

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 350 359 B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: **25.08.93** (51) Int. Cl.⁵: **H01J 9/14**, H01J 31/50,
H01J 9/12

(21) Numéro de dépôt: **89401743.3**

(22) Date de dépôt: **20.06.89**

(54) **Procédé de fabrication d'un tube perfectionné intensificateur d'images radiologiques, tube intensificateur ainsi obtenu.**

(30) Priorité: **08.07.88 FR 8809310**

(43) Date de publication de la demande:
10.01.90 Bulletin 90/02

(45) Mention de la délivrance du brevet:
25.08.93 Bulletin 93/34

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB NL

(56) Documents cités:
EP-A- 0 249 547

(73) Titulaire: **THOMSON-CSF**
51, Esplanade du Général de Gaulle
F-92800 Puteaux(FR)

(72) Inventeur: **Vieux, Gérard**
THOMSON-CSF SCPI Cédex 67
F-92045 Paris la Défense(FR)
Inventeur: **Diaz, Francis**
THOMSON-CSF SCPI Cédex 67
F-92045 Paris la Défense(FR)
Inventeur: **de Groot, Paul**
THOMSON-CSF SCPI Cédex 67
F-92045 Paris la Défense(FR)

(74) Mandataire: **Guérin, Michel et al**
THOMSON-CSF, SCPI, B.P. 329, 50, rue Jean-
Pierre Timbaud
F-92402 Courbevoie Cédex (FR)

EP 0 350 359 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un tube intensificateur d'images radiologiques perfectionné (I.I.R.). Elle concerne également les tubes à vide poussé intensificateurs d'images radiologiques ainsi obtenus.

Les tubes intensificateurs d'images radiologiques ou I.I.R. sont bien connus de l'Art Antérieur. Ils transforment une image radiologique en image visible, par exemple pour assurer l'observation médicale.

Le problème qui se pose et que la présente invention cherche à résoudre, est que l'on observe dans les I.I.R. même en l'absence de rayonnement X, un éclairage parasite gênant de l'écran d'observation. Cet éclairage parasite est dû aux métaux alcalins déposés involontairement sur les électrodes de l'I.I.R. lors de l'élaboration de la photocathode. Le champ électrique intense qui règne dans le tube parvient à arracher des électrons à ces métaux alcalins qui sont très électro-positifs, et donc très facilement ionisables. Ces électrons remontent le champ électrique, viennent percuter l'écran d'observation et créent un éclairage parasite.

On rappellera que la fabrication des photocathodes du type antimoine alcalin se fait dans l'enceinte à vide de l'I.I.R. car les métaux alcalins sont très réactifs et doivent être créés sous vide pour être stables. Ces photocathodes peuvent être réalisées par évaporations successives de leurs éléments constitutifs, dans le tube, à l'aide d'un creuset usuel contenant de l'antimoine, dont on provoque l'évaporation en chauffant le creuset, par effet Joule par exemple. Les métaux alcalins sont évaporés à partir de générateurs situés généralement sur l'électrode la plus proche de l'anode.

L'évaporation des métaux alcalins est le résultat d'une silicothermie ou d'une aluminothermie des chromates des métaux que l'on cherche à évaporer. La silicothermie ou l'aluminothermie sont déclenchées par le chauffage par effet Joule des générateurs alcalins.

Les générateurs alcalins sont beaucoup moins directifs que les générateurs d'antimoine. Cela est dû au fait qu'il est nécessaire pour que la silicothermie ou l'aluminothermie se produisent dans de bonnes conditions d'utiliser des creusets particuliers dans lesquels les chromates sont confinés. Ce type de creuset présente une mauvaise directivité qui a l'avantage d'assurer un dépôt bien uniforme des métaux alcalins sur toute la surface de la photocathode qui est éloignée de ces creusets. Il présente en revanche l'inconvénient de provoquer le dépôt de métaux alcalins sur toutes les pièces du tube I.I.R., et notamment sur les électrodes ce qui entraîne le problème de l'éclairage parasite de l'écran d'observation.

