



SPF ECONOMIE, P.M.E.,

CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1016045A3

NUMERO DE DEPOT : 2003/0428

Classif. Internat. : G21K C09K

Date de délivrance le : 07 Février 2006

Le Ministre de l'Economie,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 30 Juillet 2003 à 14H55 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Wittelsbacherplatz 2, D-80333 MUNCHEN(DEUTSCHLAND)

représenté(e)(s) par : VANDERSTEEN Pieter, pronovem Office Van Malderen, Avenue Josse Goffin 158 - B 1082 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE VAPORISATION D'UN SUPPORT PAR UN MATERIAU LUMINESCENT RADIOGRAPHIQUE.

INVENTEUR(S) : Fuchs Manfred, Widhalmstr. 19, D-90459 Nürnberg (DE); Hell Erich, Seliger Strasse 43, D-89537 Gingen (DE); Rohrer Peter, Baumzeilstr. 3, D-91088 Bubenreuth (DE)

PRIORITE(S) 31.07.02 DE DEA10235051

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 07 Février 2006  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
DRISQUE S.  
Conseiller a.i.

  
S. DRISQUE  
Conseiller a.i.

Procédé de vaporisation d'un support par un matériau  
luminescent radiographique

La présente invention concerne un procédé de  
5 vaporisation d'un support par une couche d'un matériau  
luminescent radiographique aciculaire avec au moins un  
métal alcalin.

Du bromure de césium dopé à l'euporium a été  
développé dans un passé récent comme matériau  
10 luminescent à mémoire et testé avec succès dans des  
scanneurs correspondants pour la Computed Radiography  
(CR), comme décrit, par exemple, dans Proc. of SPIE,  
Vol. 4320 (2001), New Needle-crystalline CR Detector  
de Paul J.R. Leblans et coll., pages 59 à 67. En  
15 l'occurrence, il est important que le dopant (euporium)  
se présente sous la forme bivalente, car le matériau  
luminescent présente alors l'émission bleue souhaitée.

Il ressort du document WO 01/03156 A1 que  
l'on peut utiliser comme substances dopantes bivalentes  
20  $\text{EuBr}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$  et  $\text{EuF}_2$ . Ces substances sont cependant  
difficiles à fabriquer et ne peuvent être obtenues même  
auprès d'entreprises chimiques spécialisées. Un autre  
inconvenient de ces substances est qu'elles s'hydratent  
aisément. Ces substances hydratées ne sont pratiquement  
25 pas vaporisables, car, lors du chauffage du matériau  
dans le vaporisateur, de l'eau se sépare et le matériau  
de pulvérisation est projeté hors du vaporisateur.

Il ressort d'autre part du document  
WO 01/03156 A1 que l'on peut utiliser également des  
30 halogénures d'euporium trivalents (fluorure, chlorure,  
bromure, iodure) pour la fabrication de  $\text{CsBr:Eu}^{2+}$ .

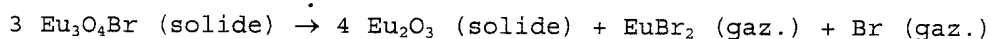
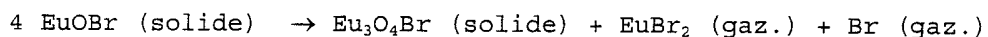
Cependant, la littérature indique que même les halogénures d'euporium trivalents ont tendance à s'hydrater, comme décrit à titre d'exemple du  $\text{EuBr}_3$  dans J. Inorg. Nucl. Chem., 1070, Vol. 32 The  
5 preparation and some properties of Europium Bromides and hydrated Bromides, en page 2156. En outre, le  $\text{EuBr}_3$  se décompose déjà aux basses températures ( $390^\circ\text{C}$ ) en  $\text{EuBr}_2$  et  $\text{Br}_2$ , si bien qu'il se produirait aux températures élevées sous vide du brome nocif (pour les  
10 gens et le matériel), comme mentionné en page 71, tome 39, du manuel de Gmelins.

