



(43) Date de la publication internationale
13 septembre 2012 (13.09.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/120446 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 15/02 (2006.01) H05H 1/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2012/051045

(22) Date de dépôt international :
6 mars 2012 (06.03.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 00699 9 mars 2011 (09.03.2011) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). **CILAS** [FR/FR]; 8, avenue Buffon, BP 6319, Z.I. La Source, F-45100 Orléans (FR). **UNIVERSITE D'ORLÉANS** [FR/FR]; Château de la Source, Avenue du Parc Floral, BP 6749, F-45067 Orléans Cedex 2 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **WATTIEAUX, Gaëtan** [FR/FR]; 2, Rue Croix Pechée, F-45000 Orléans (FR). **BOUFENDI, Laïfa** [FR/FR]; 1034, rue de Saint Denis, F-45560 Saint Denis En Val (FR).

(74) Mandataires : **JACQUARD, Philippe** et al.; CABINET ORES, 36, rue de St Pétersbourg, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

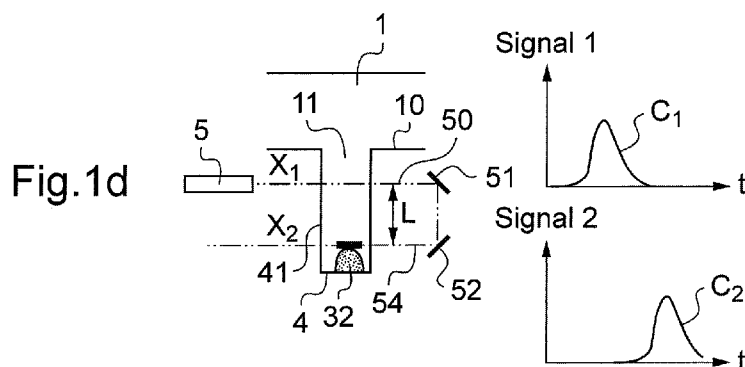
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR DETERMINING A PROFILE FOR DISTRIBUTING THE PARTICLES OF A POWDER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE DÉTERMINATION D'UN PROFIL DE DISTRIBUTION DES PARTICULES D'UNE POUDRE



(57) Abstract : The invention relates to a method for determining a distribution profile and, in particular, for distributing a powder by settling according to specific surface or size, characterised in that it comprises: a) generating, in a main chamber and by means of an electric discharge between two top (1) and bottom (10) electrodes, a cold plasma at a pressure P of less than 100 Pa and, specifically, between 10 Pa and 100 Pa, and injecting said powder sample (2); and b) extinguishing the plasma and allowing the particles of the sample (2) to settle, at said pressure P and by means of gravity, through an opening (11) of the bottom electrode (10), by passing the particles of the sample through at least one barrier sensitive to a property of the particles of the powder in order to generate a curve constituting a so-called distribution profile.

(57) Abrégé : L'invention est relative à un procédé de détermination d'un profil de distribution et notamment de la distribution en surface spécifique, ou bien en taille, poudre par sédimentation, caractérise en ce qu'il comporte : a) générer dans une enceinte principale par décharge électrique entre deux

[Suite sur la page suivante]



électrodes supérieure (1) et inférieure (10) un plasma froid à une pression P inférieure à 100 Pa, et plus particulièrement comprise entre 10 Pa et 100 Pa, et injecter ledit échantillon de poudre (2) b) éteindre le plasma et laisser sédimenter les particules de l'échantillon (2) à ladite pression P sous l'action de la gravité à travers une ouverture (11) de l'électrode inférieure (10) en faisant traverser par les particules de l'échantillon au moins une barrière sensible à une propriété des particules de la poudre pour générer une courbe constituant un dit profil de distribution.

PROCEDE DE DETERMINATION D'UN PROFIL DE DISTRIBUTION DES PARTICULES D'UNE POUDRE.

La présente invention a pour objet un procédé de détermination d'un profil de distribution et plus particulièrement de la distribution en surface spécifique ou bien en taille, des particules d'une poudre par sédimentation.

Les technologies connues reposent sur la diffusion (ou la diffraction) de la lumière par les poudres en suspension dans une solution liquide où elles ont été préalablement immergées. Cette technique, avec ses diverses variantes telle que la diffusion dynamique de la lumière (dynamic light scattering) présente néanmoins limites liées à la section efficace de diffusion lorsque l'on s'intéresse à des particules dans la gamme nanométrique des tailles. En effet, en diffusion, l'intensité diffusée est proportionnelle à r_p^6 , r_p désignant le rayon d'une particule de la poudre. Elle est par conséquent beaucoup plus sensible à la présence des agrégats.

Afin d'améliorer les performances, une autre méthode basée sur la mobilité des particules a été mise au point (TSI). Ce procédé, dénommé "Scanning Mobility Particle Sizer" (SMPS), permet de séparer les particules selon leur charge et leur mobilité électrique pour leur classification en taille. Les particules sont préalablement chargées par un procédé de décharge couronne. La technologie SMPS permettant de mesurer des particules dans les aérosols avec des concentrations allant jusqu'à 10^7 particules/cm³. Pour rendre cette technique plus sensible dans la gamme nanométrique des tailles, la compagnie COULTER notamment utilise l'effet de la condensation de la vapeur d'eau à la surface des nanoparticules pour les rendre plus "visibles" par diffusion de la lumière laser, ce qui est susceptible d'introduire un biais sur la taille des particules.

La présente invention a pour objet un procédé de détermination d'un profil de distribution notamment de la distribution en surface spécifique ou bien en taille, d'une poudre qui met en œuvre la sédimentation.

L'idée de base de l'invention est de générer un plasma froid à basse pression dans lequel est injectée la poudre à mesurer et à ensuite laisser celle-ci sédimerter par gravité après extinction du plasma.

L'invention concerne ainsi un procédé de détermination d'un profil de distribution, notamment de la distribution en surface spécifique ou en taille d'un échantillon de poudre par sédimentation, caractérisé en ce qu'il comporte :

a) générer dans une enceinte principale, par décharge électrique entre deux électrodes supérieure et inférieure, un plasma froid à une pression P

inférieure à 100 Pa, et plus particulièrement comprise entre 10 Pa et 100 Pa, et injecter ledit échantillon de poudre,

b) éteindre le plasma et laisser sédimenter les particules de l'échantillon à ladite pression P sous l'action de la gravité à travers une ouverture de l'électrode inférieure, notamment dans une enceinte de mesure disposée en dessous de l'enceinte, et générer au moins un profil de distribution en faisant traverser par les particules de l'échantillon au moins une barrière sensible à une propriété des particules de la poudre pour générer une courbe constituant un dit profil de distribution.