Pour résoudre ce problème, une solution utilisée par la Demanderesse est de recouvrir d'une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , l'électrode la plus proche de l'anode, généralement en aluminium elle-même.

Cette solution permet de supprimer l'éclairage parasite de l'écran d'observation, mais introduit des décharges électriques à travers cette couche d'oxyde, qui est un isolant électrique.

Lorsque l'I.I.R. reçoit un rayonnement X, une partie des électrons issus de la photocathode tombe sur cette électrode. Comme cette électrode est recouverte d'une couche d'oxyde, ces électrons ne s'écoulent pas et il se produit des décharges à travers la couche d'oxyde.

Une autre solution connue au problème évoqué, qui ne présente pas les inconvénients de la solution connue, est décrite dans EP-A-249 547 et consiste en ce qu'avant de l'introduire dans l'intensificateur, on dépose, au moins sur une partie d'une ou des électrodes, une couche d'un matériau conducteur de l'électricité et ayant la propriété d'oxyder les métaux alcalins qui entrent dans la composition de la photocathode. Ce matériau peut être choisi parmi les corps suivants : Te, Se, S, P.

La présente invention entend proposer une variante de cette seconde solution qui préserve les avantages d'une couche de retenue des électrons des métaux alcalins conductrice tout en rendant plus simple son application et sa mise en oeuvre.

A cet effet l'invention a pour premier objet un procédé de fabrication d'un tube perfectionné intensificateur d'images radiologiques, avec notamment une photocathode comportant un antimoine alcalin, plusieurs électrodes et une anode, selon lequel, préalablement à la fabrication de la cathode au moyen d'une vaporisation d'antimoine et des métaux alcalins, on dépose, avant de l'introduire dans le tube, sur au moins une partie de l'électrode la plus proche de l'anode, une couche d'un matériau conducteur ayant la propriété de réagir avec les métaux alcalins susdits. Selon la caractéristique générale de l'invention, on choisit le matériau conducteur parmi les polymères organiques conducteurs électroniques de l'électricité.

Un second objet de l'invention est un tube perfectionné intensificateur d'images radiologiques, avec notamment une photocathode comportant un antimoine alcalin, plusieurs électrodes et une anode dans lequel au moins une partie d'au moins une électrode et des pièces reliées électriquement à une électrode ou à l'anode de l'intensificateur porte une couche de polymère organique conducteur électronique de l'électricité ayant la propriété de réagir chimiquement avec les métaux alcalins qui entrent dans la composition de la photocathode.

D'autres objets, caractéristiques et résultats de l'invention ressortiront de la description suivante, donnée à titre d'exemple non limitatif et illustrée par les figures annexées qui représentent :

- la figure 1, une vue en coupe schématique longitudinale d'un tube intensificateur d'images radiologiques,
- la figure 2 une vue en coupe de l'électrode G_3 la plus proche de la cathode, sans moyens particuliers de retenue des électrons alcalins,
- la figure 3 une vue en coupe schématique semblable à la figure 2 de la solution apportée par l'invention.

Sur les différentes figures, les mêmes repères désignent les mêmes éléments, mais, pour des raisons de clarté, les cotes et proportions des divers éléments ne sont pas respectées.

Un intensificateur d'images radiologiques représenté de façon schématique, vu en coupe longitudinale sur la figure 1, est constitué par un écran d'entrée, un système d'optique électronique et un écran d'observation contenus dans une enceinte à vide 1.

L'écran d'entrée comporte un scintillateur 2 qui convertit les photons X incidents en photons visibles, une photocathode 3 qui convertit les photons visibles en électrons. Entre le scintillateur et la photocathode, est généralement intercalée une sous-couche conductrice de l'électricité dont le rôle est de ré-alimenter la photocathode en charges électriques pendant qu'elle émet ses électrons. Cette sous-couche n'est pas représentée sur la figure 1.

Le scintillateur peut être constitué, par exemple, d'iodure de césium dopé au sodium ou au thallium. La photocathode peut être constituée d'un antimonure alcalin. La sous-couche conductrice peut être constituée, par exemple, d'oxyde d'indium de formule In_2O_3 .

