

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25.07.08.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.01.10 Bulletin 10/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : HORIBA JOBIN YVON SAS Société
par actions simplifiée — FR.

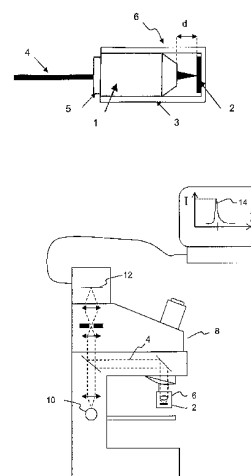
⑦② Inventeur(s) : FROIGNEUX EMMANUEL,
LECLERCQ MICHEL, RAPAPORT ALEXANDRA et
ROUSSEL BERNARD.

⑦③ Titulaire(s) : HORIBA JOBIN YVON SAS Société par
actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

⑤④ CALIBRE OPTO-MECANIQUE ET PROCEDE DE REGLAGE POUR MICROSPECTROMETRE.

⑤⑦ L'invention concerne un calibre opto-mécanique (6) de réglage pour microspectromètre Raman, de photoluminescence ou de fluorescence, comprenant un objectif (1) de microscope, un échantillon de référence (2) apte à générer un signal de référence détectable par un moyen de mesure du microspectromètre et un support-échantillon (3) pour positionner l'échantillon de référence (2) dans un plan objet de l'objectif (1), ledit support-échantillon (3) étant apte à relier mécaniquement l'objectif (1) et l'échantillon de référence (2) et à maintenir une distance frontale précisément calibrée (d) entre l'objectif (1) et l'échantillon de référence (2). L'invention concerne également un procédé de réglage de microspectromètre utilisant ce calibre opto-mécanique (6).



La présente invention concerne un composant opto-mécanique de réglage pour microspectromètre et un procédé de réglage et de vérification d'un microspectromètre utilisant ce composant.

Plus particulièrement, l'invention concerne un module opto-mécanique
5 dédié au réglage d'un microspectromètre, qui permet premièrement un réglage rapide d'un microspectromètre, et par la suite une vérification aisée de l'état de bon fonctionnement de ce microspectromètre. Ce composant et ce procédé trouvent notamment application dans les appareils de microspectrométrie Raman, basés sur un microscope confocal.

10 Les microscopes optiques sont couramment couplés à divers spectromètres pour effectuer des analyses résolues spatialement à l'échelle microscopique. On peut citer par exemple la microspectrométrie Raman, la microspectrométrie de fluorescence et la microspectrométrie de photoluminescence. Toutefois, la validité de ces analyses
15 microspectrométriques requiert des réglages précis d'une part du microscope (grossissement, mise au point...) et d'autre part de l'instrument de spectrométrie (système optique d'illumination, détection...).

Le réglage d'un appareil de microspectrométrie s'effectue généralement au moyen d'un échantillon de référence choisi en fonction de
20 l'application. L'échantillon de référence est positionné, le plus souvent manuellement par un opérateur, sur la platine porte-échantillon. L'opérateur sélectionne un objectif du microscope adapté à cet échantillon et effectue la mise au point de l'échantillon dans le plan objet de l'objectif du microscope (manuellement ou automatiquement selon les microscopes). Ce réglage est
25 particulièrement critique dans un microscope de type confocal, qui permet une très haute résolution spatiale de l'image et dont la profondeur de champ est par construction très faible. Un défaut ou une perte du réglage de la mise au point d'un microscope confocal peut être difficile à déterminer, mais conduit à des erreurs de mesure.

30 Du fait de l'intervention de l'opérateur, l'opération de réglage d'un microscope confocal ou non-confocal, couplé à un instrument de mesure, par exemple de spectrométrie Raman, peut être longue et manquer de répétabilité.

Un premier but de l'invention est de fournir un dispositif et un procédé
35 permettant d'accélérer les opérations de réglage et de contrôle d'un

microspectromètre et d'en améliorer la répétabilité. Un autre but de l'invention est de permettre une calibration et/ou un contrôle du microspectromètre entièrement automatique par rapport à une référence stable pour chaque appareil.