Par exemple, un profil de distribution peut être obtenu en faisant traverser par les particules de l'échantillon au moins une barrière lumineuse et avantageusement une première et une deuxième barrières lumineuses verticalement espacées l'un de l'autre, une dite barrière comprenant un faisceau laser traversant selon un premier axe horizontal, l'échantillon de poudre lors de son déplacement, et au moins une photodiode disposée pour recevoir de la lumière diffusée par les particules de l'échantillon selon un deuxième axe horizontal perpendiculaire au premier axe horizontal et générer à partir d'au moins un signal de photodiode au moins une courbe de signaux de diffusion constituant un dit profil de distribution et avantageusement une première C_1 et une deuxième C_2 courbe de signaux de diffusion à partir de signaux de photodiode respectivement pour la première et la deuxième barrière lumineuse,

c) effectuer éventuellement une conversion temps-diamètre sur au moins une des courbes pour en déduire la distribution en taille.

On notera que la Demande de brevet FR 2 943 420 met en œuvre un échantillon en lévitation dans un plasma froid basse pression, mais le procédé qui y est décrit permet seulement de déterminer le rayon surfacique moyen des particules d'une poudre.

Selon l'invention, la présence du plasma permet de piéger, et de disperser les particules avant de les laisser tomber avec une vitesse initiale nulle. Les particules de la poudre sont stratifiées selon leur taille, ce qui permet de les organiser avant leur sédimentation selon leur taille. La pression P, typiquement inférieure à 100 Pa, à laquelle est généré le plasma froid et à laquelle les particules restent soumises pendant leur chute a pour effet que la force qui agit sur les particules sont principalement la force de gravité et la force de friction avec le gaz, et la vitesse de chute est proportionnelle au diamètre de la particule et à sa masse volumique, c'est-à-dire à sa surface spécifique aérodynamique. En utilisant un dispositif pour la mesure de la vitesse de chute des particules, on peut, si on le désire, déterminer la distribution

en taille des particules en effectuant une simple conversion vitesse de sédimentation-taille (qui équivaut à une conversion temps-taille) sur l'une ou l'autre des courbes obtenues. Le procédé ne nécessite pour établir la distribution en taille que de connaître la densité (par exemple masse volumique ρ) du matériau des particules de la poudre.

- 5 A défaut, si la masse volumique ρ des particules n'est pas connue, on obtient un profil de distribution par exemple sous la forme d'une surface spécifique (m^2/g).

Un avantage du procédé est que la résolution en termes de taille est substantiellement identique sur toute l'étendue de la gamme de mesure, et que le pouvoir séparateur de l'instrument est élevé.

- 10 Selon une première variante, l'étape c est caractérisée en ce qu'elle comporte :

- c₁) déterminer un premier écart de temps ΔT_1 entre les débuts de la première et de la deuxième courbe et un deuxième écart de temps ΔT_2 entre les fins de la première C₁ et de la deuxième C₂ courbe et en déduire par comparaison avec une
15 courbe d'étalonnage les valeurs minimale et maximale de la taille des particules dans le plasma,

c₂) en déduire la distribution en taille en remplaçant sur la première C₁ et/ou sur la deuxième C₂ courbe de signaux de diffusion, l'échelle des temps par une échelle de taille des particules.

- 20 Selon une deuxième variante, le procédé est caractérisé en ce que la conversion temps diamètre est réalisée en déterminant X_0 par itérations successives dans les formules,

- pour la première courbe C₁, on a :

$$\phi_1(t) = \frac{2K_n}{\rho g} \frac{X_1 - X_0}{t - t_0}$$

- 25 $\phi_1(t)$ désigne le diamètre des particules qui franchissent la première barrière à l'instant t.

- pour la deuxième courbe C₂, on a :

$$\phi_2(t) = \phi_1(t) (1 - L/X_0)$$

- 30 $\phi_2(t)$ désigne le diamètre des particules qui franchissent la deuxième barrière à l'instant t.

ρ étant la masse volumique des particules de la poudre, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

X_0 étant la position moyenne des particules piégées dans le plasma ; K_n étant une constante avec ,

$$K_n = 1,4 P \sqrt{\frac{8M}{\pi k_B T}}$$

k_B étant la constante de Boltzmann, T la température absolue (°K), P la pression en Pa et M la masse d'un atome de gaz du plasma (en kg), l'itération étant poursuivie jusqu'à ce que soit obtenue une valeur de X_0 pour laquelle les fonctions de distribution en diamètre obtenues à partir des courbes de signaux de diffusion C_1 et C_2 coïncident.

La taille des particules de la poudre est avantageusement comprise entre 10 nm et 10 µm et plus particulièrement entre 100 nm et 10 µm.

L'échantillon de poudre a une masse qui est avantageusement comprise en 1 µg et 1 mg et plus particulièrement entre 10 µg et 100 µg.

Le procédé peut être caractérisé en ce que la première et la deuxième barrière lumineuse comportent une diode laser émettant un faisceau lumineux traversant une des deux barrières lumineuses selon son premier axe horizontal, ainsi qu'un dispositif de renvoi du faisceau lumineux renvoyant celui-ci pour qu'il traverse l'autre barrière lumineuse selon son premier axe horizontal.

En variante, chacun des première et deuxième barrières lumineuses peut présenter une diode laser émettant un faisceau lumineux selon le premier axe horizontal.

Le procédé peut être caractérisé en ce que l'enceinte de mesure comporte un tube cylindrique vertical transparent à l'extérieur duquel au moins un dit faisceau lumineux est généré et à l'extérieur duquel sont disposées les photodiodes de la première et de la deuxième barrière lumineuse.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en œuvre du procédé tel que défini ci-dessous, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une électrode supérieure et une électrode inférieure superposées, l'électrode inférieure étant pourvue d'une ouverture pour permettre le passage d'un échantillon à sédimenter par gravité ;

- un générateur radiofréquence pour alimenter lesdites électrodes et générer un plasma ;

- au moins une barrière sensible à une propriété des particules de la poudre et générant un signal représentatif de la dite propriété des particules de poudre, par exemple une barrière lumineuse à faisceau laser, le faisceau laser se propageant selon un premier axe horizontal, de manière à traverser l'échantillon de poudre lors de sa sédimentation, et au moins une photodiode disposée de manière à recevoir de la

lumière diffusée par les particules de l'échantillon lors de sa sédimentation pour générer ledit signal ;

- un module de commande pour activer ou non le générateur radiofréquence et pour recueillir ledit signal.

5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description ci-après, en liaison avec les dessins dans lesquels :

- les figures 1a à 1d, 2a et 2b illustrent un dispositif pour la mise en œuvre du procédé, selon quatre étapes du procédé (figures 1a à 1d), la figure 1a comportant en encadré un agrandissement de l'enceinte principale ;

10 - les figures 3a à 3c représentent des signaux de diffusion reçus par la photodiode de la première barrière lumineuse (3a), par la deuxième barrière lumineuse (3b) et la fonction de distribution résultante (3c).

