

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

**(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle**
Bureau international

**(43) Date de la publication internationale
16 novembre 2017 (16.11.2017)**



(10) Numéro de publication internationale

WO 2017/194871 A1

(51) Classification internationale des brevets :

<i>C23C 14/06</i> (2006.01)	<i>C03C 17/00</i> (2006.01)
<i>C23C 14/24</i> (2006.01)	<i>G02B 1/111</i> (2015.01)
<i>C23C 14/22</i> (2006.01)	<i>G02B 1/115</i> (2015.01)

(71) **Déposants : CORPORATION DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL [CA/CA] ; 2500 Chemin Polytechnique, MONTREAL, Québec H3T 1J4 (CA). ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GÉNÉRALE D'OPTIQUE) [FR/FR] ; 147 rue de Paris, 94220 CHARENTON-LE-PONT (FR).**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2017/051103

(22) Date de dépôt international : 09 mai 2017 (09.05.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

(72) **Inventeurs** : **Trottier-Lapointe, William** ; C/ CORPORATION DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL 2500 Chemin de Polytechnique, MONTREAL, Québec H3T 1J4 (CA). **Zabeida, Oleg** ; C/ CORPORATION DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL 2500 Chemin de Polytechnique, MONTREAL, Québec H3T 1J4 (CA). **Martinu, Ludvik** ; C/ CORPORATION DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE DE MONTREAL 2500 Chemin de Polytechnique, MONTREAL, Québec H3T 1J4 (CA). **Schmitt, Thomas** ;

(54) Title: ITEM COMPRISING AN ORGANIC-INORGANIC LAYER WITH LOW REFRACTIVE INDEX OBTAINED BY OBLIQUE ANGLE DEPOSITION

(54) Titre : ARTICLE COMPORTANT UNE COUCHE DE NATURE ORGANIQUE-INORGANIQUE DE BAS INDICE DE RÉFRACTION OBTENUE PAR DÉPÔT À ANGLE OBLIQUE

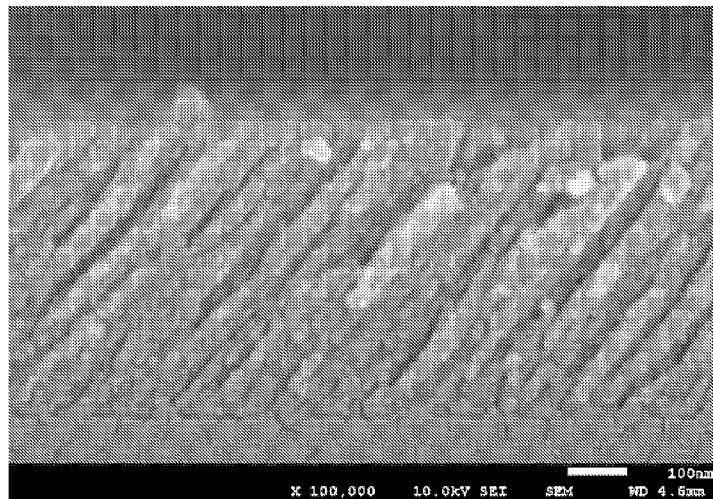


Figure 1

(57) Abstract: The invention relates to an item comprising a substrate having at least one first main surface coated with an organic-inorganic layer of a material obtained by vacuum deposition of at least one metal oxide B, preferably having a refraction index no higher than 1.53, and at least one organic compound, said layer having a refractive index no higher than 1.45, and said metal oxide having been deposited by oblique angle deposition.

(57) Abrégé : L'invention concerne un article comprenant un substrat ayant au moins une surface principale revêtue d'une couche de nature organique-inorganique d'un matériau obtenu par dépôt sous vide d'au moins un oxyde métallique B ayant de préférence un indice



C/O CORPORATION DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE
DE MONTREAL, 2500 Chemin de Polytechnique, MON-
TREAL, Québec H3T 1J4 (CA). **SCHERER, Karin**
; ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENE-
RALE D'OPTIQUE), 147 Rue de Paris, 94220 CHAREN-
TON LE PONT (FR).

(74) **Mandataire** : CHAUVIN, Vincent et al. ; Cabinet Harle et Phelip, 32 rue de l'Arcade, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

ARTICLE COMPORTANT UNE COUCHE DE NATURE ORGANIQUE-INORGANIQUE DE BAS INDICE DE REFRACTION OBTENUE PAR DEPOT A ANGLE OBLIQUE

La présente invention concerne d'une manière générale un article, de préférence un article d'optique, notamment une lentille ophtalmique, possédant une couche de nature organique-inorganique, alliant propriétés mécaniques élevées et indice de réfraction très bas, 5 ainsi qu'un procédé de préparation d'un tel article.

