verdichtung des Pulvers;
- d) optional Aufbringen einer zweiten Zwischenschicht;
und
- e) Aufbringen eines zweiten elektrischen Kontakts.

5

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei in Schritt c) vor dem Ausüben des Drucks zur Verdichtung des Pulvers das Substrat aufgeheizt wird.

10 15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, wobei das Ausüben von Druck durch Verwenden eines Stempels oder eine Rolle oder isostatisch erfolgt.

15 16. Verwendung von beschichteten Szintillatorpartikeln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Detektion von hochenergetischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, Gamma- und/oder Röntgenstrahlung.

FIG 1

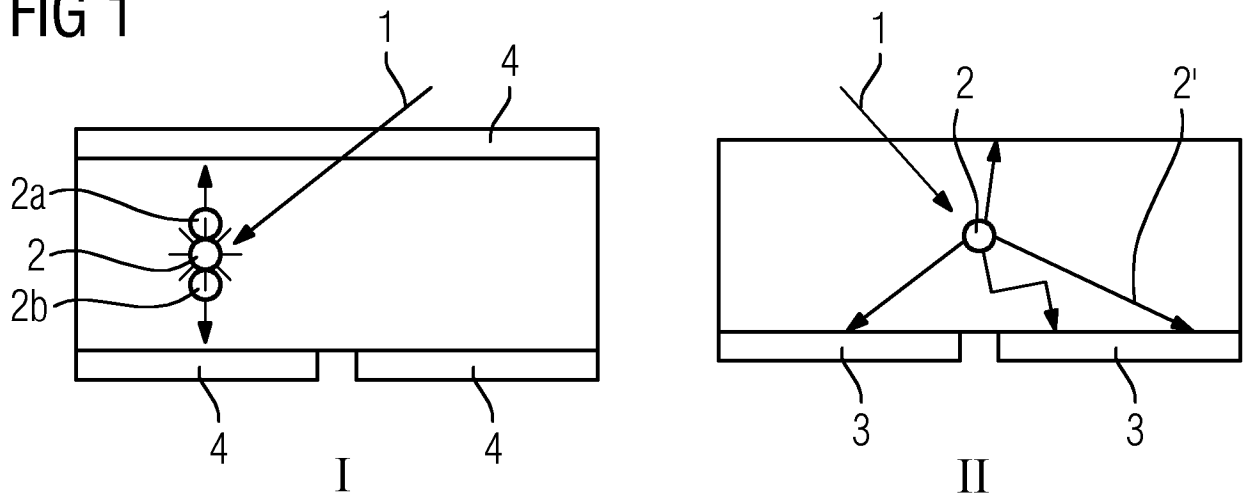


FIG 2

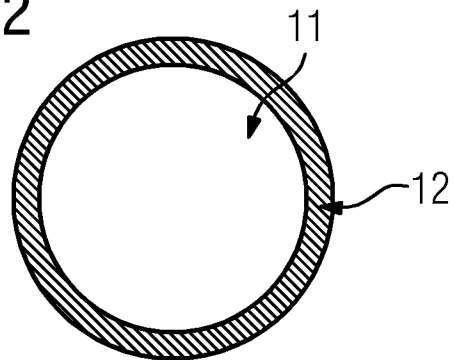


FIG 3

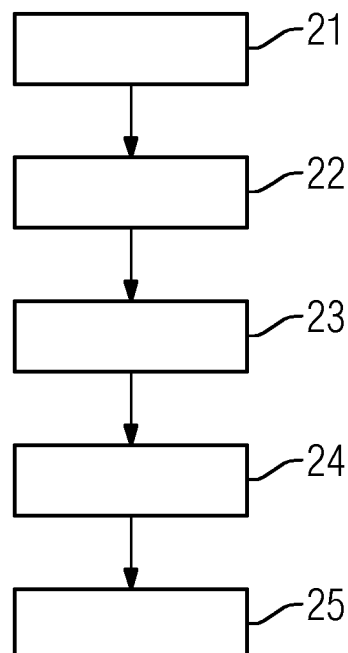


FIG 4