Le document WO 01/03156 A1 mentionne également que l'on peut utiliser également des halogénures d'euporium trivalents (fluorure, chlorure,  
15 bromure, iode) pour la fabrication de  $\text{CsBr:Eu}^{2+}$ . Un grand inconvénient de cet  $\text{EuOBr}$  utilisé est que la substance de dopage est constituée d'euporium trivalent et que, lors de la vaporisation conjointe ou séparée avec le bromure de césium, il ne se produit que  
20 l'euporium bivalent souhaité. A la suite de cette réaction chimique, il se forme du brome qui se comporte non seulement de façon dangereuse pour les hommes, mais également de façon extrêmement agressive à l'égard des matériaux utilisés dans les installations de  
25 vaporisation. En particulier, les structures formées d'acier non inoxydable, les nacelles de vaporisation et le système de pompe, notamment la turbopompe et la pompe préliminaire, se couvrent d'une couche d'oxyde ou les huiles utilisées pour la pompe préliminaire se  
30 décomposent.

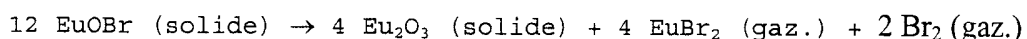
L'autre inconvénient de l'EuOBr est que la concentration en europium est très différente autant à l'intérieur d'une couche proche du substrat ou proche de la surface que d'une vaporisation à l'autre, en particulier lorsque l'on vaporise de l'EuOBr de stock. Vaporiser de stock signifie que l'on introduit de l'EuOBr une seule fois et que l'on ne fera l'appoint qu'en CsBr pour chaque vaporisation.

Comme on peut le voir dans la représentation, la couche contient en moyenne moins d'europium au départ de la vaporisation. Par contre, il y a en moyenne plus d'europium vers la fin de la vaporisation.

Une raison principale de la forte dispersion des valences de l'europium réside dans les processus qui se déroulent lors de la vaporisation de l'EuOBr, comme décrit dans l'article Preparation and Vaporization Thermodynamics of Europium Oxide Bromides de Haschke et coll. dans le Journal of the American Chemical Society du 29 juillet 1970, pages 4550 à 4553 :



soit en réaction totale :



Comme on le reconnaîtra, la réaction de décomposition thermique se compose de deux étapes. Ces procédés à deux étapes ont en général différentes vitesses réactionnelles et, par suite, différentes

vitesse de vaporisation. En fonction de la quantité de composants qui se trouvent encore dans le résidu de vaporisation à la suite de vaporisations successives, les concentrations en Eu qui en résultent dans la couche condensée de CsBr:Eu seront très différentes. A côté de restes de CsBr, on peut vérifier la présence non seulement de EUOBr, mais également de  $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , mais pas de  $\text{EuBr}_2$ . Cette proportion change très fortement lors des vaporisations successives.

Les fortes fluctuations de concentrations en Eu sont probablement également une raison pour laquelle la concentration en Eu d'une couche de CsBr:Eu est très largement saisie dans le document WO 01/03156 A1 avec une plage de  $10^{-3}$  % en mole à 5% en mole et n'est pas précisée. Surtout, il est connu que de très fortes concentrations en dopant dans les couches de matériau luminescent ont un effet négatif sur le comportement de persistance du matériau luminescent. A titre d'exemple de CsBr dopé à l' $\text{EuBr}_2$ , à partir d' $\text{EuBr}_3$ , on a montré dans le tableau 1 que, déjà à partir de 0,3% d'euporium (3000 ppm) dans le CsBr, il s'établissait une nette persistance de luminescence non souhaitée.