Il est connu de revêtir des articles d'optique tels que des lentilles ophtalmiques ou des écrans, qu'ils soient minéraux ou organiques, de revêtements interférentiels, qui sont généralement formés d'un empilement multicouche de matériaux minéraux diélectriques tels que SiO , SiO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgF_2 ou Ta_2O_5 . Un revêtement antireflet permet 10 d'empêcher la formation de reflets parasites gênants pour le porteur et ses interlocuteurs, dans le cas d'un verre ophtalmique. Un revêtement réfléchissant réalise l'effet inverse, c'est-à-dire qu'il augmente la réflexion des rayons lumineux. Un tel type de revêtement est utilisé par exemple, pour obtenir un effet miroir dans des lentilles solaires.

Un des problèmes rencontrés pour tous les types de revêtements interférentiels 15 minéraux est leur fragilité due principalement à leur nature minérale. Ces revêtements peuvent difficilement être soumis à une déformation ou une dilatation importante, car la contrainte subie se traduit souvent par un craquement qui se propage sur l'ensemble de la surface du revêtement interférentiel, le rendant généralement inutilisable. Ainsi, les revêtements interférentiels entièrement de nature inorganique ont tendance à craquer, y compris pour de 20 faibles taux de déformation. Lors du taillage et du montage d'un verre chez l'opticien, le verre subit des déformations mécaniques qui peuvent provoquer des fissures dans les revêtements interférentiels réfléchissants ou antireflet minéraux, en particulier lorsque l'opération n'est pas conduite avec soin. Selon le nombre et la taille des fissures, celles-ci peuvent gêner la vue pour 25 le porteur et empêcher la commercialisation du verre. De plus, pendant le port de verres organiques traités, des rayures peuvent apparaître. Dans les revêtements interférentiels minéraux, certaines rayures entraînent des fissurations, rendant les rayures plus visibles à cause d'une diffusion de lumière.

La demande WO 2013/098531, au nom du demandeur, décrit un article ayant des performances thermomécaniques améliorées, comprenant un substrat ayant au moins une 30 surface principale revêtue d'un revêtement interférentiel multicouche, ledit revêtement comprenant une couche non formée à partir de composés précurseurs inorganiques ayant un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,55, qui peut constituer la couche externe du revêtement interférentiel, et qui a été obtenue par dépôt, sous faisceau d'ions, d'espèces activées issues d'au moins un composé précurseur sous forme gazeuse de nature silico-organique tel que l'octaméthylcyclotérasiloxane (OMCTS).

La demande WO 2014/199103, au nom du demandeur, décrit un revêtement interférentiel multicouche obtenu selon une technologie similaire, à partir d'un précurseur silico-organique tel que le 2,4,6,8-tétraméthylcyclotérasiloxane (TMCTS).

L'utilisation de matériaux de très bas indice de réfraction ($n \leq 1,43$) dans des revêtements antireflet est avantageuse, car un tel indice de réfraction permet d'obtenir de meilleures performances antireflet (coefficients de réflexion plus bas) sans augmenter le nombre de couches du revêtement. Néanmoins, pour profiter du bas indice de réfraction, il est 5 préférable d'utiliser le matériau en question en tant que couche externe en contact avec l'air, ou avec une couche superficielle d'un autre matériau de très faible épaisseur ($< 10-15$ nm). Les matériaux de bas indice de réfraction existant, tels que MgF_2 , ne permettent pas d'obtenir une bonne résistance mécanique, ce qui rend leur utilisation dans des applications optiques rédhibitoire. Le matériau MgF_2 est par ailleurs très sensible à l'eau. L'emploi de matériaux creux 10 ou poreux est une autre solution permettant d'assurer un bas indice de réfraction, mais ceux-ci sont généralement très sensibles à l'humidité.

Un objectif de l'invention est de proposer un moyen efficace pour réduire de façon satisfaisante la fragilité inhérente des revêtements interférentiels minéraux. L'invention vise un revêtement, notamment un revêtement interférentiel, et en particulier antireflet, ayant des 15 propriétés mécaniques améliorées, tout en conservant un faible indice de réfraction, avec de préférence de bonnes propriétés d'adhérence. Un autre objectif de l'invention est de disposer d'un procédé de fabrication d'un revêtement interférentiel simple, facile à mettre en œuvre et reproductible.