Le système d'optique électronique est constitué généralement de trois électrodes G_1 , G_2 , G_3 et d'une anode A qui porte l'écran d'observation 4.

La photocathode 3 est généralement reliée à la masse du tube. Les électrodes G_1 , G_2 , G_3 et l'anode A sont portées à des potentiels électriques croissant jusqu'à 30 kV par exemple; Il se crée donc dans le tube un champ électrique E, dirigé selon l'axe longitudinal du tube, vers la photocathode. Les électrons issus de la photocathode remontent ce champ et viennent frapper l'écran d'observation 4, constitué d'un matériau cathodoluminescent tel que du sulfure de zinc, par exemple, ce qui permet d'obtenir une image visible.

La figure 2 représente une vue en coupe partielle de la grille G_3 et de l'anode A de l'I.I.R. de la figure 1. On désigne par la référence 7 la couche de métaux alcalins déposés sur la grille G_3 lors de

la fabrication de la cathode et qui, sous l'action du champ électrique E, régnant entre la grille G_3 et l'anode A et dirigé vers la grille G_3 , libère des électrons qui remontent le champ électrique et viennent percuter l'écran d'observation 4.

La figure 3 représente une vue en coupe partielle de l'électrode G_3 et de l'anode A de l'I.I.R. de la figure 1, illustrant la solution apportée par l'invention au problème de l'éclairage parasite précédemment évoqué.

Le problème de l'éclairage parasite est dû à la nature métallique des alcalins parasitaires. La solution proposée par l'invention est de faire réagir chimiquement ces métaux alcalins avec un matériau capable de les transformer en composés ioniques ou covalents. Ainsi les métaux alcalins sont fixés et ne libèrent plus d'électrons créant l'éclairage parasite que l'on cherche à supprimer. Le dépôt utilisé doit être de plus conducteur de l'électricité de façon à éviter les phénomènes de décharge rencontrés dans l'Art Antérieur lorsqu'une couche d'oxyde recouvre l'électrode G_3 .

Ainsi, avant de l'introduire dans l'enceinte à vide de l'I.I.R., on dépose sur la grille G_3 sur laquelle sont généralement fixés les générateurs d'antimoine, une couche d'un matériau conducteur de l'électricité ayant la propriété de réagir avec les métaux alcalins.

Selon la présente invention, on se propose de recouvrir l'une ou l'ensemble des électrodes G_1 , G_2 , et G_3 ainsi que toute pièce interne du tube susceptible de recevoir des métaux alcalins par un polymère organique conducteur de l'électricité. Ce polymère organique conducteur pourra recouvrir tout ou partie seulement de l'électrode ou de la pièce concernée.

Le polymère organique conducteur pourra - à titre d'exemples non exhaustifs - être du polypyrrole, du polythiophène, de la polyaniline, le polyvinylferrocène (PVF), polythiazil, polyacéthylène, polyparaphénylène, ou tout autre polymère organique conducteur électronique.

Sur la figure 3 on montre que l'électrode G_3 est recouverte d'une couche 8 de polymère avant d'être introduite dans l'I.I.R. On peut recouvrir la totalité de l'électrode G_3 de polymère comme c'est le cas sur la figure 3, ou uniquement les zones de l'électrode G_3 qui sont les plus susceptibles de provoquer le phénomène d'éclairage parasite. Ces zones peuvent être déterminées expérimentalement. Elles peuvent aussi être déterminées par le calcul en utilisant des programmes d'ordinateurs. Les zones qui sont les plus susceptibles de provoquer le phénomène d'éclairage parasite sont généralement des zones très courbées dont le rayon de courbure est faible et dont le champ électrique est fort. Ces zones sont situées à proximité des générateurs d'alcalins et de l'écran d'observation. Sur la

figure 3, on voit qu'on a recouvert de la couche 8 la périphérie de l'orifice de l'électrode G₃ qui permet le passage des électrons.

L'arrivée d'alcalins parasites lors de la fabrication de la photocathode provoque la réaction suivante à la surface de la couche 8 de polymère dans le cas où du césium est évaporé :



On ne retrouve donc pas sur la couche 8 de métaux alcalins mais des composés comportant ces alcalins.