La sédimentation est une technique qui permet d'observer la chute d'objet sous l'effet de la gravité et de l'interaction avec le milieu environnant. Pour de
15 petites particules, ce dernier effet peut rallonger considérablement le temps de chute. On utilise ici l'action d'un plasma généré par décharge électrique à basse pression dans un gaz, pour piéger et disperser les particules avant de les laisser tomber avec une vitesse initiale nulle.

Comme on opère à très basse pression (moins d'un millibar, soit 100
20 Pa), les seules forces qui agissent sur les particules sont leur poids et la force de friction avec le gaz. La vitesse de chute est alors proportionnelle au rayon de la particule. Cette vitesse est mesurée en disposant deux faisceaux laser espacés d'une distance verticale L sur le parcours des particules.

Cette méthode permet d'obtenir la fonction de distribution en taille
25 des particules moyennant la connaissance de leur masse volumique.

En l'absence de cette dernière donnée, il est possible d'accéder directement à la fonction de distribution de la surface spécifique des particules.

La dynamique de mesure de cette méthode s'étend à des tailles de
30 particules comprises entre quelques nanomètres et quelques micromètres. La résolution en taille (le pouvoir séparateur) de cette méthode peut être de l'ordre du nanomètre. De plus, dans le traitement des signaux enregistrés, il n'y a aucun problème de déconvolution. Chaque classe de particules est détectée séparément des autres, car les particules de tailles différentes sont détectées à des instants différents.

Cette technique permet de déterminer la fonction de distribution en
35 taille d'un échantillon de poudre micronique et submicronique de même nature.

L'analyse est réalisée à basse pression (inférieure à 1 mbar, soit 100 Pa) et sa durée est inférieure à cinq minutes pour des particules nanométriques.

Le principe de la mesure est explicité ci-après :

D'après le principe fondamental de la dynamique, la vitesse de
5 sédimentation v_p d'un solide de masse m_p est donnée par l'expression :

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = \sum \text{forces extérieures}$$

A basse pression, les forces agissant sur ces solides sont la gravité, la friction du gaz et la thermophorèse. Or, dans un fluide homogène en température,
10 cette dernière force est négligeable. Par conséquent, pour une particule de masse m_p et de vitesse v_p , on a:

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = m_p g - F_n$$

où g est l'accélération de la pesanteur terrestre et F_n est la force de friction du gaz à la
15 surface de la particule (on suppose ici que ces deux forces sont colinéaires).

La force exercée par le gaz sur une particule sphérique de rayon r_p et de vitesse v_p est donnée par :

$$F_n = \frac{4}{3} \pi r_p^2 n m v_{th} (v_p - v_n)$$

où n , m , v_{th} et v représentent respectivement la concentration du gaz, la masse d'un de
20 ses atomes, leur vitesse d'agitation thermique moyenne et la vitesse du flux de gaz.

Lorsque la pression P est stable et que le flux de gaz est nul ($v_n = 0$), on obtient l'expression suivante :

$$F_n = \frac{4}{3} \pi r_p^2 K_n v_p$$

où K_n est une constante qui caractérise le gaz.

Cette interprétation ne considère que des collisions élastiques entre
25 les atomes du gaz et la surface de la particule. Expérimentalement, on constate que la force de friction est sous estimée. Cette différence est attribuée aux collisions inélastiques décrivant les échanges de gaz à la surface de la particule. Ce modèle fait intervenir un coefficient d'accommodation δ dépendant du matériau de la particule et de la pression du gaz.

30 Dans les présentes conditions de pression (≤ 100 N), on montre que ce coefficient δ reste voisin de 1 quel que soit le matériau.

Ainsi, en prenant compte les collisions inélastiques, on obtient :

$$F_n = \frac{4}{3} \pi r_p^2 K_n v_p \left(1 + \delta \frac{\pi}{8}\right) = F_n = \frac{4}{3} \pi r_p^2 K'_n v_p$$

Bin Liu et collaborateurs (Physics of Plasmas – 2003, V. 10, p. 9-20)

5 ont expérimentalement trouvé que :

$$\left(1 + \delta \frac{\pi}{8}\right) = 1,6 \pm 0,2,$$

ce qui confirme que δ est voisin de 1.

Au final, la vitesse de sédimentation stationnaire à basse pression
10 (vitesse d'équilibre) d'une particule sphérique est donnée par :

$$v_p = \frac{\rho g}{K'_n} r_p$$

où ρ est la masse volumique de la particule.

Par conséquent, à basse pression (≤ 100 Pa), la vitesse de
15 sédimentation d'une particule sphérique est proportionnelle à sa taille. Par exemple, pour une pression d'une dizaine de Pascals, la vitesse de sédimentation est comprise entre quelques centaines de micromètres par seconde et quelques centimètres par seconde pour des particules comprises entre 1 nm et 1 μ m de diamètre. Expérimentalement, pour une pression de 20 Pa, on trouve une vitesse de 11 cm/s
20 pour des particules de 3 μ m de diamètre.

D'un point de vue granulométrique, le plasma constitue un nouveau milieu dispersif. De plus, il est possible de guider les particules piégées vers un puits de potentiel électrostatique qui est obtenu en ménageant une ouverture à la partie inférieure du récipient dans lequel est généré le plasma et plus particulièrement à
25 travers l'électrode inférieure. Ainsi, la présence du plasma permet d'accumuler des particules en lévitation au dessus d'une enceinte, par exemple d'un flacon en verre de 1,5 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur. L'effet de la force ionique en lisière de gaine permet d'organiser les particules de la poudre selon leur taille. Les plus grosses particules se retrouvent en bas du nuage piégé et les plus petites sont en haut de ce
30 dernier.

Ensuite, lorsque le plasma est éteint, les poudres sédimentent à l'intérieur du flacon. Afin de déterminer la fonction de distribution en taille de

l'échantillon à partir de sa vitesse de sédimentation, on utilise une ou deux barrières sensibles à une propriété (optique, électrique, etc ...) des particules de la poudre pour en détecter le passage.

Par exemple, on utilise un système analogue à un "lidar". Plus
5 précisément, il s'agit d'analyser l'écart et la dispersion temporels de la diffusion des particules au niveau de deux barrières laser espacées entre elles d'une distance verticale L par exemple de 2 cm et placées perpendiculairement à la trajectoire verticale des particules sédimentantes. La propriété des particules qui est détectée par cette barrière est la diffusion de la lumière par les particules.

10 Le procédé selon l'invention présente un avantage important en termes de granulométrie. Elle permet de bien séparer les amas de particules et les particules isolées car leurs instants de détection sont différents. Ainsi, la diffusion de la lumière par les grosses particules ne peut pas masquer la diffusion de la lumière par les particules plus petites qui peuvent être détectées dans un échantillon où elles sont
15 mélangées avec les plus grosses particules. Les amas de particules (agréats) peuvent être isolés et éliminés de la mesure le cas échéant, car leur vitesse de sédimentation est très supérieure à celle des particules non agglomérées de la poudre.