5 Pour cela, l'invention concerne un calibre opto-mécanique de réglage pour microspectromètre Raman, de photoluminescence ou de fluorescence, comprenant un objectif de microscope, un échantillon de référence apte à générer un signal de référence détectable par un moyen de mesure du microspectromètre et un support-échantillon pour positionner l'échantillon de
10 référence dans un plan objet de l'objectif, ledit support-échantillon étant apte à relier mécaniquement l'objectif et l'échantillon de référence et à maintenir une distance frontale précisément calibrée (d) entre l'objectif et l'échantillon de référence.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'échantillon de référence
15 comprend une mire optique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le calibre opto-mécanique est un calibre dont l'échantillon de référence est un échantillon apte à générer l'un des effets Raman, de photoluminescence ou de fluorescence dont les propriétés sont connues (par ex. : silicium, germanium,
20 diamant...).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le calibre opto-mécanique est un calibre dont l'échantillon de référence est un échantillon de silicium cristallin non contraint (111), apte à générer une raie Raman à $520,7 \text{ cm}^{-1}$.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le calibre opto-mécanique est un calibre pour microspectromètre confocal.

L'invention concerne également un microspectromètre Raman, un microspectromètre de fluorescence ou un microspectromètre de photoluminescence comprenant un tel calibre opto-mécanique de réglage.

30 L'invention concerne également un procédé de réglage d'un microspectromètre Raman, de fluorescence ou de photoluminescence, comprenant les étapes suivantes :

- placer un calibre opto-mécanique de réglage sur l'axe du microspectromètre, dans une position de mesure,

- éclairer l'échantillon de référence au moyen d'une source de lumière,
- mesurer le signal émis par l'échantillon de référence et
- comparer le signal mesuré avec un signal de réglage prédéfini.

5 L'invention concerne également un procédé de contrôle d'un microspectromètre Raman, de fluorescence ou de photoluminescence, comprenant les étapes suivantes :

- placer un calibre opto-mécanique de réglage sur l'axe du microspectromètre,
- 10 - éclairer l'échantillon de référence au moyen d'une source de lumière,
- mesurer un signal émis par l'échantillon de référence et
- comparer le signal de contrôle mesuré avec un signal de réglage mesuré précédemment.

15 Selon un autre mode de réalisation particulier, le procédé de réglage ou de contrôle pour microspectromètre Raman se caractérise en ce que la mesure du signal Raman provenant de l'échantillon de référence, comprend une mesure de l'intensité et/ou de la longueur d'onde de ce signal .

L'invention trouvera une application particulièrement avantageuse en
20 microspectrométrie Raman, en microspectrométrie de fluorescence et/ou en microspectrométrie de photoluminescence.

La présente invention concerne également les caractéristiques qui ressortiront au cours de la description qui va suivre et qui devront être considérées isolément ou selon toutes leurs combinaisons techniquement
25 possibles.

Cette description est donnée à titre d'exemple non limitatif et fera mieux comprendre comment l'invention peut être réalisée en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente un mode de réalisation préféré d'un calibre
30 opto-mécanique de réglage pour microspectromètre selon l'invention ;
- la figure 2 représente un mode de réalisation de l'invention où un microspectromètre confocal est muni d'un calibre de réglage pour permettre de contrôler le bon fonctionnement du microspectromètre ;

- la figure 3 représente un mode de réalisation de l'invention où un microspectromètre confocal muni d'un calibre de réglage permet de détecter un mauvais fonctionnement du microspectromètre ;

- la figure 4 illustre le menu d'un programme de calibration automatique d'un microspectromètre au moyen d'un calibre de l'invention ;

- la figure 5 illustre le menu d'un programme de vérification automatique du bon fonctionnement d'un microspectromètre au moyen d'un tel calibre.