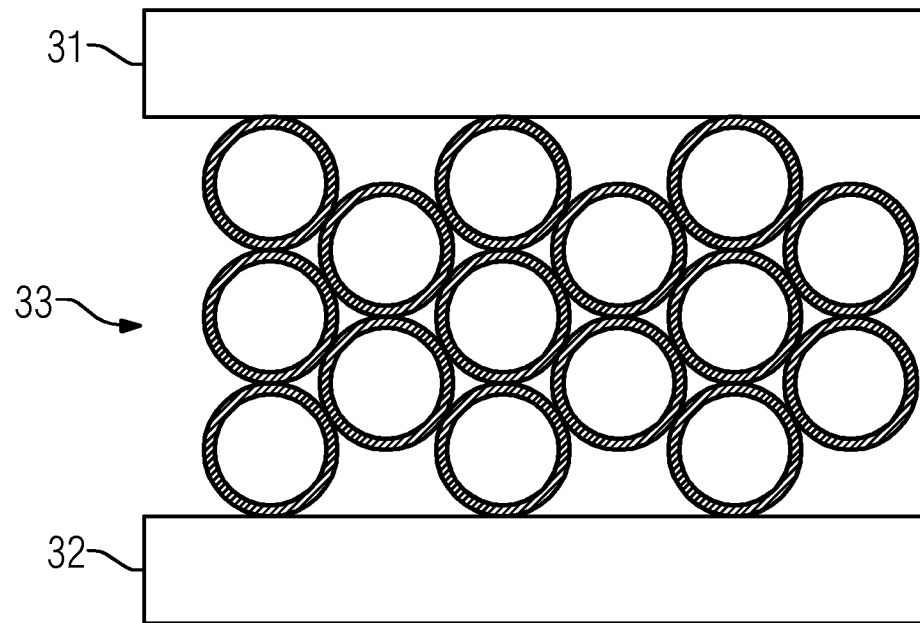


FIG 5

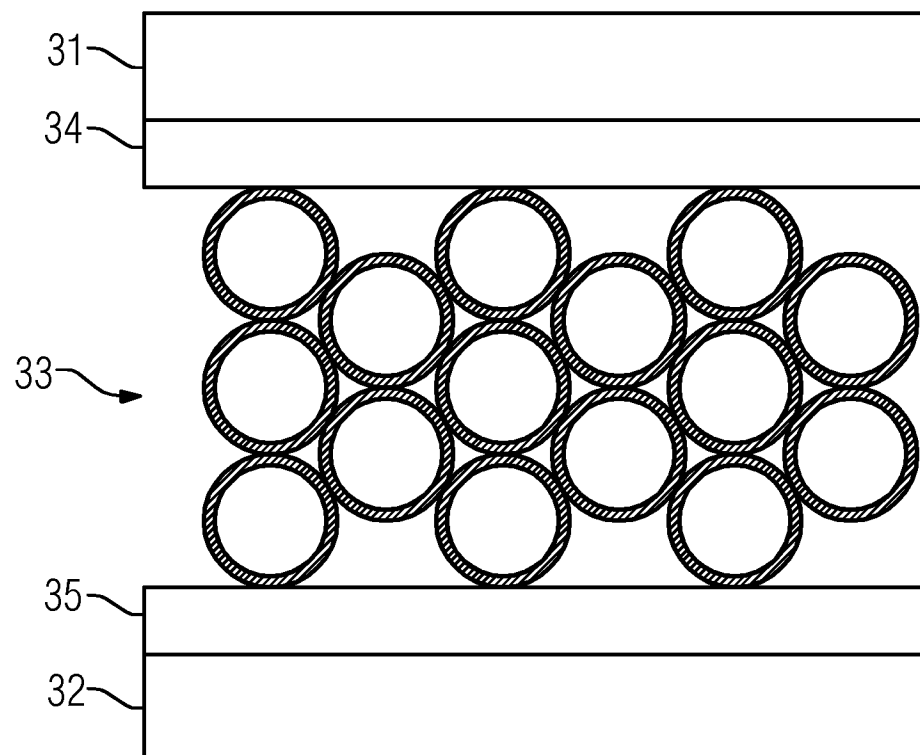


FIG 6

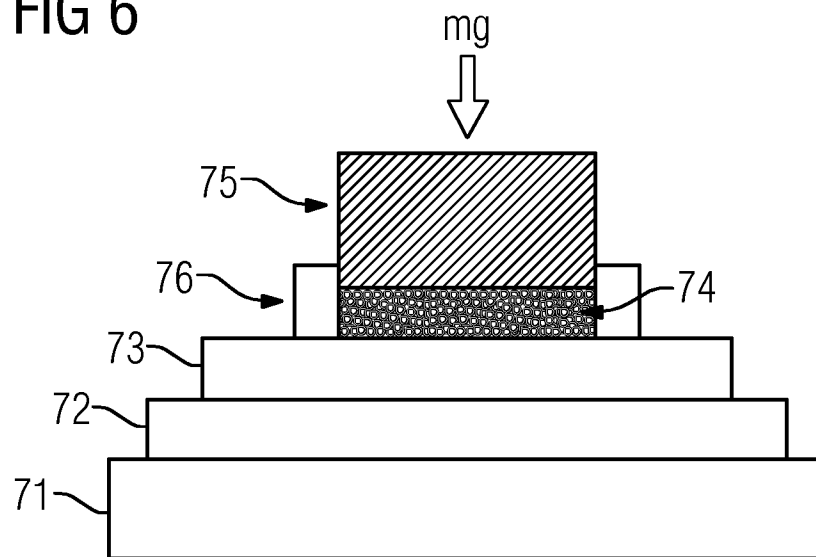


FIG 7

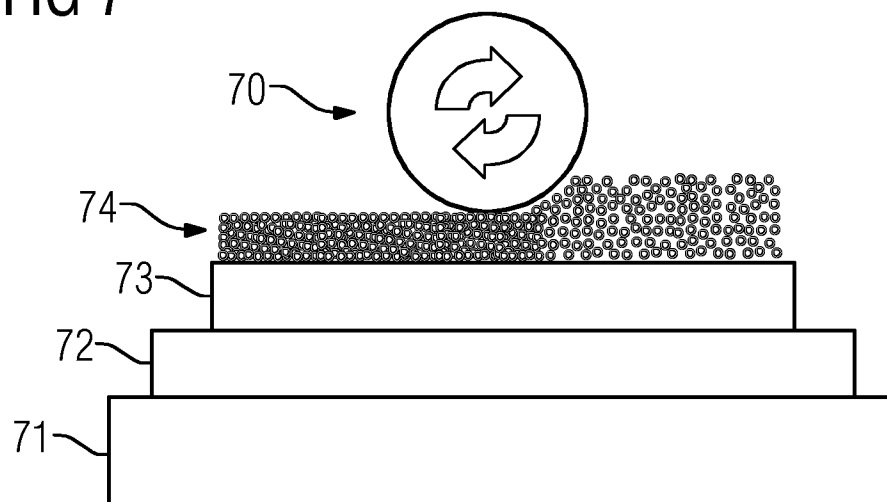


FIG 8