Le dispositif représenté aux figures comporte une première enceinte E dans laquelle est généré un plasma froid 2 entre deux électrodes supérieure
20 1 et inférieure 10. Le plasma est généré par exemple par un générateur de tension continue, ou bien à l'aide d'un générateur, à une fréquence qui de préférence ne dépasse pas 100 MHz et qui est par exemple comprise entre 1 MHz et 100 MHz. Le générateur est connecté à l'électrode 1 (comme représenté) ou bien à l'électrode 10, l'autre électrode étant portée à un potentiel de masse.

25 Dans ce plasma, est disposé un échantillon 3 de poudre à analyser. L'électrode inférieure 10 de l'enceinte 1 comporte une ouverture 11 par exemple de diamètre 16 mm qui peut être en communication avec une deuxième enceinte 4, par exemple un tube en verre de diamètre 25 mm et de hauteur 40 mm, dont la paroi cylindrique 41 d'axe vertical est traversée par un rayon 50 généré par un laser 5 si l'on
30 utilise ce moyen particulier de mesure de la vitesse de sédimentation. Ce laser a une longueur d'onde par exemple comprise entre 300 nm et 10 μ m et une puissance comprise entre 1 mW et 1 W. Ce rayon 50 est horizontal et est situé à une côte X₁.

La première E et la deuxième 4 enceintes forment un dispositif de mesure autonome ou bien elles peuvent être placées dans une enceinte portée à la
35 pression P, par exemple une enceinte d'une unité de production industrielle. Dans ce

cas, la première enceinte E peut se réduire à deux électrodes 1 et 10, planes ou non, et la deuxième enceinte peut être supprimée.

Le rayon laser 50 est renvoyé par deux prismes inclinés à 45° référencés 51 et 52 pour produire un rayon 54 parallèle au rayon 50 et situé à une côte X_2 séparée verticalement de la côte X_1 par une distance L (par exemple 2 cm).

Le rayon 50 constitue avec une photodiode 53 la première barrière optique. Le rayon 54 constitue avec une photodiode 56 la deuxième barrière optique.

Les photodiodes 53 et 56 (voir figure 2) sont disposées de manière à recevoir de la lumière diffusée par les particules. Elles sont disposées à la même côte que les rayons 50 et 53, à savoir X_1 pour le rayon laser 50 et la photodiode 53, et X_2 pour le rayon 54 et la photodiode 56, et de préférence elles sont orientées pour recevoir la lumière diffusée perpendiculairement aux rayons 50 et 53 (axes 50' et 53' à la figure 2b).

A la figure 1a, le plasma 2 est activé. Il se forme un nuage 3 de particules à la partie inférieure de celui-ci au voisinage de l'ouverture 11, dont le diamètre d est par exemple de 16 mm, où se produit de par la géométrie un puits de potentiel électrostatique. d peut être avantageusement compris entre 5 mm et 20 mm.

Les enceintes E et 4 étant en communication, leurs pressions sont les mêmes, soit moins de 100 Pa et notamment entre 10 Pa et 100 Pa, et plus particulièrement entre 25 Pa et 50 Pa. On remarquera que selon l'invention en effet, il est remarquable que la gamme de pressions qui convient pour maintenir le plasma froid en lévitation et celle qui permet la mesure par sédimentation est la même.

Une fois que le générateur radiofréquence est coupé à l'instant t_0 , le plasma s'éteint, et le nuage 30 de poudre dont le point moyen est à une côte de X_0 se met à tomber par gravitation à partir d'une vitesse initiale nulle (Figure 1b), dans l'enceinte 4 à la pression P. La présence de l'enceinte 4 permet de recueillir sur sa paroi de fond le nuage de particules, mais elle n'est pas nécessaire pour effectuer une mesure, à condition qu'en dessous de l'ouverture 11, règne la pression P.

Les particules atteignent très rapidement leur vitesse d'équilibre et comme celle-ci est proportionnelle à la taille des particules, les particules du nuage maintenant référencé 31 qui traversent le faisceau lumineux 50 sont ordonnées avec les particules les plus grosses à la partie inférieure du nuage et les particules le plus fines à la partie supérieure du nuage, d'autant plus que les particules ont déjà été organisées de cette façon en fonction de l'effet précité de la force ionique en lisière de gaine.

Au passage de la première barrière optique (Figure 1c), on obtient aux bornes de la photodiode 53, la courbe de signaux de diffusion C_1 . Au passage de la deuxième barrière optique (Figure 1d) par le nuage de particules maintenant référencé 32, on obtient aux bornes de la photodiode 56 la courbe de signaux de diffusion C_2 . Chacune des courbes C_1 et C_2 représente un profil de distribution, selon le diamètre des particules, mais en unités arbitraires. Chacune des photodiodes fournit en fonction du temps t , un signal de diffusion proportionnel au nombre de particules qui franchissent la barrière. Le nombre N de particules peut être obtenu par étalonnage, mais ceci est facultatif.

10 Du fait de la différence de vitesse d'équilibre entre les particules les plus grosses et les particules les plus petites, le nuage s'élargit progressivement depuis le nuage initial 30 jusqu'au nuage 32 en passant par le nuage 31.

La position X_1 de la première barrière est choisie pour que la distance D (par exemple 50 mm) entre le rayon 50 et la paroi inférieure 10 soit
15 suffisante pour que les particules aient atteint leur vitesse d'équilibre.

La distance L (par exemple $L = 20$ mm) est choisie pour obtenir une sélectivité suffisante. Une augmentation de la valeur de L augmente la sélectivité, mais aussi le temps de mesure. On choisira en pratique une valeur de L comprise entre 5 mm et 1 m.

20 Le procédé par sédimentation a également pour avantage de ne pas polluer les parois du tube et de permettre une récupération de l'échantillon au fond de celui-ci. La hauteur du tube 4 est ainsi choisie pour permettre à l'ensemble des particules de traverser la deuxième barrière optique avant de se déposer au fond.

Les figures 3a à 3c sont un exemple de courbes C_1 (figure 3a) et C_2 (figure 3b) et de distribution en taille D des particules d'un échantillon (figure 3c), obtenue par le procédé ci-dessus pour un échantillon dont la distribution des particules s'étend entre des valeurs de diamètre compris entre $2,5\mu$ à $3,4\mu$, avec un diamètre moyen de 3μ , avec un écart de type de 50 nm, sédimentant dans l'azote avec une pression de travail de 20 Pa et une distance $L = 20$ mm.