La figure 1 représente un calibre opto-mécanique de réglage pour microspectromètre selon l'invention. Le calibre (6) comprend un objectif de microscope (1) destiné à être monté sur le microspectromètre au moyen d'un filetage (5) et un échantillon de référence (2) disposé dans un plan objet de l'objectif.

Classiquement, pour assurer la qualité du microspectromètre, le positionnement, en profondeur, de l'objectif par rapport au reste de l'appareil est très précisément réalisé.

Le calibre comprend également une pièce support-échantillon (3) qui relie mécaniquement l'objectif de microscope (1) et l'échantillon (2) tout en maintenant constante la distance frontale (d) entre l'échantillon de référence et l'objectif. L'échantillon de référence (2) qui est généralement plan, est ainsi solidarisé de l'objectif (1) perpendiculairement à l'axe du microscope et dans un plan objet de cet objectif. Le réglage de la mise au point de l'échantillon de référence dans le plan objet de l'objectif est effectué lors de la fabrication du calibre puis définitivement fixé. Un faisceau optique (4) d'éclairage et/ou de mesure traversant l'objectif (1) vise ainsi toujours le même point (X,Y) dans le même plan (Z) de l'échantillon de référence (2). Le calibre (6) forme ainsi un composant monobloc, qui peut être inséré à la place d'un objectif standard de microspectromètre instrumenté, par exemple sur la tourelle d'un microscope portant plusieurs objectifs de grossissements différents.

La fabrication et le réglage initial du calibre (6) seront maintenant décrits. Un échantillon de référence (2) est fixé sur un support-échantillon (3), par exemple par collage. L'échantillon de référence est préférentiellement un échantillon plan, présentant une surface de référence. Le support-échantillon est placé sur la platine d'un microspectromètre lui-même réglé. La platine comprend classiquement des réglages fins de position en X, Y et Z. L'objectif

(1) est monté sur le microspectromètre en position de mesure. Le support-échantillon portant l'échantillon de référence (2) est amené dans l'axe de l'objectif. Grâce aux réglages fins en X, Y et surtout en Z, l'échantillon de référence est amené précisément dans le plan objet de l'objectif, à une distance frontale (d) de celui-ci. Afin d'améliorer la précision de la mise au point, l'échantillon de référence comprend préférentiellement une mire de visualisation, déposée ou gravée sur sa surface. Cette mire permet de visualiser précisément le plan de l'objectif correspondant à la mesure. Lorsque l'échantillon de référence est correctement positionné, le support-échantillon est rendu solidaire de l'objectif (1), par exemple par collage ou par une vis de blocage. L'objectif (1) et l'échantillon de référence (2) définissent ainsi une position de réglage de référence, avec une mise au point optimale.

Selon les microspectromètres, le calibre (6) peut être placé en position de mesure soit manuellement par un opérateur soit de manière automatique sur les microspectromètres à changement d'objectif motorisé.

Dans le mode de réalisation préféré, représenté schématiquement figures 2 et 3, le microspectromètre (8) est un microspectromètre Raman, c'est-à-dire un microscope couplé à un appareil de spectrométrie Raman. Dans l'application micro-Raman, l'échantillon de référence (2) préféré est un échantillon de silicium cristallin non contraint (111), qui présente une raie Raman de référence à $520,7 \text{ cm}^{-1}$. D'autres échantillons de référence peuvent être choisis selon les applications. Le microspectromètre (8) est muni d'un calibre de réglage (6), positionné à l'emplacement d'un objectif standard de mesure. Le microspectromètre Raman comprend une source de lumière (10) pour éclairer un point de l'échantillon. Le faisceau lumineux (4) provenant de l'échantillon est focalisé sur un détecteur (12) après filtrage par le spectromètre, et transmis à un système de traitement des données qui affiche le signal mesuré (14). Lorsque le microspectromètre est parfaitement bien réglé (figure 2), le signal mesuré de l'échantillon de référence produit un signal dont l'intensité et la longueur d'onde correspondent à un signal de référence obtenu avec ce même calibre, à l'erreur de mesure près.