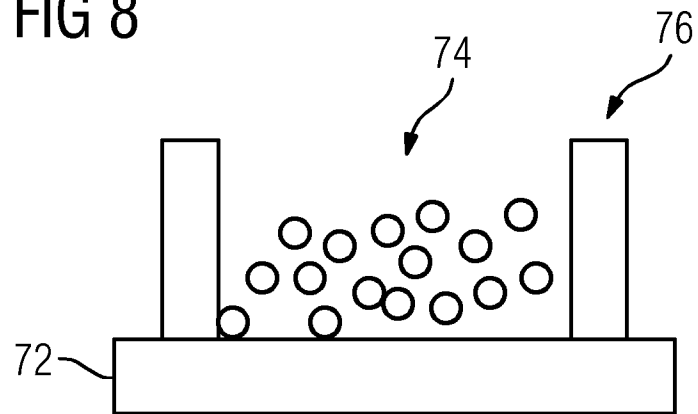


FIG 9

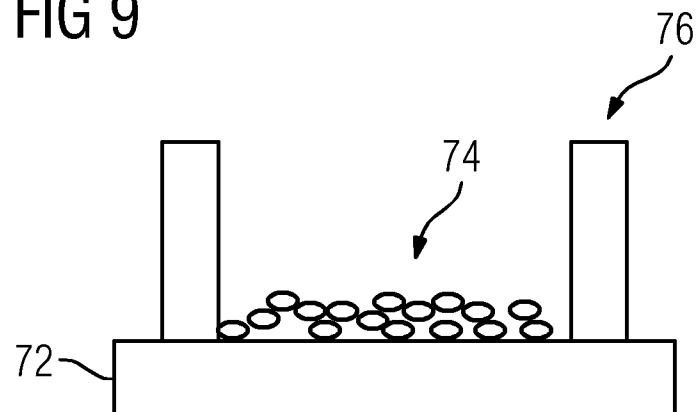


FIG 10

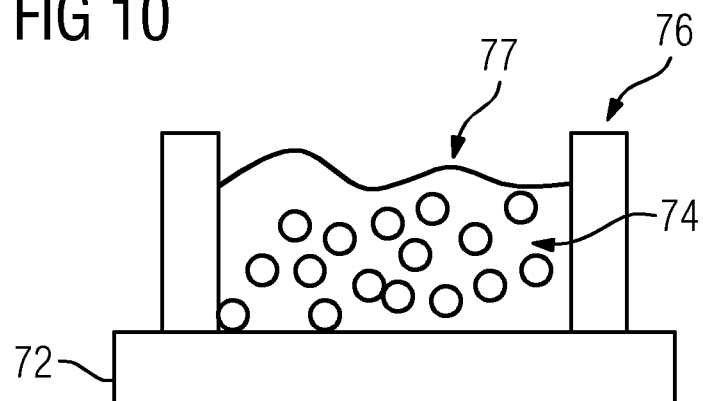


FIG 11

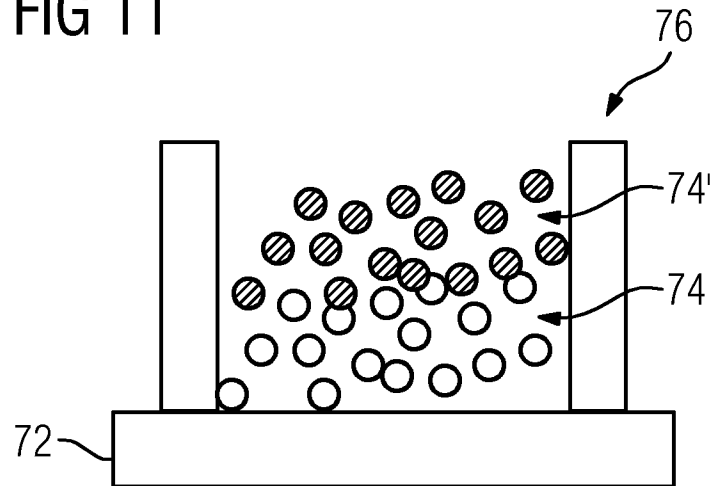


FIG 12