Tableau 1 : Persistance de luminescence lors de dopages à l'Eu de CsBr avec de l' $\text{EuBr}_3$

Concentration (% en mole)	Temps de décroissance (ns)	Fraction	Temps de décroissance ( $\mu\text{s}$ )	Fraction	Temps de décroissance (ms)	Fraction
0,01	800	100	-	0	-	0
0,1	800	100	-	0	-	0

0,3	575	44	20	34	2,6	23
1	650	53	8,7	36	1,2	11
3	630	90	18	10	-	0

D'autre part, de faibles concentrations en Eu d'environ 100 ppm dans la couche de CsBr:Eu ont un rendement lumineux nettement réduit par rapport à des couches de plus de 150 ppm.

Un autre inconvénient de l'EuBr est qu'il absorbe de l'eau à l'air, comme l'indique le manuel de Gmelins, volume 39, page 82. Un stockage du matériau de vaporisation à l'air n'est donc pas possible, car les problèmes précités décrits pour l'EuBr<sub>2</sub> apparaîtront autrement lors de la vaporisation.

L'invention part de l'objet visant à développer un procédé du type mentionné dans le préambule, qui soit facile à réaliser, qui ne produise en cours de déroulement aucun matériau hygroscopique et permette d'obtenir un matériau luminescent radiographique uniforme.

L'objectif est atteint selon l'invention en vaporisant au moins un halogénure de Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> simultanément avec au moins un halogénure alcalin et en métallisant le tout sur un support de manière à obtenir un dopage d'euprium uniforme d'halogénures alcalins.

Il s'est révélé avantageux de vaporiser l'oxyhalogénure d'euprium (III) dans un vaporisateur constitué de molybdène.

De manière avantageuse, lors de la vaporisation conjointe de l'halogénure alcalin avec l'oxyhalogénure d'euprium (III), le rapport entre la concentration en Eu de la couche d'halogénure alcalin

au voisinage du substrat et celle proche de la surface se situera de manière reproductible entre un facteur de 0,4 et un facteur de 1,2, de préférence entre 0,6 et 0,8.

5                    Selon l'invention, on peut utiliser comme oxyhalogénure d'euporium (III) de l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{halo}$ , le terme halo désignant au moins un halogène du groupe de F, Cl, Br et I.

10                    Comme matériau de vaporisation pour le dopage d'euporium souhaité sous la forme bivalente pour les halogénures alcalins, on utilisera de préférence de l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ . Cet oxybromure d'euporium se décompose lors de la vaporisation en  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuBr}_2$  et  $\text{Br}_2$ .  $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$  n'est pas hygroscopique, peut donc se vaporiser aisément et  
15 peut être stocké pendant des semaines à l'air (se référer au manuel de Gmelins, volume 39, page 85).

                    Comme autre avantage, il s'est révélé que la libération d' $\text{EuBr}_2$  lors de la fabrication à partir d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$  pendant le processus de vaporisation était  
20 beaucoup plus uniforme que dans le cas de la fabrication à partir de l' $\text{EuOBr}$  utilisé jusqu'à présent. Cela se justifie par le fait le processus réactionnel avec l' $\text{EuOBr}$  comprend deux étapes avec respectivement le produit final  $\text{EuBr}_2$ , tandis que le  
25 processus de décomposition thermique avec l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$  ne se fait qu'en une étape, c'est-à-dire en continu. Dans le résidu du matériau de vaporisation, en dehors de l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , on ne peut déceler que de l' $\text{Eu}_2\text{O}_3$  après le processus de vaporisation.

30                    Lors de la vaporisation conjointe de CsBr avec de l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , le rapport entre la concentration en

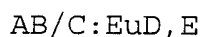
Eu de la couche de CsBr au voisinage du substrat et celle à proximité de la surface se situe de manière reproductible entre les facteurs 0,4 et 1,2, typiquement entre 0,6 et 0,8.