30 Traitement des signaux et des données :

On peut transformer l'axe des temps en axe des tailles pour les deux courbes C_1 et C_2 provenant des signaux des deux photodiodes 53 et 56, ce qui permet d'obtenir la courbe de la figure 3c à partir des courbes des figures 3a et/ou 3b. A la figure 3c, la valeur en abscisse est le diamètre ϕ des particules et la valeur en ordonnée
35 est proportionnelle aux nombres N de particules, et en effet, l'expression de la vitesse

V_D de sédimentation d'une particule de diamètre ϕ et de masse volumique ρ est donnée par :

$$v_D = \frac{\rho g}{2K_n} \phi = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

avec $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

- 5 Les deux signaux sont enregistrés ensembles, par conséquent, l'axe des temps leur est commun. Considérons X_0 comme étant la position moyenne du nuage de particules de masse volumique ρ lorsqu'elles sont piégées dans le plasma, X_1 la position de la première barrière lumineuse et X_2 la position de la seconde barrière lumineuse. On notera que la valeur de X_0 dépend des dimensions du nuage et donc de
10 la masse de l'échantillon. Dans ces conditions, on peut associer un axe des tailles à chaque barrière laser en fonction du temps t , le plasma étant coupé au temps t_0 tel que :

- pour la première barrière (courbe C_1), on a :

$$\phi_1(t) = \frac{2K_n}{\rho g} \frac{X_1 - X_0}{t - t_0}$$

15

$\phi_1(t)$ désigne le diamètre des particules qui franchissent la première barrière à l'instant t .

- pour la deuxième barrière (courbe C_2), on a :

$$\phi_2(t) = \frac{2K_n}{\rho g} \frac{X_2 - X_0}{t - t_0}$$

20

$\phi_2(t)$ désigne le diamètre des particules qui franchissent la deuxième barrière à l'instant t .

En fixant $X_1 = 0$ et avec $X_2 - X_1 = L$, les deux barrières lumineuses étant distantes de L , on obtient, l'instant t :

25

$$\phi_1(t) = - \frac{2K_n}{\rho g} \frac{X_0}{t - t_0}$$

$$\phi_2(t) = \phi_1(t) \left(1 - \frac{L}{X_0} \right)$$

A partir du moment où X_0 est connu pour un échantillon donné, on peut déduire pour chacune des courbes C_1 et C_2 à quel diamètre de particules $\phi_1(t)$ ou

$\phi_2(t)$ correspond un point courant de l'instant t , c'est-à-dire effectuer la conversion temps-diamètre sur chacune de ces courbes et donc déterminer la distribution en taille (diamètre) des particules dans la poudre pour un autre échantillon de même masse. Cette distribution en taille est bien évidemment la même pour les courbes C_1 et C_2 .

5 Alternativement, on peut recalculer X_0 pour chaque échantillon.

En résumé, chaque signal provenant d'une photodiode peut être tracé en fonction de la taille des particules. Ainsi, comme on connaît L , on peut déterminer X_0 par itérations successives à partir d'une valeur initiale de X_0 , jusqu'à ce que les deux courbes C_1 et C_2 correspondent à une même courbe de distribution en taille. Plus
10 on s'approche de la bonne valeur de X_0 , plus les distributions en taille issues de C_1 et de C_2 se rapprochent. Cette superposition s'apparente à une triangulation.

Une fois que X_0 est connu, il n'est plus besoin en pratique que d'une barrière laser pour effectuer les mesures, c'est-à-dire que l'on peut obtenir la courbe 3c à partir de la courbe 3a ou de préférence de la courbe 3b.

15 Bien qu'il puisse être calculé, il est préférable de vérifier la valeur du paramètre K_n avec des particules de taille connue, ou une poudre dont la distribution en taille est connue, surtout si la composition du gaz utilisé dans l'enceinte est mal déterminée (par exemple de l'air). Dans ce dernier cas, on obtient en même temps X_0 et K_n .

20 De plus, sachant que :

$$K_n = 1,4 \times P \text{ (Pa)} \sqrt{\frac{8M}{\pi k_B T}}$$

k_B étant la constante de Boltzmann, T la température absolue (°K) et M représente la masse (en kg) d'un atome de gaz, on peut adapter ce coefficient aux éventuelles dérivées de la pression.

25 En comparaison avec des méthodes par diffusion statique de la lumière, l'avantage de la méthode par sédimentation est que la détermination des tailles des particules et de la fonction de distribution en taille de l'échantillon sont décorellées. En effet, des particules de taille différente n'étant pas détectées en même temps, il n'y a pas besoin de supposer la fonction de distribution de l'échantillon.
30 Ainsi, la détermination des tailles présentes dans l'échantillon est indépendante de la théorie utilisée pour décrire la diffusion de la lumière. De plus, les agglomérats de particules franchissent les barrières bien avant les particules individuelles et donc avant la formation des courbes C_1 et C_2 proprement dites qui sont représentatives de la fonction de distribution.

Le procédé peut être mis en œuvre dans une large gamme de pressions, typiquement entre 10 Pa et 100 Pa et de taille de particules.

L'article de A. BOUCHOULE et Collaborateurs intitulé "Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radiofrequency excitation" publié dans Journal of Applied Physics n° 70 (4), 15
Août 1991, montre en particulier la sédimentation et la détection de nanoparticules de silicium à une pression de 10 Pa.

Un signal de diffusion provenant de particules isolées de diamètre aussi petit que 10 nm peut être obtenu à partir d'un éclairage, notamment par un laser et par exemple par un laser bleu (longueur d'onde 655 nm) de puissance 35 mW (diode laser).

La valeur haute de la taille des particules n'est limitée que par la capacité du plasma à maintenir les particules en lévitation. Cette limite haute est de l'ordre de 10 μm .

On notera à titre de variante qu'on peut utiliser un laser par barrière, ce qui élimine le dispositif de renvoi à prismes (ou miroirs).

Le dispositif selon l'invention peut être mis en œuvre de différentes manières en fonction des besoins.

La mise en œuvre la plus simple consiste en la mise en œuvre d'une seule barrière sans étalonnage. Ceci peut convenir à un contrôle de qualité dans lequel on observe l'allure de la courbe fournie par la photodiode associée à la barrière laser. Si le sommet de la courbe se déplace, c'est que le diamètre pour lequel le nombre de particules est maximal a changé. Si la largeur de la courbe varie, c'est que l'écart type de la distribution en taille des particules a changé.

Il est également possible de mettre en œuvre un dispositif avec une seule barrière, en lui associant un étalonnage pré-enregistré.

Il est enfin possible de mettre en œuvre le dispositif avec deux barrières lumineuses, ce qui permet de l'étalonner ou de le re-étalonner à volonté.

Le procédé peut être mis en œuvre à l'aide d'un module de commande, par exemple un micro-processeur, qui active le générateur (pour maintenir en lévitation entre les électrodes l'échantillon injectée dans le plasma) ou le désactive pour laisser sédimenter les particules de l'échantillon, et qui recueille les signaux de la ou des photodiodes. Le module de commande peut également comporter un programme qui gère le traitement des signaux des photodiodes, notamment pour effectuer un étalonnage, et/ou qui comporte en mémoire des données d'étalonnage.