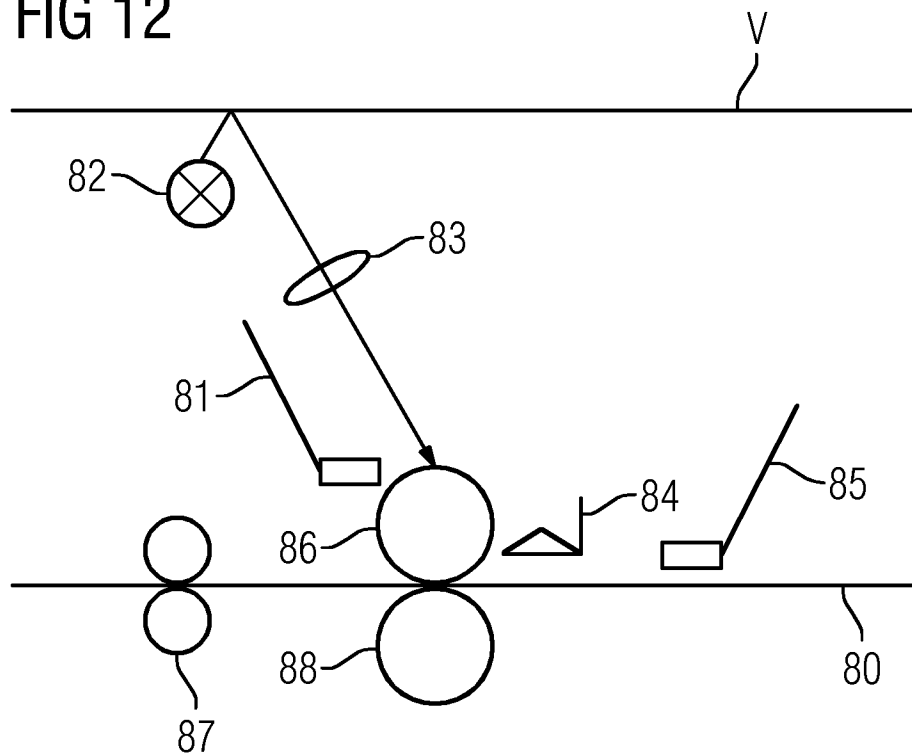


FIG 13

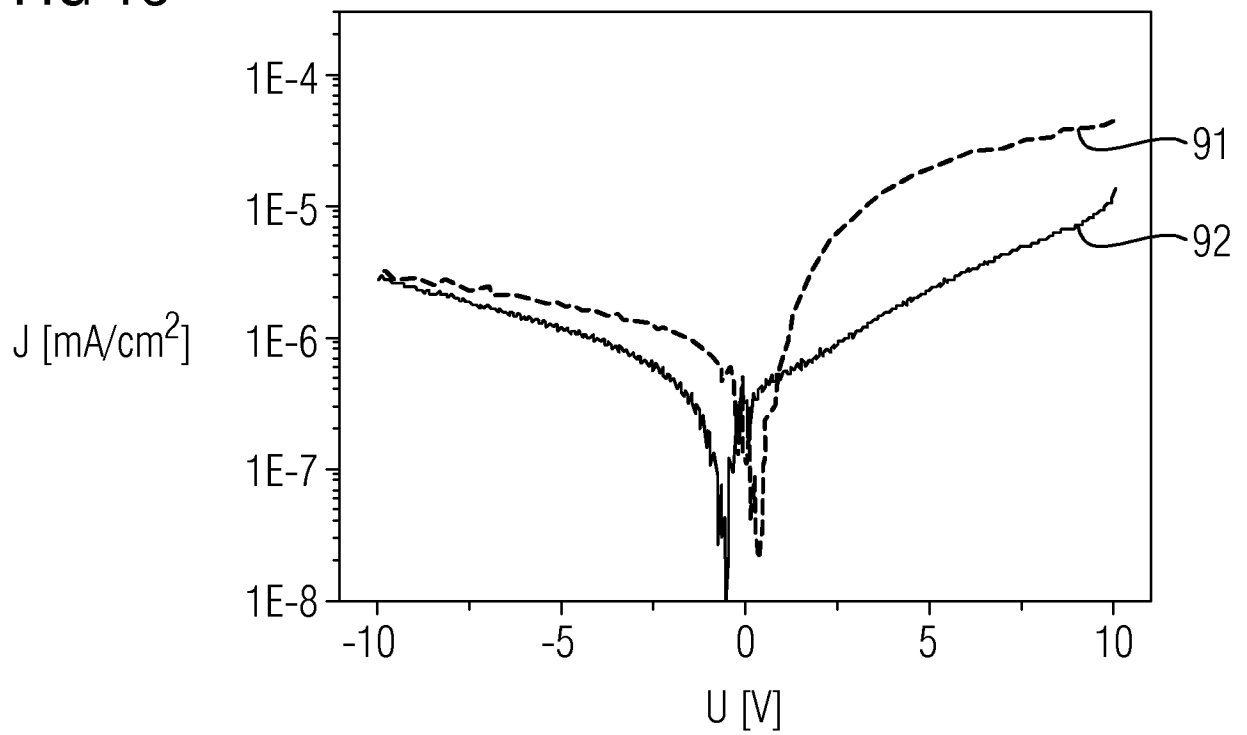


FIG 14

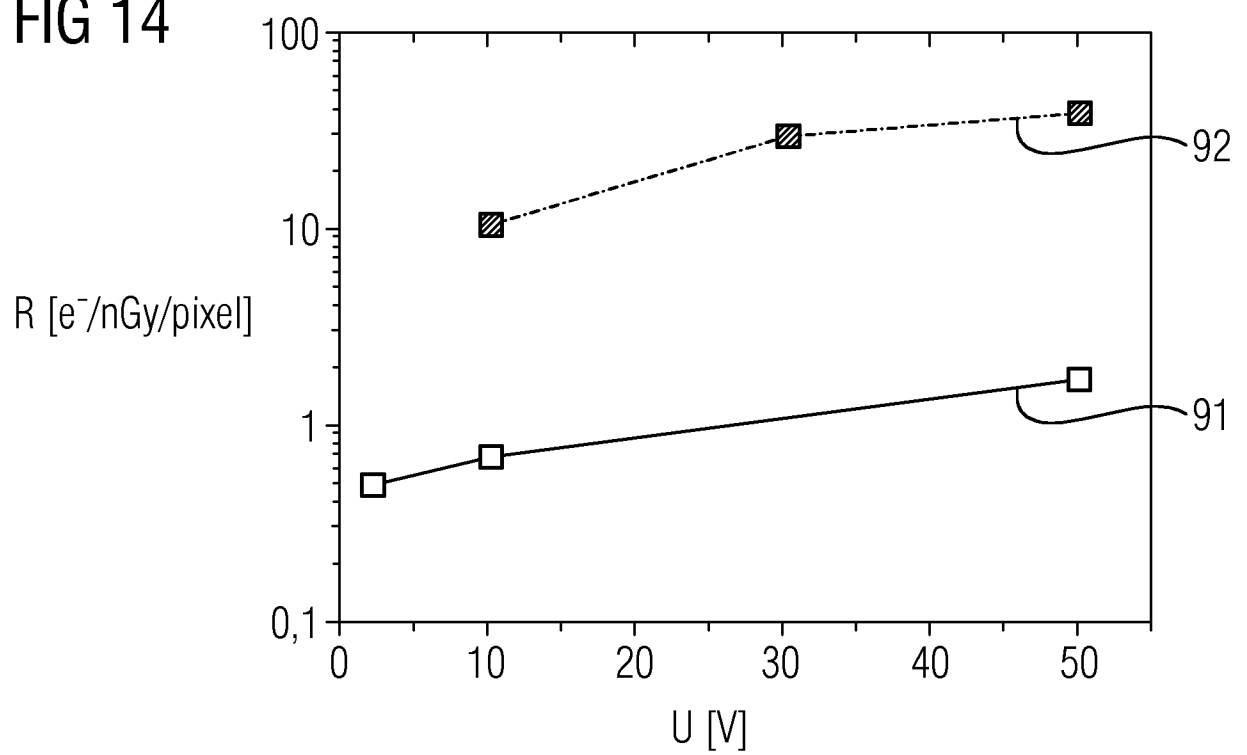
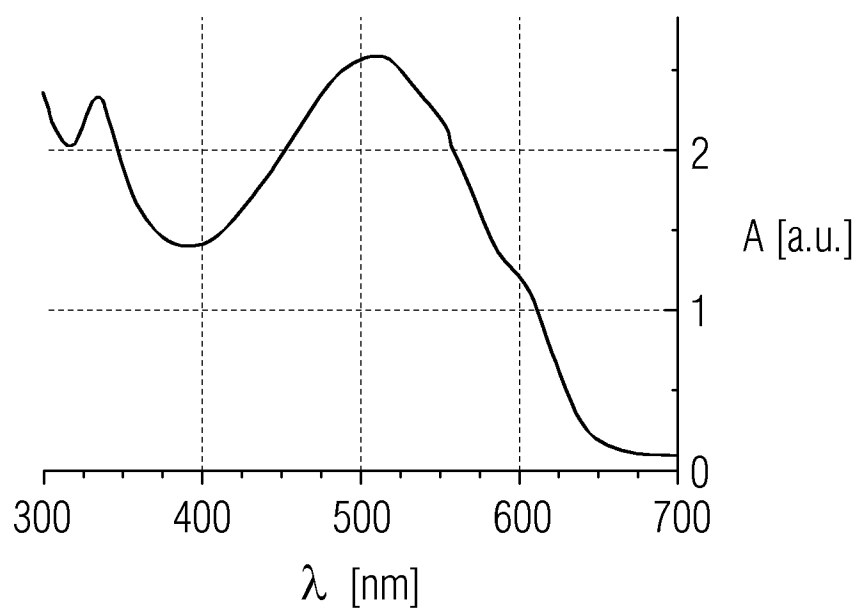
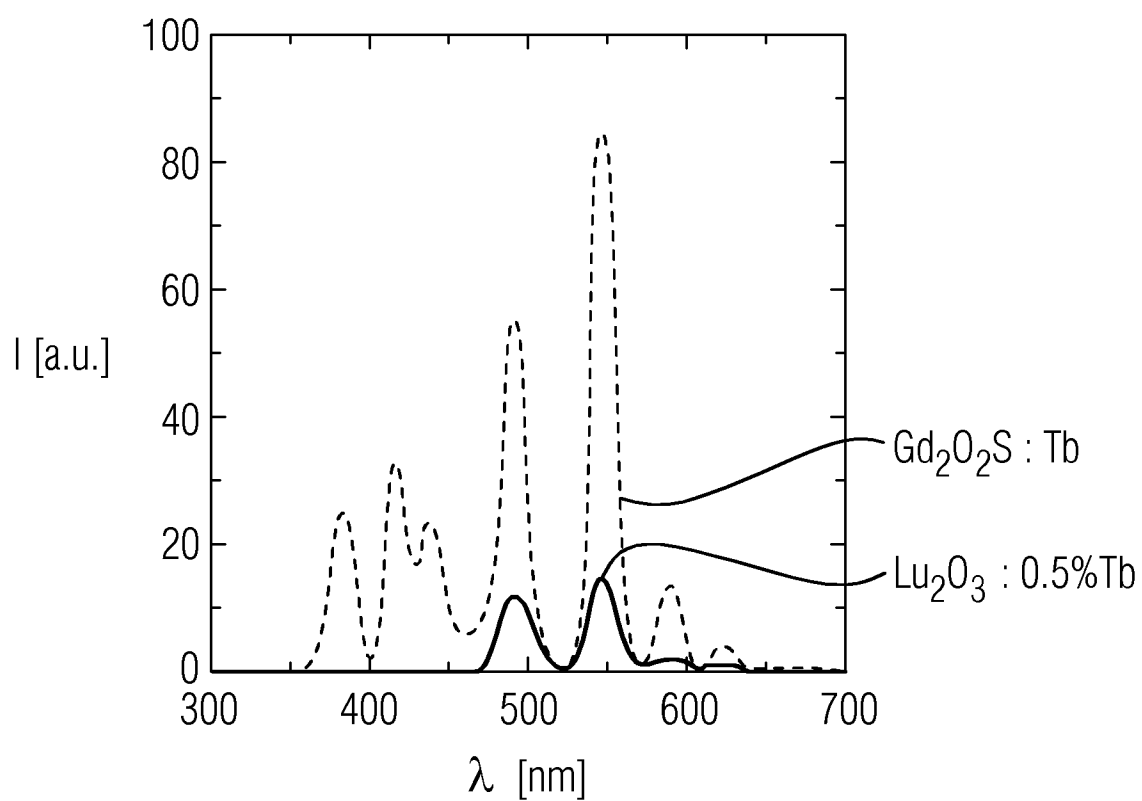