Les méthodes d'obtention de ces polymères sont de deux types : dépôts chimiques et dépôts électrochimiques.

Ces polymères existent en fait sous deux formes : forme oxydée et forme réduite. La forme oxydée est conductrice, la forme réduite est isolante.

Dans le cas du dépôt chimique de polymère, il s'agit de mélanger le monomère de base - par exemple le pyrrole, noté PY - avec un agent chimique qui soit à la fois un agent de polymérisation et un agent oxydant. Les agents chimiques les plus employés répondant à ces contraintes sont les suivants:

Perchlorate ferrique



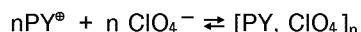
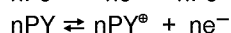
Chlorure ferrique



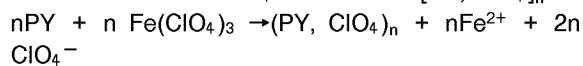
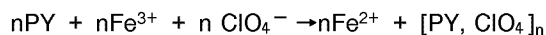
Iode



Dans le cas du FeCl₃, l'ion ferrique est l'ion oxydant, l'ion ClO₄⁻ sert à respecter l'électroneutralité du polymère:



Soit la réaction globale:



Il se forme ainsi du polypyrrole sur l'électrode G₃ par exemple, présente dans le bain de réaction.

La deuxième méthode d'obtention est l'oxydation électrochimique dans laquelle l'oxydation et la polymérisation sont réalisées sur l'électrode reliée à la borne positive du générateur électrique, le bain étant composé du monomère de base - par exemple le pyrrole - dilué dans un solvant organique ou aqueux.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un tube (1) perfectionné intensificateur d'images radiologiques, avec notamment une photocathode (3) comportant un antimonure alcalin, plusieurs électrodes (G₁, G₂, G₃) et une anode (4) selon lequel, préalablement à la fabrication de la photocathode (3) au moyen d'une vaporisation d'antimoine et de métaux alcalins, on dépose avant de l'introduire dans le tube, sur au moins une partie de l'électrode (G₃) la plus proche de l'anode, une couche d'un matériau (8) conducteur électronique de l'électricité ayant la propriété de réagir avec les métaux alcalins (7) susdits, caractérisé en ce qu'on choisit le matériau conducteur parmi les polymères organiques.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le polymère est choisi parmi l'un des suivants : polypyrrole, polythiophène, polyaniline, polyacéthylène, polyvinylferrocène, polythiazil, polyparaphénylène.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le dépôt est réalisé en plaçant l'électrode ou la partie d'électrode à recouvrir dans un bain de réaction comportant un mélange du monomère de base avec un agent chimique oxydant et polymérisant.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'agent chimique oxydant est choisi comme étant du perchlorate de fer, du chlorure de fer ou de l'iode.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par une oxydation électrochimique de l'électrode ou la partie d'électrode à recouvrir, cette dernière constituant l'anode du réacteur électrolytique dans lequel l'électrolyte est une solution aqueuse ou organique du monomère de base.
6. Tube perfectionné intensificateur d'images radiologiques, avec notamment une photocathode (3) comportant un antimonure alcalin, plusieurs électrodes (G₁, G₂, G₃) et une anode (4) dans lequel au moins une partie d'au moins une électrode et des pièces reliées électriquement à une électrode ou à l'anode de l'intensificateur porte une couche (8) d'un matériau conducteur électronique de l'électricité, ayant la propriété de réagir chimiquement avec les métaux alcalins (7) qui entrent dans la compo-

sition de la photocathode caractérisé en ce que le matériau conducteur est un polymère organique.

7. Tube perfectionné selon la revendication 6 caractérisé en ce que ce polymère organique est choisi parmi les polymères suivants : polypyrrole, polythiophène, polyaniline, polyacéthylène, polyvinylferrocène, polythiazil, polyparaphénylène.