REVENDECATIONS

1) Procédé de détermination d'un profil de distribution et notamment de la distribution en surface spécifique, ou bien en taille, d'un échantillon de poudre par sédimentation, caractérisé en ce qu'il comporte :

5 a) générer dans une enceinte principale par décharge électrique entre deux électrodes supérieure (1) et inférieure (10) un plasma froid à une pression P inférieure à 100 Pa, et plus particulièrement comprise entre 10 Pa et 100 Pa, et injecter ledit échantillon de poudre (2)

10 b) éteindre le plasma et laisser sédimenter les particules de l'échantillon (2) à ladite pression P sous l'action de la gravité à travers une ouverture (11) de l'électrode inférieure (10) en faisant traverser par les particules de l'échantillon au moins une barrière sensible à une propriété, notamment optique ou électrique, des particules de la poudre pour générer une courbe constituant un dit profil de distribution.

15 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il met en œuvre une enceinte de mesure (4) disposée en dessous de l'enceinte principale et communiquant avec celle-ci par ladite ouverture (11) de l'électrode inférieure (10).

20 3) Procédé selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins une barrière est une barrière lumineuse comprenant un faisceau laser (5) traversant selon un premier axe horizontal (50) l'échantillon de poudre (2) lors de son déplacement, et au moins une photodiode (53) disposée pour recevoir de la lumière diffusée par les particules de l'échantillon selon un deuxième axe horizontal (50') perpendiculaire au premier axe horizontal, et générer au moins une première courbe de signaux de diffusion, qui constitue un dit profil de distribution.

25 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comporte :

c) effectuer une conversion temps-diamètre sur au moins une courbe de signaux de diffusion pour en déduire la distribution en taille.

30 5) Procédé selon une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que l'enceinte de mesure comporte une première et une deuxième barrières lumineuses verticalement espacés l'un de l'autre, et en ce qu'il comporte une première (53) et une deuxième (56) photodiodes respectivement pour la première et la deuxième barrière lumineuse pour générer une première C_1 et une deuxième C_2 courbe de signaux de diffusion.

35 6) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que c comporte :

c₁) déterminer un premier écart de temps ΔT_1 entre les débuts de la première C₁ et de la deuxième C₂ courbe et un deuxième écart de temps ΔT_2 entre les fins de la première C₁ et de la deuxième C₂ courbe et en déduire par comparaison avec une courbe d'étalonnage les valeurs minimale et maximale de la taille des particules
5 dans le plasma,

c₂) en déduire la distribution en taille en remplaçant sur la première et/ou sur la deuxième courbe l'échelle des temps par une échelle de taille des particules.

7) Procédé selon une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que
10 la première et la deuxième barrières lumineuses comportent une diode laser (5) émettant un faisceau lumineux traversant une des deux barrières lumineuses selon son premier axe horizontal, ainsi qu'un dispositif de renvoi (51, 52) du faisceau lumineux renvoyant celui-ci pour qu'il traverse l'autre barrière lumineuse selon son premier axe horizontal (54).

8) Procédé selon une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que
15 chacune des première et deuxième barrières lumineuses présente une diode laser (5) émettant un faisceau lumineux selon le premier axe horizontal.

9) Procédé selon une des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que la conversion temps diamètre est réalisée en déterminant X₀ par itérations
20 successives dans les formules,

- pour la première courbe C₁ :

$$\phi_1(t) = \frac{2K_n}{\rho g} \frac{X_1 - X_0}{t - t_0}$$

$\phi_1(t)$ désigne le diamètre des particules qui franchissent la première barrière à l'instant t ;

25 - pour la deuxième courbe C₂ :

$$\phi_2(t) = \phi_1(t) (1 - L/X_0)$$

$\phi_2(t)$ désigne le diamètre des particules qui franchissent la deuxième barrière à l'instant t ;

ρ étant la masse volumique des particules de la poudre, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

30 X₀ étant la position moyenne des particules piégées dans le plasma ; K_n étant une constante avec :

$$K_n = 1,4 P \sqrt{\frac{8M}{\pi k_B T}}$$

k_B étant la constante de Boltzmann, T la température absolue (°K), P la pression en Pa et M la masse d'un atome de gaz du plasma (en kg), l'itération étant poursuivie jusqu'à ce que soit obtenue une valeur de X_0 pour laquelle les fonctions de distribution en diamètre obtenues à partir des courbes de signaux de diffusion C_1 et C_2 coïncident.

5 10) Procédé selon une des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que l'enceinte de mesure (4) comporte un tube cylindrique vertical transparent (41) à l'extérieur duquel au moins un dit faisceau lumineux (50) est généré et à l'extérieur duquel est disposé au moins une dite photodiode (5).

10 11) Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la taille des particules de l'échantillon de poudre est comprise entre 10 nm et 10 μ m et plus particulièrement entre 100 nm et 10 μ m.

12) Procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'échantillon de poudre (2) a une masse comprise en 10 μ g et 1 mg et plus particulièrement entre 10 μ g et 100 μ g.

15 13) Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une électrode supérieure (1) et une électrode inférieure (10) superposées, l'électrode inférieure (10) étant pourvue d'une ouverture (11) pour permettre le passage d'un échantillon à sédimenter par gravité ;

20 - un générateur pour alimenter lesdites électrodes et générer un plasma froid à une pression inférieure à 100 Pa et plus particulièrement comprise entre 10 Pa et 100 Pa;

- au moins une barrière sensible à une propriété notamment optique ou électrique des particules de la poudre et générant un signal représentatif de ladite propriété des particules de la poudre.

25 - un module de commande pour activer ou non le générateur et pour recueillir ledit signal lorsque le plasma est éteint, les particules sédimentant alors sous l'action de la gravité à travers ladite ouverture 11.

30 14) Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'une dite barrière est une barrière lumineuse à faisceau laser (5), le faisceau laser se propageant selon un premier axe horizontal, de manière à traverser l'échantillon de poudre lors de sa sédimentation, et au moins une photodiode disposée de manière à recevoir de la lumière diffusée par les particules de l'échantillon lors de sa sédimentation, pour générer ledit signal.