Parmi les nombreuses variables qui influencent la croissance d'un film en termes de 20 densité, structure cristalline et morphologie, l'angle d'incidence θ entre la direction du flux de particules à déposer et la normale à la surface du substrat joue un rôle fondamental. Généralement, le flux de particules contribuant à la croissance d'une couche ou revêtement atteint la surface du substrat parallèlement à la normale à la surface de ce substrat. Le concept 25 de dépôt à angle oblique ("glancing angle deposition", ou GLAD), décrit par exemple dans les brevets US 5,866,204 et 6,206,065, consiste à modifier la direction du flux de particules de sorte qu'il vienne atteindre la surface du substrat non pas perpendiculairement à cette surface, mais sous un angle θ oblique, généralement élevé.

Dans la présente demande, on considère qu'un dépôt est réalisé à angle oblique dès 30 lors que l'angle θ entre la direction du flux de particules à déposer et la normale à la surface du substrat est supérieur ou égal à 30° . Cet angle est de préférence supérieur ou égal à 60° , de préférence encore supérieur ou égal à 80° . Ainsi, le dépôt à angle oblique permet d'obtenir des 35 films moins denses, moins compacts que lors d'un dépôt à incidence normale ($\theta = 0^\circ$), ayant une structure inclinée et orientée dans la direction du flux de particules, comme par exemple une structure colonnaire ou en aiguilles. Le problème de ces matériaux est leur grande fragilité, ceux-ci pouvant parfois être endommagés au contact ou par un simple flux d'air.

La demande WO 2007/062527 décrit un film organique colonnaire, déposé en phase vapeur sur un substrat, ledit film ayant des colonnes distinctes s'étendant vers l'extérieur du substrat et contenant une microstructure produisant des effets optiques dans des longueurs d'onde du domaine visible. Le film, organique, est formé à partir d'un flux de vapeurs arrivant

sur le substrat selon un angle supérieur à 70° par rapport à une direction perpendiculaire au substrat.

L'article de J. G. Van Dijken, M. D. Fleischauer, M. J. Brett, *Organic Electronics* 2011, 12, 2111-2119 décrit la fabrication de films nanostructurés de phthalocyanine de zinc 5 comprenant un réseau de nanotiges inclinées de 40 nm de diamètre formées par dépôt à angle oblique, en vue de la préparation de dispositifs photovoltaïques organiques.

L'article de J. Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Lui, J. A. Smart, *Nature Photonics* 2007, 1, 176–179 révèle que des couches à base de silice 10 avec des indices de réfraction aussi faibles que 1,05 peuvent être obtenues par dépôt à angle oblique. Cependant, la grande porosité et la fragilité de ces couches limite considérablement leur application dans le domaine de l'optique.

L'article de J. R. Sanchez-Valencia, R. Longtin, M. D. Rossell, P. Gröning, *Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 8686–8693 divulgue une couche à microstructure colonnaire obtenue par co-dépôt d'un composé organique sous angle oblique, le tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III) 15 et d'un composé inorganique en conditions non obliques, l'oxyde de zinc ZnO. Le composé organique est un composé sacrificiel, éliminé dans un second temps pour donner accès à un film de ZnO très poreux avec des propriétés antireflet et un très bas indice de réfraction. L'article enseigne que l'oxyde de zinc ne peut pas être directement déposé sous angle oblique pour former une structure ordonnée, ce qui oblige à utiliser un composé organique sacrificiel qui 20 peut lui être déposé sous angle oblique. Les applications visées sont la photonique ou la préparation de capteurs.

Les inventeurs ont mis au point un matériau transparent de couche de (très) bas indice de réfraction, pouvant descendre jusque 1,18, utilisable dans des filtres interférentiels, résistant à l'absorption d'eau, permettant de remplir les objectifs fixés. Ce matériau peut être utilisé dans 25 les revêtements interférentiels pour remplacer des matériaux de très bas indice de réfraction traditionnels tels que la silice creuse ou poreuse, ou le MgF₂.

Selon l'invention, la couche de matériau de bas indice de réfraction est formée par dépôt d'espèces sous forme gazeuse, obtenues à partir d'un matériau précurseur de nature organique et d'un matériau précurseur de nature inorganique déposé sous angle oblique. Elle possède 30 des propriétés mécaniques améliorées tout en présentant un faible indice de réfraction et une transparence élevée.

Les buts fixés sont donc atteints selon l'invention par un article comprenant un substrat ayant au moins une surface principale revêtue d'une couche A de nature organique-inorganique 35 d'un matériau obtenu par dépôt sous vide d'au moins un oxyde métallique B et d'au moins un composé A1 organique, ladite couche A présentant un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,45, et ledit oxyde métallique ayant été déposé par dépôt à angle oblique.