5 Comme, lors de la vaporisation de composés d'euporium trivalents, c'est-à-dire également dans le cas de l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , il se dégage du brome, les vaporisateurs de graphite, de fer, etc. ne conviennent pas. Pour la vaporisation conjointe de l'halogénure  
10 alcalin (par exemple, du CsBr) avec de l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , c'est le molybdène que s'est imposé, car les bromures sont thermiquement stables et ne se vaporisent pas, ce qui peut mener, par exemple dans le cas de tantale et de cobalt, à une coloration de la couche. Les bromures de  
15 molybdène sont observables sous la forme d'un revêtement noir sur la surface du vaporisateur.

Ce qui est décrit ici pour le CsBr est également valable pour d'autres halogénures alcalins (par exemple, CsCl, CsI, RbBr, RbCl et RbI). Au lieu de  
20 l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , on pourrait également utiliser les fluorures, les chlorures et les iodures correspondants.

De manière avantageuse, l'halogénure alcalin peut présenter au moins un métal alcalin du groupe de Na, K, Rb et Cs et au moins un halogène du groupe de F,  
25 Cl, Br et I.

Le procédé de l'invention produit un matériau luminescent radiographique de formule suivante :



30 dans laquelle A désigne un métal alcalin du groupe de Na, K, Rb et Cs, B et C désignent au moins un halogène

du groupe de F, Cl, Br et I, où C peut être égal à 0, et D et E désignent au moins un halogène du groupe de F, Cl, Br et I, A, D et/ou E pouvant être identiques.

De préférence, le support forme avec la  
5 couche de matériau luminescent radiographique aciculaire une plaque luminescente à mémoire.

Le remplacement de l'EuOBr par l'Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br lors de la vaporisation conjointe avec des halogénures alcalins permet un dopage uniforme avec de l'euporium  
10 bivalent. Cela vaut non seulement au sein de la couche, mais également d'une couche à l'autre. On empêche en l'occurrence en utilisant un vaporisateur de molybdène que des bromures puissent se vaporiser et colorer la couche de CsBr:Eu.

15 On donnera ci-dessous seulement un exemple de toutes les combinaisons possibles entre le ou les absorbeurs et le ou les dopants. Le revêtement principal est formé de CsBr:Eu et on a indiqué comme résultats uniquement les composants et non la  
20 stoechiométrie.

a) Tout d'abord, on introduit 0,25 g d'Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br et 249,75 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et il se forme un dopage à l'Eu bivalent du CsBr sans  
25 décoloration de la couche. Cette couche de CsBr:EuBr<sub>2</sub> - de forme aciculaire en raison de la vaporisation - peut être utilisée après excitation radiographique comme matériau luminescent (fluorescence) ou comme matériau luminescent à mémoire (lecture de paires électron/trou)  
30 pour la technique médicale ou pour des essais de matériaux non destructifs. (Exemple pour l'oxybromure

d'Eu et le bromure de césium, faible concentration en Eu).

b) Tout d'abord, on introduit 150 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$  et 350 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient  
5 une couche luminescente blanche de CsBr:EuBr<sub>2</sub> ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour l'oxybromure d'Eu et le bromure de césium, forte concentration en Eu).

10 c) Tout d'abord, on introduit 10 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$  et 290 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente blanche de CsBr:EuBr<sub>2</sub> ou une  
15 couche luminescente à mémoire. (Exemple pour l'oxybromure d'Eu et le bromure de rubidium).

d) Tout d'abord, on introduit 50 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Cl}$  et 450 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient  
20 une couche luminescente blanche de CsBr:EuCl<sub>2</sub> ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un oxyhalogénure d'Eu et le bromure de césium).

e) Tout d'abord, on introduit 12 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , 3 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{I}$  et 595 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés  
25 et on obtient une couche luminescente blanche de CsBr:EuBr,I ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un mélange d'oxybromure/halogénure d'Eu et le bromure de césium).

f) Tout d'abord, on introduit 3 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{F}$ ,  
30 7 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Cl}$  et 390 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés

et on obtient une couche luminescente blanche de CsBr:EuF,Cl ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un mélange d'oxyhalogénure/halogénure d'Eu et un halogénure de césium).