Fig.1a

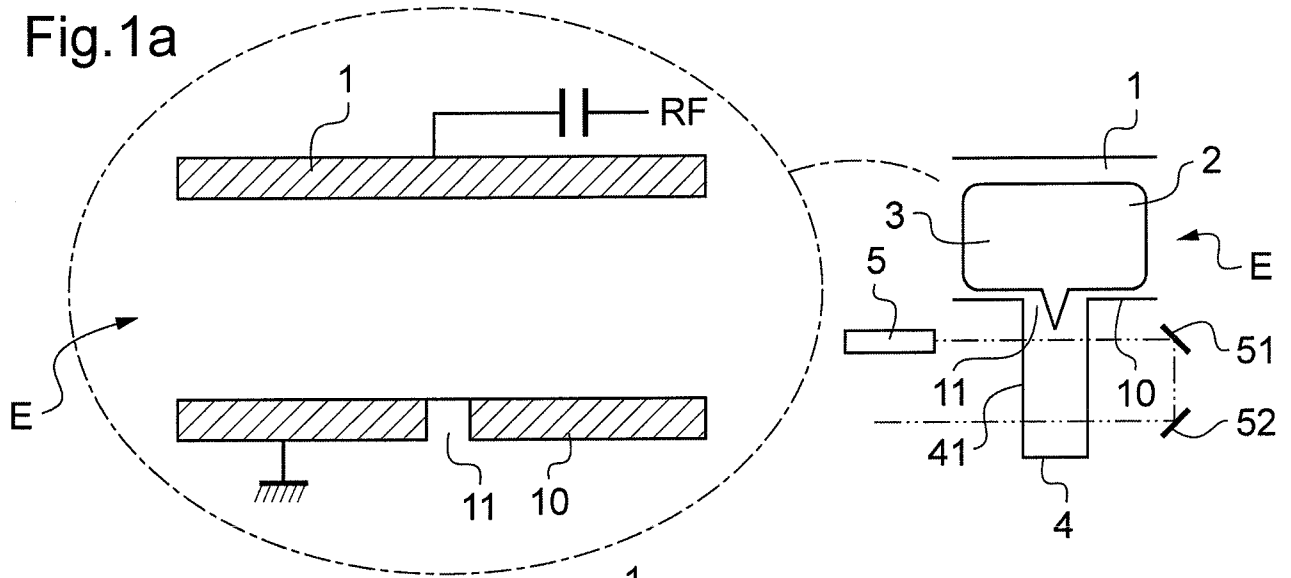


Fig.1b

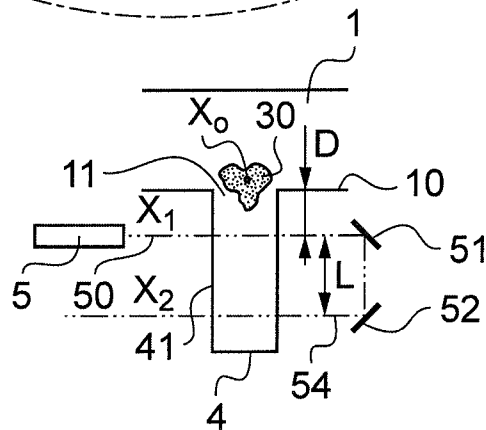


Fig.1c

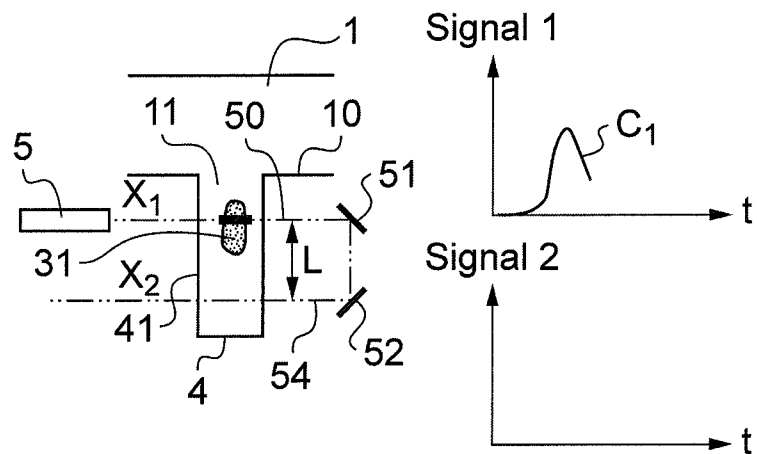
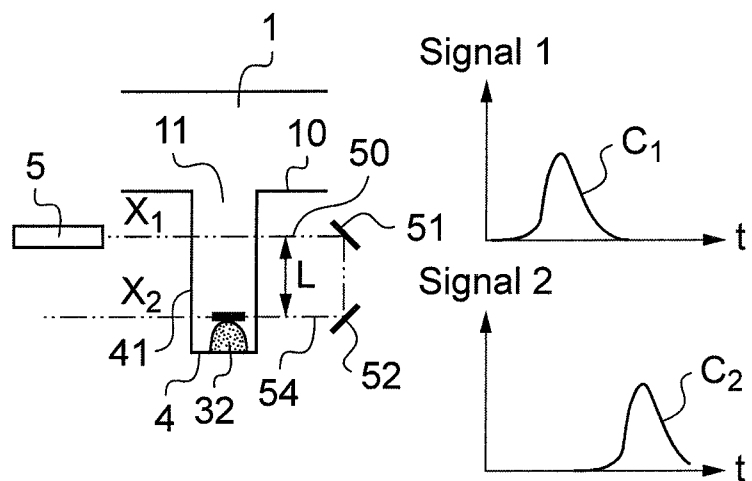


Fig.1d



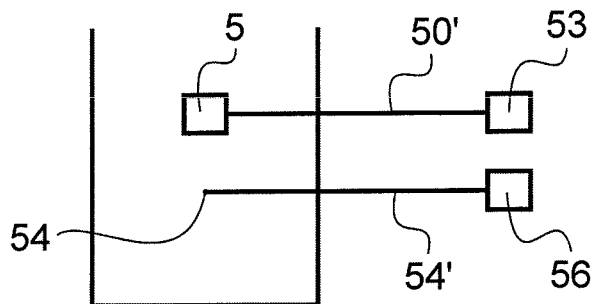
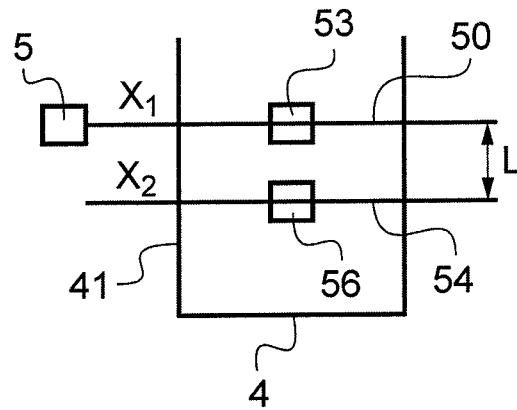