Claims

1. Method for manufacturing an improved radiological image intensifier tube (1), with in particular a photocathode (3) comprising an alkaline antimonide, several electrodes (G_1 , G_2 , G_3) and an anode (4), according to which, prior to the manufacture of the photocathode (3) by means of vapour deposition of antimony and of alkali metals, there is deposited before introducing it into the tube, over at least a part of the electrode (G_3) nearest the anode, a layer of a material (8) which is an electronic electrical conductor and has the property of reacting with the aforementioned alkali metals (7), characterized in that the conducting material is chosen from the organic polymers.
2. Method according to Claim 1, characterised in that the polymer is chosen from one of the following: polypyrrole, polythiophene, polyaniline, polyacetylene, polyvinylferrocene, polythiazil, polyparaphenylene.
3. Method according to either of Claims 1 or 2, characterized in that the deposition is carried out by placing the electrode or the part of the electrode to be covered in a reaction bath comprising a mixture of base monomer with an oxidising and polymerising chemical agent.
4. Method according to Claim 3, characterised in that the oxidising chemical agent is chosen to be iron perchlorate, iron chloride or iodine.
5. Method according to either of Claims 1 or 2, characterised in that the deposition is carried out by an electrochemical oxidation of the electrode or the part of the electrode to be covered, the latter constituting the anode of the electrolytic reactor in which the electrolyte is an aqueous or organic solution of the base monomer.
6. Improved radiological image intensifier tube, with in particular a photocathode (3) comprising an alkaline antimonide, several electrodes

(G_1 , G_2 , G_3) and an anode (4), in which at least a part of at least one electrode and of the pieces electrically connected to an electrode or to the anode of the intensifier carries a layer (8) of a material which is an electronic electrical conductor and has the property of chemically reacting with the alkali metals (7) which enter into the composition of the photocathode, characterised in that the conducting material is an organic polymer.

7. Improved tube according to Claim 6, characterised in that the organic polymer is chosen from the following polymers: polypyrrole, polythiophene, polyaniline, polyacetylene, polyvinylferrocene, polythiazil, polyparaphenylene.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer verbesserten Röntgenbildverstärkerröhre (1) mit insbesondere einer Photokathode (3), die ein Alkaliantimonid enthält, mehreren Elektroden (G_1 , G_2 , G_3) und einer Anode (4), bei welchem vor der Herstellung der Photokathode (3) durch Verdampfen von Antimon und von Alkalimetallen vor dem Einführen in die Röhre auf wenigstens einem Teil der Elektrode (G_3), die der Anode am nächsten liegt, eine Schicht aus einem elektronischen Stromleitermaterial (8) aufgebracht wird, das die Eigenschaft hat, mit den vorgenannten Alkalimetallen (7) zu reagieren, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitermaterial unter den organischen Polymeren ausgewählt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer unter einem der folgenden ausgewählt wird: Polypyrrol, Polythiophen, Polyanilin, Polyacethylen, Polyvinylferrocen, Polythiazil, Polyparaphenylen.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen dadurch verwirklicht wird, daß die Elektrode oder der zu überziehende Teil der Elektrode in einem Reaktionsbad angebracht wird, das eine Mischung des Basismonomers mit einem chemischen Oxidations- und Polymerisationsmittel enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das chemische Oxidationsmittel als Eisenperchlorat, Eisenchlorid oder Jod gewählt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen

durch eine elektrochemische Oxidation der Elektrode oder des zu überziehenden Teils der Elektrode verwirklicht wird, wobei letztere die Anode des elektrolytischen Reaktors bildet, in dem der Elektrolyt eine wäßrige oder organische Lösung des Basismonomers ist. 5

6. Verbesserte Röntgenbildverstärkerröhre mit insbesondere einer Photokathode (3), die ein Alkaliantimonid enthält, mehreren Elektroden (G_1 , G_2 , G_3) und einer Anode (4), in welcher wenigstens ein Teil einer Elektrode und elektrisch mit einer Elektrode oder der Anode der Verstärkerröhre verbundene Teile eine Schicht (8) aus einem elektronischen Stromleitermaterial tragen, das die Eigenschaft hat, chemisch mit den Alkalimetallen (7) zu reagieren, die in die Verbindung der Photokathode eintreten, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitermaterial ein organisches Polymer ist. 10 15 20
7. Verbesserte Röhre nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß dieses organische Polymer unter den folgenden Polymeren gewählt ist: Polypyrrol, Polythiophen, Polyanilin, Polyacetylen, Polyvinylferrocen, Polythiazil, Polyparaphenylene. 25