5 g) Tout d'abord, on introduit 5 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , 150 g de CsCl et 390 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente blanche de CsBr/Cl:EuBr<sub>2</sub> ou une couche luminescente à mémoire. 10 (Exemple pour un oxybromure d'Eu et un mélange de bromure/halogénure de césium).

h) Tout d'abord, on introduit 30 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , 120 g de RbBr et 350 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés 15 et on obtient une couche luminescente blanche de Rb/CsBr:EuBr<sub>2</sub> ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un oxybromure d'Eu et un mélange de bromures de césium/rubidium).

i) Tout d'abord, on introduit 20 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , 20 190 g de RbI et 290 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente blanche de Rb/CsBr/I:EuBr<sub>2</sub> ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un oxybromure d'Eu et un mélange de 25 bromure/halogénure de césium/rubidium).

j) Tout d'abord, on introduit 8 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , 12 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Cl}$ , 150 g de RbCl et 230 g de poudre de CsBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente 30 blanche de Rb/CsCl/Br:EuI,Cl ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un mélange

d'oxyhalogénure/halogénure d'Eu et un mélange de bromure de césium et d'halogénure de rubidium).

5 k) Tout d'abord, on introduit 20 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{I}$  et 480 g de poudre de RbBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente blanche de RbBr:EuI<sub>2</sub> ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un oxyhalogénure d'Eu et le bromure de rubidium).

10 l) Tout d'abord, on introduit 10 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{I}$ , 5 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{F}$  et 385 g de poudre de RbBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente blanche de RbBr:EuBr,F ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un mélange d'oxybromure/halogénure d'Eu et le bromure de rubidium).

15 m) Tout d'abord, on introduit 30 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{I}$ , 20 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{F}$  et 450 g de poudre de RbBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente blanche de RbBr:EuI,Cl ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un mélange d'oxyhalogénure/halogénure d'Eu et un halogénure de rubidium).

20 n) Tout d'abord, on introduit 5 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ , 180 g de RbI et 415 g de poudre de RbBr dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente blanche de RbBr/I:EuBr<sub>2</sub> ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un oxybromure d'Eu et un mélange de bromure/halogénure de rubidium).

25 o) Tout d'abord, on introduit 10 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{I}$ , 20 g d' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{F}$ , 165 g de RbCl et 305 g de poudre de CsBr

dans un vaporisateur de molybdène. Les matériaux sont vaporisés et on obtient une couche luminescente blanche de RbI/Cl:EuI,F ou une couche luminescente à mémoire. (Exemple pour un mélange d'oxyhalogénure/halogénure d'Eu et un mélange de bromure de rubidium et d'halogénure de rubidium).

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de vaporisation d'un support par une couche d'un matériau luminescent radiographique aciculaire avec au moins un métal alcalin, dans lequel  
5 au moins un oxyhalogénure d'euporium (III) est vaporisé simultanément avec au moins un halogénure alcalin et appliqué sur le support.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyhalogénure d'euporium (III)  
10 est vaporisé dans un vaporisateur en molybdène.

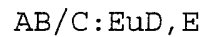
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, lors de la vaporisation conjointe de l'halogénure alcalin avec l'oxyhalogénure  
15 d'euporium (III), le rapport entre la concentration en Eu de la couche d'halogénure alcalin au voisinage du substrat et celle proche de la surface se situera de manière reproductible entre un facteur de 0,4 et un facteur de 1,2, de préférence entre 0,6 et 0,8.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on  
20 utilise comme oxyhalogénure d'euporium (III) de l' $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{halo}$ , où halo désigne au moins un halogène du groupe de F, Cl, Br et I.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que  
25 l'oxyhalogénure alcalin présente au moins un métal alcalin du groupe de Na, K, Rb et Cs et au moins un halogène du groupe de F, Cl, Br et I.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on  
30

produit un matériau luminescent radiographique de  
formule suivante :



5

dans laquelle A désigne un métal alcalin du groupe de  
Na, K, Rb et Cs, B et C désignent au moins un halogène  
du groupe de F, Cl, Br et I, où C peut être égal à 0,  
et D et E désignent au moins un halogène du groupe de  
10 F, Cl, Br et I, A, D et/ou E pouvant être identiques.