FIG 15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/077352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01T1/16 G01T1/20
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01T C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2013/032720 A1 (LEE DENNY LAP YEN [US] ET AL) 7 February 2013 (2013-02-07) paragraph [0039] - paragraph [0040] paragraph [0050] paragraph [0047] paragraph [0049] paragraph [0060] -----	1-4,11, 12,16 9,13-15
X Y	US 2006/054863 A1 (DAI SHENG [US] ET AL) 16 March 2006 (2006-03-16) paragraph [0077] ----- -/-	6-8 9,10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2015

Date of mailing of the international search report

19/03/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Ordavo, Ivan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/077352

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/179155 A1 (WEINBERG IRVING [US]) 16 July 2009 (2009-07-16) paragraph [0020] paragraph [0052] paragraph [0081] paragraph [0090] - paragraph [0091] figure 2	1,5
Y	----- US 2012/145962 A1 (FUKUTA YUKIHIRO [JP] ET AL) 14 June 2012 (2012-06-14) paragraph [0045] -----	10,13-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/077352

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2013032720	A1	07-02-2013	CN	103826540 A	28-05-2014
			CN	103827254 A	28-05-2014
			EP	2739210 A2	11-06-2014
			EP	2739701 A2	11-06-2014
			JP	2014527557 A	16-10-2014
			JP	2014534408 A	18-12-2014
			KR	20140039321 A	01-04-2014
			KR	20140042885 A	07-04-2014
			TW	201326871 A	01-07-2013
			TW	201326872 A	01-07-2013
			US	2013032720 A1	07-02-2013
			US	2013032723 A1	07-02-2013
			WO	2013019076 A2	07-02-2013
			WO	2013019077 A2	07-02-2013

US 2006054863	A1	16-03-2006	NONE		

US 2009179155	A1	16-07-2009	CA	2730451 A1	23-07-2009
			CN	101919023 A	15-12-2010
			EP	2243150 A1	27-10-2010
			US	2009179155 A1	16-07-2009
			WO	2009091646 A1	23-07-2009

US 2012145962	A1	14-06-2012	JP	5498908 B2	21-05-2014
			JP	2012072331 A	12-04-2012
			US	2012145962 A1	14-06-2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01T1/16 G01T1/20
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01T C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2013/032720 A1 (LEE DENNY LAP YEN [US] ET AL) 7. Februar 2013 (2013-02-07)	1-4, 11, 12, 16
Y	Absatz [0039] - Absatz [0040] Absatz [0050] Absatz [0047] Absatz [0049] Absatz [0060]	9, 13-15
X	US 2006/054863 A1 (DAI SHENG [US] ET AL) 16. März 2006 (2006-03-16)	6-8
Y	Absatz [0077]	9, 10
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. März 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/03/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ordavo, Ivan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2009/179155 A1 (WEINBERG IRVING [US]) 16. Juli 2009 (2009-07-16) Absatz [0020] Absatz [0052] Absatz [0081] Absatz [0090] - Absatz [0091] Abbildung 2	1,5
Y	----- US 2012/145962 A1 (FUKUTA YUKIHIRO [JP] ET AL) 14. Juni 2012 (2012-06-14) Absatz [0045] -----	10,13-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/077352

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2013032720	A1	07-02-2013	CN	103826540 A	28-05-2014
			CN	103827254 A	28-05-2014
			EP	2739210 A2	11-06-2014
			EP	2739701 A2	11-06-2014
			JP	2014527557 A	16-10-2014
			JP	2014534408 A	18-12-2014
			KR	20140039321 A	01-04-2014
			KR	20140042885 A	07-04-2014
			TW	201326871 A	01-07-2013
			TW	201326872 A	01-07-2013
			US	2013032720 A1	07-02-2013
			US	2013032723 A1	07-02-2013
			WO	2013019076 A2	07-02-2013
			WO	2013019077 A2	07-02-2013

US 2006054863	A1	16-03-2006	KEINE		

US 2009179155	A1	16-07-2009	CA	2730451 A1	23-07-2009
			CN	101919023 A	15-12-2010
			EP	2243150 A1	27-10-2010
			US	2009179155 A1	16-07-2009
			WO	2009091646 A1	23-07-2009

US 2012145962	A1	14-06-2012	JP	5498908 B2	21-05-2014
			JP	2012072331 A	12-04-2012
			US	2012145962 A1	14-06-2012