30

35

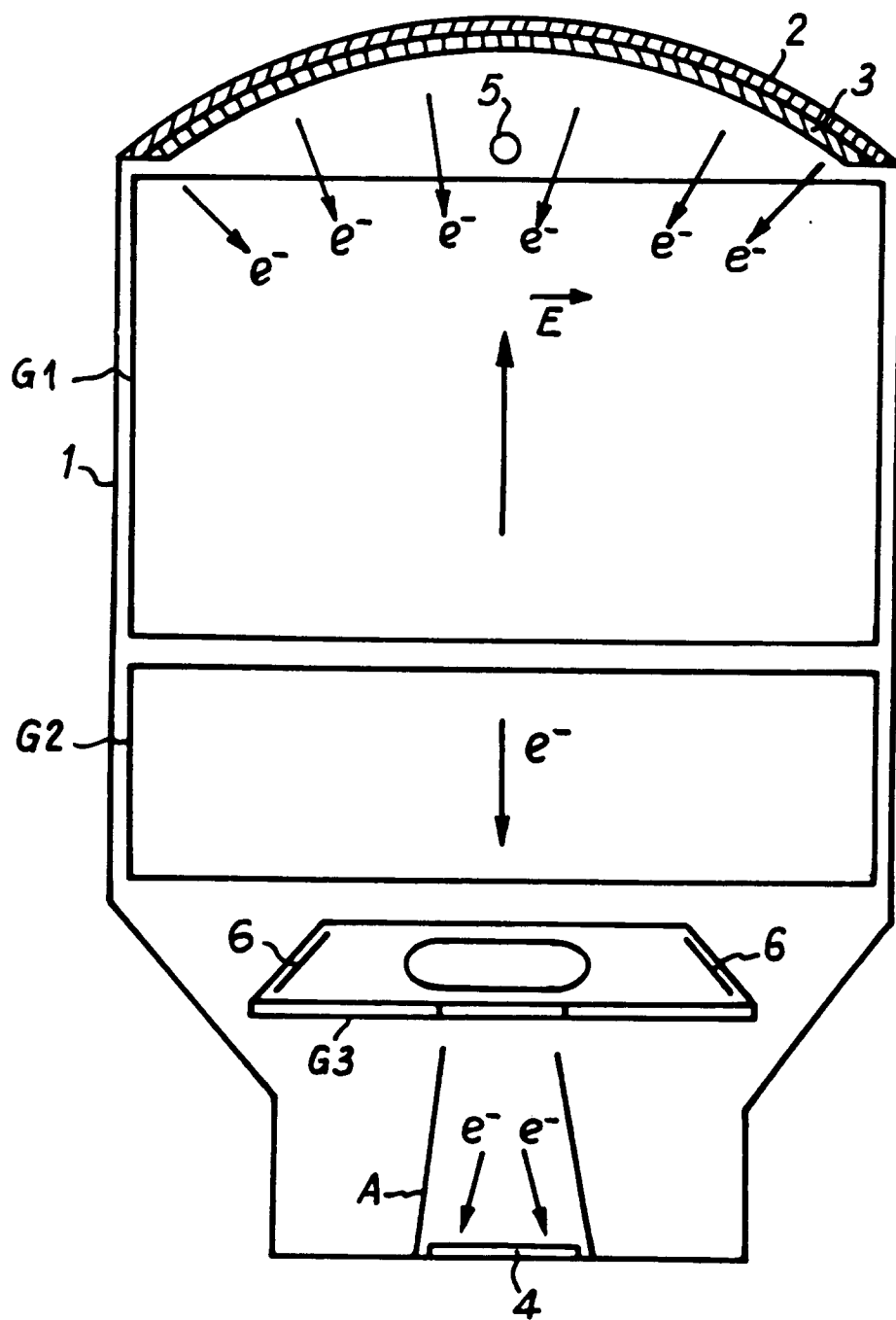
40

45

50

55

Fig. 1