Au contraire, dès qu'un élément du microspectromètre est dérégulé (cf figure 3, déréglage du diaphragme confocal), le signal mesuré (14) ne correspond plus au signal de référence (REF) de l'échantillon de référence (2). La mesure du calibre permet ainsi de contrôler très facilement le réglage

du microspectromètre et de détecter très rapidement un dérèglement susceptible de conduire à des erreurs de mesure.

La figure 4 illustre un procédé de calibrage selon l'invention.

Avant de lancer le procédé de calibrage, différents paramètres doivent être fixés. Tout d'abord, une valeur d'intensité du signal minimum acceptable et un décalage de la raie Raman maximum tolérable sont enregistrés. L'échec du système à obtenir une de ces valeurs limites conduit à un message d'erreur de calibrage. Ensuite, la configuration matérielle du système est définie pour la procédure de calibrage. En particulier :

- 10 - l'objectif utilisé pour la calibration (calibre de réglage fourni par Horiba Jobin Yvon SAS),
- le laser de référence,
- le réseau de diffraction utilisé avec chaque laser (de préférence le réseau de plus forte résolution utilisé pour chaque laser).

15 Ensuite, on définit une valeur de tolérance pour le décalage de la raie Raman du calibre de référence. Toute mesure supérieure à ce décalage conduit à un signal d'erreur de la procédure de calibration.

La calibration du système peut ainsi être automatisée, et programmée dans le temps, l'utilisateur fixant une fréquence et/ou une heure spécifique pour la procédure d'autocalibration. Si la tourelle du microspectromètre n'est pas motorisée, l'utilisateur doit s'assurer que le bon calibre de réglage est placé sur le microspectromètre. Dans le cas où une mesure est en cours au moment où la calibration est programmée, la mesure n'est pas interrompue, et le déclenchement de la calibration est stoppé.

25 Le calibre de référence (6) étant pré-ajusté, on effectue une mesure de référence en utilisant les moyens de mesure du microspectromètre Raman. Le laser de référence a une longueur d'onde fixe et connue. Le laser de référence est utilisé pour mesurer le signal de l'échantillon de référence (silicium) avec chaque réseau de diffraction du spectromètre Raman. A
30 température ambiante, la raie Raman du silicium est centrée sur $520,7 \text{ cm}^{-1}$. Le décalage mesuré avec chaque réseau de diffraction est ajusté de manière à ce que le maximum d'intensité du signal détecté avec le laser de référence soit à $520,7 \text{ cm}^{-1}$ pour tous les réseaux de diffraction. Pour les autres lasers, une seule mesure est effectuée avec son réseau de diffraction de référence

de manière à obtenir une raie centrée sur $520,7 \text{ cm}^{-1}$ par ajustement de la valeur de la raie d'excitation laser.

Les mesures sont effectuées pour une configuration matérielle donnée, qui est contrôlée par le module d'auto-calibration, si bien que tout décalage
 5 par rapport aux mesures obtenues en usine est l'indice d'un dérèglement réel de l'appareil.

Cette première mesure de référence sert ensuite de point de comparaison pour des mesures ultérieures sur le même appareil, en utilisant le même calibre de réglage. Les performances du système peuvent ainsi être
 10 évaluées tant au niveau calibration en fréquence ou en intensité, qu'au niveau efficacité de collection du signal. Pour chaque appareil, on effectue des mesures avec le calibre de réglage pour chaque configuration de l'appareil. Ces mesures sont le témoignage de l'état de fonctionnement de l'appareil et serviront ensuite de référence. Un premier réglage en usine ayant été effectué
 15 au moyen du calibre de réglage (6), il est ensuite possible de contrôler que les réglages du microspectromètre n'ont pas varié en effectuant une nouvelle mesure au moyen du même calibre de réglage. En cas de dérèglement du microspectromètre, le calibre sert de référence pour optimiser les réglages du microspectromètre et retrouver les performances d'origine.