Fig.3a

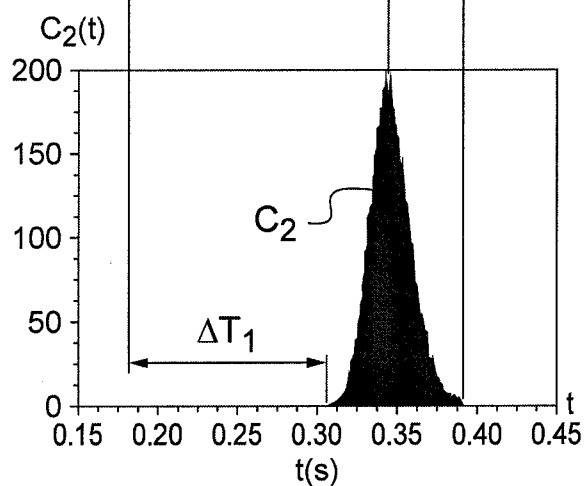
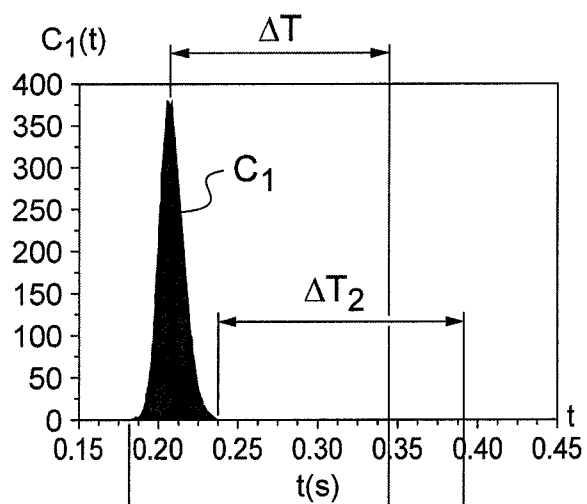


Fig.3b

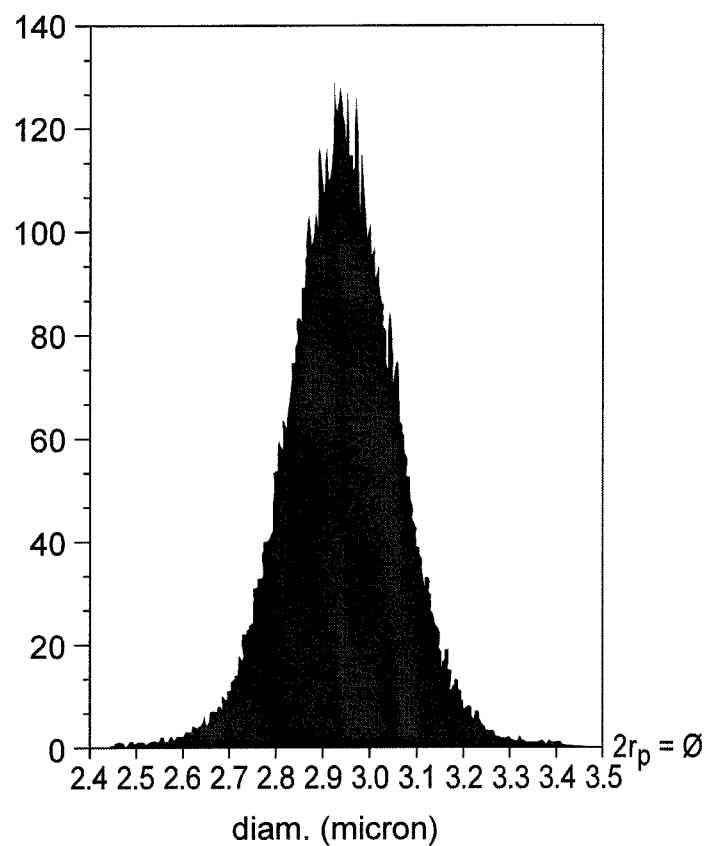


Fig.3c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2012/051045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N15/02 H05H1/00
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)
G01N H05H

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 practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CAO JIN ET AL: "Deposition kinetics on particles in a dusty plasma reactor", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 92, no. 5, 1 September 2002 (2002-09-01), pages 2916-2922, XP012057210, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.1499529 abstract figures 1,2,3 paragraphe "II. EXPERIMENT"	1-14
A	US 6 553 849 B1 (SCOFIELD DILLON F [US] ET AL) 29 April 2003 (2003-04-29) the whole document	1-14



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 document 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

17 April 2012

Date of mailing of the international search report

27/04/2012

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

Ruchaud, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2012/051045

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7 355 143 B1 (NAKANO HIROYUKI [JP] ET AL) 8 April 2008 (2008-04-08) the whole document	1-14
A	----- SEEBECK R J ET AL: "The dynamics of dust particles in silane glow discharges between parallel plates", PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 3, no. 3, 1 August 1994 (1994-08-01), pages 359-368, XP020070522, ISSN: 0963-0252, DOI: 10.1088/0963-0252/3/3/019 abstract figure 1 paragraphe "2. Experimental techniques"	1-14
A	----- BOUCHOULE A ET AL: "PARTICLE GENERATION AND BEHAVIOR IN A SILANE-ARGON LOW-PRESSURE DISCHARGE UNDER CONTINUOUS OR PULSED RADIO-FREQUENCY EXCITATION", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 70, no. 4, 15 August 1991 (1991-08-15), pages 1991-2000, XP000263065, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.349484 cited in the application abstract -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2012/051045

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6553849	B1	29-04-2003	NONE

US 7355143	B1	08-04-2008	JP 2000208448 A 28-07-2000
			US 7355143 B1 08-04-2008
			WO 0042642 A1 20-07-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/IB2012/051045

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01N15/02 H05H1/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G01N H05H

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CAO JIN ET AL: "Deposition kinetics on particles in a dusty plasma reactor", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 92, no. 5, 1 septembre 2002 (2002-09-01), pages 2916-2922, XP012057210, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.1499529 abrégé figures 1,2,3 paragraphe "II. EXPERIMENT" -----	1-14
A	US 6 553 849 B1 (SCOFIELD DILLON F [US] ET AL) 29 avril 2003 (2003-04-29) le document en entier ----- -/--	1-14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 avril 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ruchaud, Nicolas

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2012/051045

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 7 355 143 B1 (NAKANO HIROYUKI [JP] ET AL) 8 avril 2008 (2008-04-08) le document en entier -----	1-14
A	SEEBECK R J ET AL: "The dynamics of dust particles in silane glow discharges between parallel plates", PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 3, no. 3, 1 août 1994 (1994-08-01), pages 359-368, XP020070522, ISSN: 0963-0252, DOI: 10.1088/0963-0252/3/3/019 abrégé figure 1 paragraphe "2. Experimental techniques" -----	1-14
A	BOUCHOULE A ET AL: "PARTICLE GENERATION AND BEHAVIOR IN A SILANE-ARGON LOW-PRESSURE DISCHARGE UNDER CONTINUOUS OR PULSED RADIO-FREQUENCY EXCITATION", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 70, no. 4, 15 août 1991 (1991-08-15), pages 1991-2000, XP000263065, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.349484 cité dans la demande abrégé -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2012/051045

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6553849	B1	29-04-2003	AUCUN	

US 7355143	B1	08-04-2008	JP 2000208448 A	28-07-2000
			US 7355143 B1	08-04-2008
			WO 0042642 A1	20-07-2000