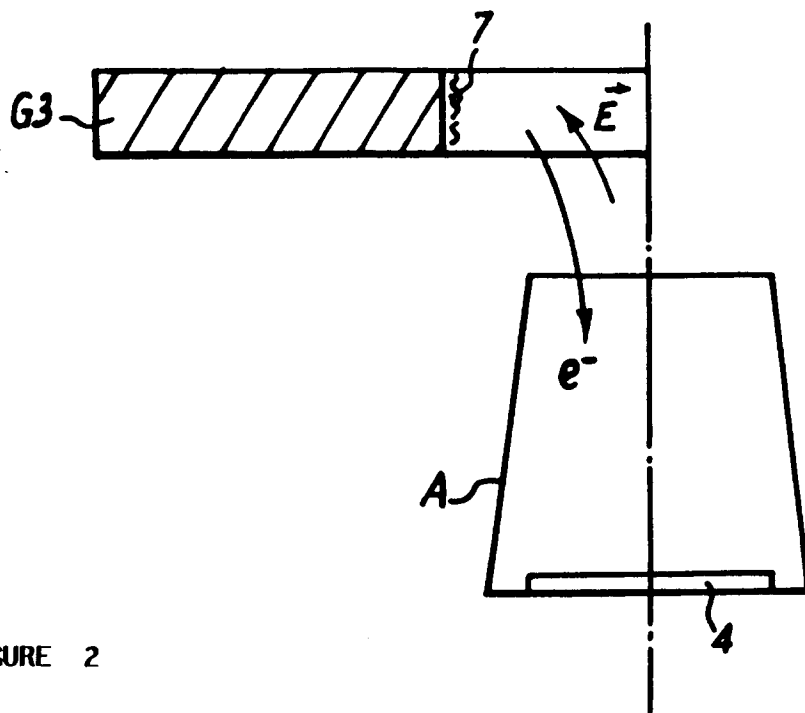


FIGURE 2

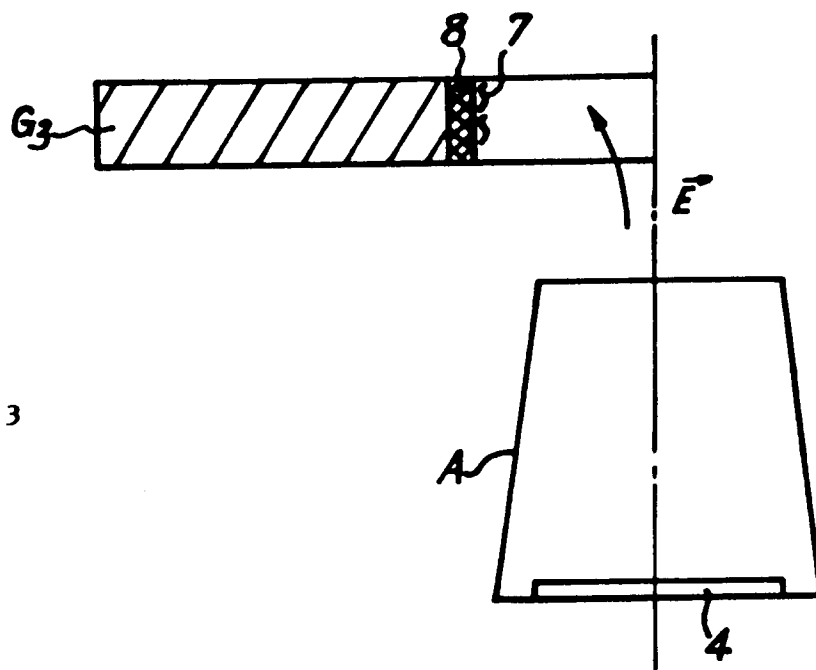


FIGURE 3