20 La figure 5 illustre le menu de la procédure d'auto-validation utilisée.

Les paramètres utilisés pour la calibration sont identiques pour la première étape de validation, qui effectue une calibration en longueur d'onde du système.

Pour les mesures de validation d'autres paramètres peuvent aussi être
 25 définis :

- taille du diaphragme pour les mesures confocales (le plus grand)
- 1er et éventuellement 2nd diaphragme
- Confocalité acceptable pour chaque laser et chaque diaphragme utilisés (entre 0 et 100%), une erreur pour obtenir ces valeurs de confocalité
 30 entraînant un message d'erreur de la procédure de validation ;
- Une intensité minimale de signal acceptable pour chaque laser et chaque réseau de diffraction ; une intensité mesurée inférieure à ce minimum conduisant à un message d'erreur de la procédure de validation.

35 La procédure de validation se déroule selon les étapes suivantes :

- tout d'abord le programme effectue une calibration du système ;
- une fois les réseaux de diffraction et les longueurs d'onde des lasers ajustés pour le signal à $520,7 \text{ cm}^{-1}$ du silicium dans toutes les configurations, le système effectue une mesure du silicium pour chaque diaphragme confocal et chaque laser associé à son réseau de diffraction. Le système vérifie que la confocalité est bien dans les limites définies pour chaque couple laser-réseau de diffraction ;
- enfin, pour chaque couple laser-réseau de diffraction, une mesure d'intensité du signal avec le plus grand diaphragme permet de vérifier si l'intensité du signal est au dessus du seuil.

Si l'un de ces tests échoue, le programme affiche un message d'erreur pour le couple particulier de laser-réseau de diffraction concerné.

L'utilisation d'un calibre de réglage selon l'invention permet de faciliter et d'accélérer la mise au point et le contrôle des performances d'un système de microspectrométrie, et d'en améliorer la répétabilité. A l'aide du calibre de réglage (6), l'utilisateur peut à tout moment effectuer une mesure de l'échantillon de référence dans une position de calibration donnée, ce qui lui permet, en comparant le résultat obtenu avec le spectre de référence initial d'avoir un diagnostic sur l'état de l'appareil. Le contrôle d'un appareil au moyen du calibre de réglage permet de disposer d'une mesure de référence, et ensuite de diagnostiquer puis corriger toute dérive ou défaut dans le fonctionnement du microspectromètre, pour retrouver les performances liées aux réglages d'origine.

L'échantillon de référence est inclus dans un composant fermé qui peut être scellé en atmosphère contrôlée (salle blanche, taux d'humidité). L'échantillon de référence est ainsi protégé des poussières, oxydation de surface ou des rayures pouvant survenir lors de manipulations. Le composant de l'invention permet d'éviter les opérations de nettoyage de l'échantillon de référence (2) et/ou de l'objectif (1).

L'utilisation d'un même calibre « étalon » de référence pour effectuer les réglages de tous les appareils sortant d'une ligne de fabrication permet d'assurer une qualité uniforme de réglage de tous ces appareils.

REVENDICATIONS

1. Calibre opto-mécanique (6) de réglage pour microspectromètre Raman, de photoluminescence ou de fluorescence, comprenant :
- 5 - un objectif (1) de microscope et
- un échantillon de référence (2) apte à générer un signal de référence détectable par un moyen de mesure du microspectromètre,
- caractérisé en ce qu'il comprend :
- 10 - un support-échantillon (3) pour positionner l'échantillon de référence (2) dans un plan objet de l'objectif (1), ledit support-échantillon (3) étant apte à relier mécaniquement l'objectif (1) et l'échantillon de référence (2) et à maintenir une distance frontale précisément calibrée (d) entre l'objectif (1) et l'échantillon de référence (2).
- 15
2. Calibre selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'échantillon de référence (2) comprend une mire optique.
3. Calibre opto-mécanique (6) pour microspectromètre confocal
- 20 selon l'une des revendications 1 ou 2.
4. Calibre opto-mécanique (6) pour microspectromètre selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'échantillon de référence (2) est un échantillon apte à générer l'un des effets Raman,
- 25 de photoluminescence ou de fluorescence dont les propriétés sont connues.
5. Calibre opto-mécanique (6) pour microspectromètre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'échantillon de
- 30 référence (2) est un échantillon de silicium cristallin non contraint (111), apte à générer un signal comprenant une raie Raman à $520,7 \text{ cm}^{-1}$.
6. Microspectromètre Raman comprenant un calibre opto-mécanique (6) de réglage selon l'une des revendications 1 à 5.