7. Procédé selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le support  
forme avec la couche du matériau luminescent  
radiographique aciculaire une plaque luminescente à  
15 mémoire.

ABREGE

Procédé de vaporisation d'un support par un matériau  
luminescent radiographique

5

L'invention concerne un procédé de vaporisation d'un support par une couche d'un matériau luminescent radiographique aciculaire avec au moins un métal alcalin, dans lequel au moins un oxyhalogénure d'europium (III), par exemple  $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{halo}$ , est vaporisé  
10 simultanément avec au moins un halogénure alcalin dans un vaporisateur de molybdène et appliqué sur le support, le terme halo désignant au moins un halogène du groupe de F, Cl, Br et I. De préférence, le rapport  
15 entre la concentration en Eu de la couche d'halogénure alcalin au voisinage du substrat et celle proche de la surface se situe de manière reproductible entre un facteur de 0,4 et un facteur de 1,2, de préférence entre 0,6 et 0,8.

20



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 8835  
BE 200300428

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
X	EP 1 217 633 A (AGFA-GEVAERT) 26 juin 2002 (2002-06-26) * alinéa '0043!; revendications 5,10 *	1,3,5-7	G21K4/00 C09K11/85
X	EP 1 158 540 A (AGFA-GEVAERT N.V) 28 novembre 2001 (2001-11-28) * alinéas '0020!, '0025!; revendications 4-7 *	1,3,5-7	
D,X	WO 01/03156 A (SYMYX TECHNOLOGIES, INC; AGFA-GEVAERT, N.V; DEVENNEY, MARTIN; REAVES,) 11 janvier 2001 (2001-01-11) * revendications 1,14-19 *	1,3,5-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			G21K C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juillet 2005		Lehnert, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1  
EPO FORM 1503 03 B2 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8835  
BE 200300428

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-07-2005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1217633	A	26-06-2002	EP 1217633 A1	26-06-2002
			JP 2002256263 A	11-09-2002
			US 2003104121 A1	05-06-2003
EP 1158540	A	28-11-2001	EP 1158540 A1	28-11-2001
			DE 60017866 D1	10-03-2005
			EP 1113458 A1	04-07-2001
			JP 2001249198 A	14-09-2001
			US 2003091729 A1	15-05-2003
			US 2001007352 A1	12-07-2001
WO 0103156	A	11-01-2001	AU 5750800 A	22-01-2001
			EP 1065523 A2	03-01-2001
			EP 1065524 A2	03-01-2001
			EP 1065525 A2	03-01-2001
			EP 1065526 A2	03-01-2001
			EP 1065527 A2	03-01-2001
			EP 1065528 A2	03-01-2001
			EP 1203394 A1	08-05-2002
			JP 2001075209 A	23-03-2001
			JP 2001059897 A	06-03-2001
			JP 2001074898 A	23-03-2001
			JP 2001075210 A	23-03-2001
			JP 2001074899 A	23-03-2001
			JP 2001074895 A	23-03-2001
			JP 2003504458 T	04-02-2003
			WO 0103156 A1	11-01-2001
			US 2004140453 A1	22-07-2004
			US 6501088 B1	31-12-2002
			US 6495850 B1	17-12-2002
			US 6504169 B1	07-01-2003
US 6512240 B1	28-01-2003			
US 6479835 B1	12-11-2002			
US 6528812 B1	04-03-2003			