7. Microspectromètre de fluorescence comprenant un calibre opto-mécanique (6) de réglage selon l'une des revendications 1 à 5.
- 5 8. Microspectromètre de photoluminescence comprenant un calibre opto-mécanique (6) de réglage selon l'une des revendications 1 à 5.
9. Procédé de réglage d'un microspectromètre Raman, de fluorescence ou de photoluminescence, comprenant les étapes suivantes :
- 10 - placer un calibre opto-mécanique (6) de réglage selon l'une des revendications 1 à 5 sur l'axe du microspectromètre, dans une position de mesure,
- éclairer l'échantillon de référence (2) au moyen d'une source de lumière (10),
- 15 - mesurer un signal émis par l'échantillon de référence (2) et
- comparer le signal mesuré (14) avec un signal de réglage prédéfini.
10. Procédé de contrôle d'un microspectromètre Raman, de fluorescence ou de photoluminescence, comprenant les étapes suivantes :
- 20 - placer un calibre opto-mécanique (6) selon l'une des revendications 1 à 5 sur l'axe du microspectromètre,
- éclairer l'échantillon de référence (2) au moyen d'une source de lumière (10),
- 25 - mesurer un signal émis par l'échantillon de référence (2) et
- comparer le signal de contrôle mesuré (14) avec un signal de réglage mesuré précédemment.
- 30 11. Procédé pour microspectromètre Raman selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que la mesure du signal Raman provenant de l'échantillon de référence (2), comprend une mesure de l'intensité et/ou de la longueur d'onde de ce signal (14).

1/3

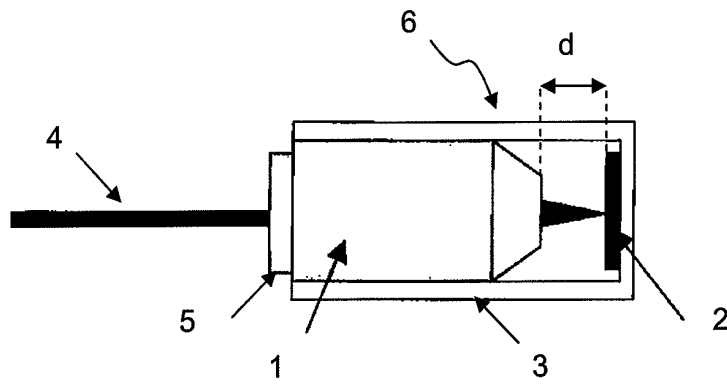


Figure 1

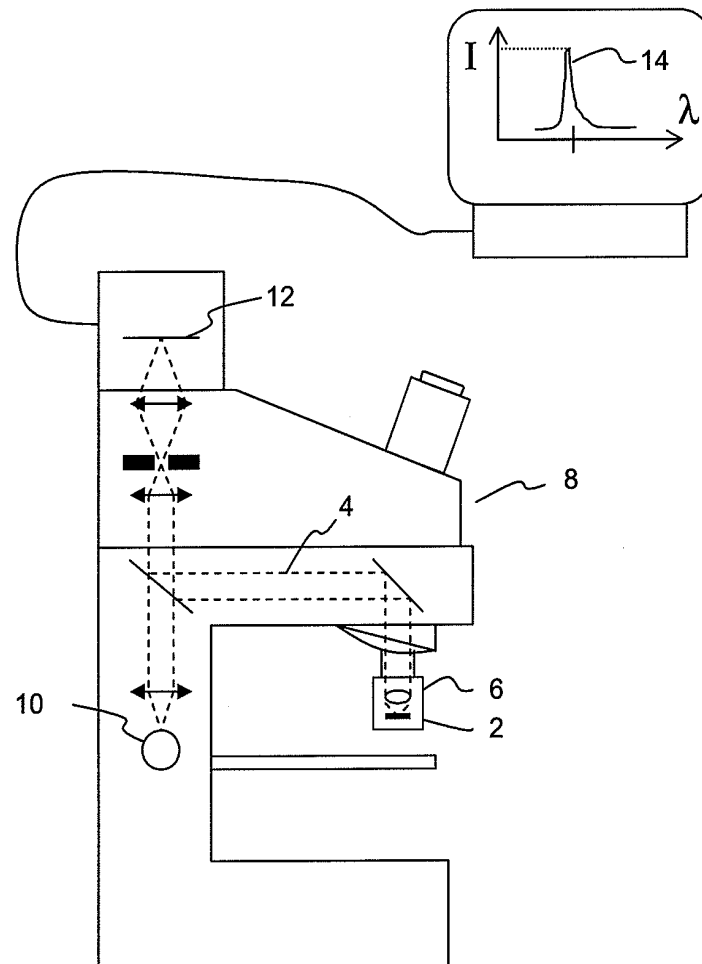


Figure 2

2/3

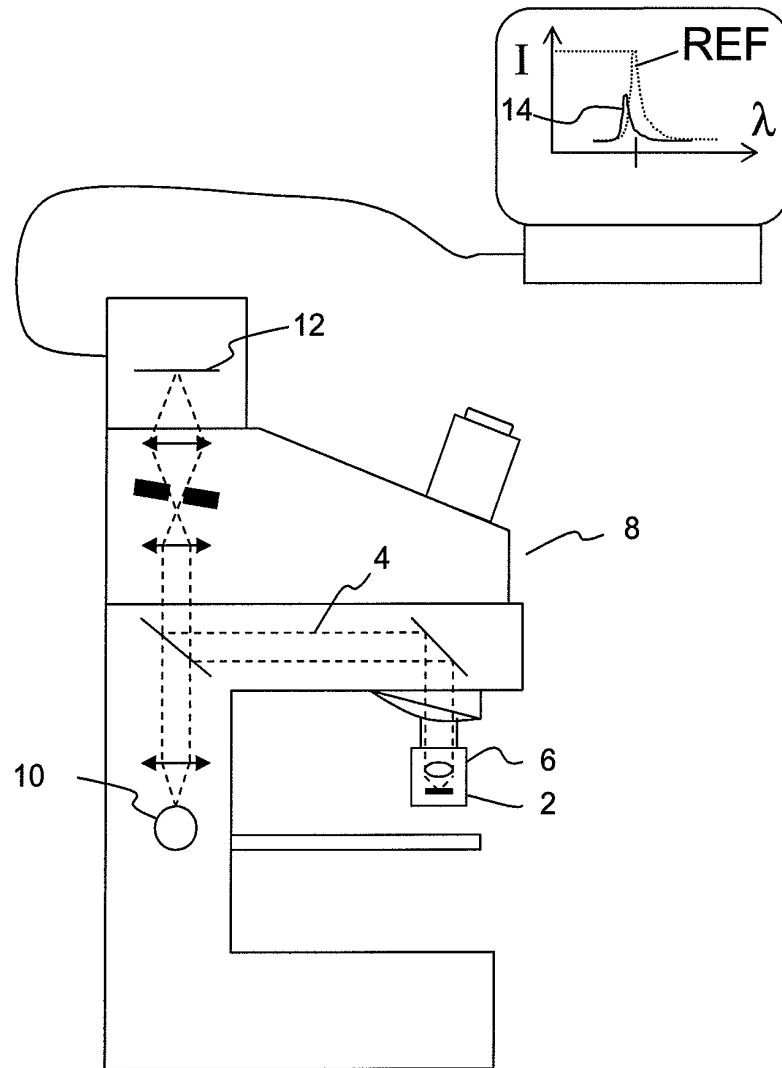


Figure 3

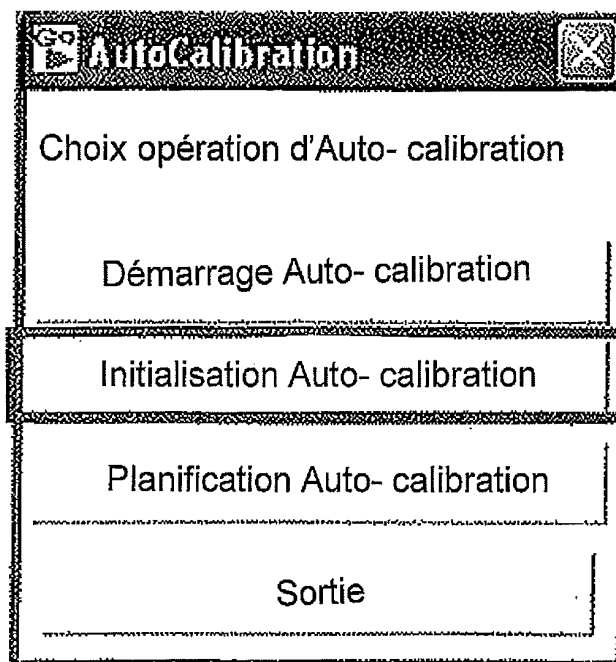


Figure 4

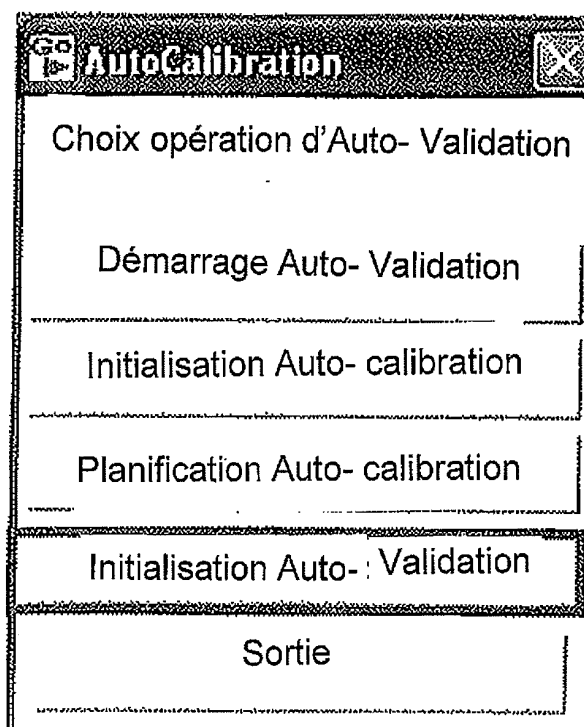


Figure 5



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 710710
FR 0855111

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2004/224315 A1 (VILLA PASCAL [FR] ET AL) 11 novembre 2004 (2004-11-11) * figures 2-4 *	1-11	G01J3/44
A	----- S. FREIMAN,S.HOOKER,K.MIGLER (EDTS.): "Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes, Capter 4 (Raman Spectroscopy)" mars 2008 (2008-03), NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY , XP002515605 * page 47 *	1-11	
A	----- WO 2007/009119 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE [US]) 18 janvier 2007 (2007-01-18) * figures 4,9 *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			G01J G01N G02B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 février 2009		Rödig, Christoph	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0855111 FA 710710

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-02-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004224315 A1	11-11-2004	CA 2408731 A1	22-11-2001
		DE 1285301 T1	14-08-2003
		EP 1285301 A1	26-02-2003
		FR 2808888 A1	16-11-2001
		WO 0188593 A1	22-11-2001
		JP 2004516495 T	03-06-2004

WO 2007009119 A	18-01-2007	EP 1904826 A2	02-04-2008