Au sens de l'invention, une couche de nature organique-inorganique est une couche obtenue à partir d'au moins deux précurseurs, l'un de nature organique, tel qu'un composé 40 purement organique ou un composé organosilicié, l'autre de nature inorganique, tel qu'un oxyde métallique.

La couche organique-inorganique selon l'invention (couche hybride) combine des propriétés optiques et de tenue mécaniques remarquables, liées à la fois à leur nanostructure et à leur composition chimique (caractère organique-inorganique), ce qui est très surprenant, dans la mesure où les matériaux de faible indice de réfraction sont généralement très fragiles, de 5 même que ceux ayant subi un dépôt sous angle oblique. Le revêtement interférentiel selon l'invention comprenant une telle couche organique-inorganique possède une meilleure élasticité, c'est à dire qu'il peut être davantage déformé sans subir de dommages qu'un revêtement interférentiel minéral classique.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel article, comprenant 10 au moins les étapes suivantes :

- fournir un article comprenant un substrat ayant au moins une surface principale,
- déposer sur ladite surface principale du substrat une couche A de nature organique-inorganique, par dépôt sous vide d'au moins un oxyde métallique B et d'au moins un composé A1 organique, ledit oxyde métallique étant déposé par dépôt à angle oblique,
- 15 - récupérer un article comprenant un substrat ayant une surface principale revêtue d'une couche A d'un matériau ayant un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,45.

L'invention sera décrite plus en détail en référence au dessin annexé, dans lequel la figure 1 représente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) d'une coupe transversale de couche A selon l'invention.

20 Dans la présente demande, lorsqu'un article comprend un ou plusieurs revêtements à sa surface, l'expression "déposer une couche ou un revêtement sur l'article" signifie qu'une couche ou un revêtement est déposé sur la surface à découvert (exposée) du revêtement externe de l'article, c'est-à-dire son revêtement le plus éloigné du substrat.

Un revêtement qui est "sur" un substrat ou qui a été déposé "sur" un substrat est défini 25 comme un revêtement qui (i) est positionné au-dessus du substrat, (ii) n'est pas nécessairement en contact avec le substrat (bien que préférentiellement, il le soit), c'est-à-dire qu'un ou plusieurs revêtements intermédiaires peuvent être disposés entre le substrat et le revêtement en question, et (iii) ne recouvre pas nécessairement le substrat complètement (bien que préférentiellement, il le recouvre). Lorsque "une couche 1 est localisée sous une couche 2", 30 on comprendra que la couche 2 est plus éloignée du substrat que la couche 1.

L'article préparé selon l'invention comprend un substrat, de préférence transparent, ayant des faces principales avant et arrière, l'une au moins desdites faces principales comportant au moins une couche organique-inorganique A, pouvant être intégrée dans un revêtement interférentiel, de préférence les deux faces principales.

35 Par face arrière (généralement concave) du substrat, on entend la face qui, lors de l'utilisation de l'article, est la plus proche de l'œil du porteur. Inversement, par face avant (généralement convexe) du substrat, on entend la face qui, lors de l'utilisation de l'article, est la plus éloignée de l'œil du porteur.

40 Bien que l'article selon l'invention puisse être un article quelconque, tel qu'un écran, un vitrage, une cellule solaire, des lunettes de protection utilisables notamment en environnement

de travail, un miroir, ou un article utilisé en électronique, il constitue de préférence un article d'optique, mieux une lentille optique, notamment une lentille pour instruments optiques (microscopie, cameras,), et encore mieux une lentille ophtalmique, correctrice ou non, pour lunettes, ou une ébauche de lentille optique ou ophtalmique telle qu'une lentille optique semi-finie, en particulier un verre de lunettes. La lentille peut être une lentille polarisée, colorée, une lentille photochrome ou électrochrome.

La couche A selon l'invention peut être formée sur au moins l'une des faces principales d'un substrat nu, c'est-à-dire non revêtu, ou sur au moins l'une des faces principales d'un substrat déjà revêtu d'un ou plusieurs revêtements fonctionnels.

Le substrat de l'article selon l'invention est de préférence un verre organique, par exemple en matière plastique thermoplastique ou thermodurcissable. Ce substrat peut être choisi parmi les substrats cités dans la demande WO 2008/062142, par exemple un substrat obtenu par (co)polymérisation du bis allyl carbonate du diéthylène glycol, un substrat en poly(thio)uréthane ou un substrat en polycarbonate de bis(phénol A) (thermoplastique), noté PC, un substrat obtenu à partir d'épisulfures, ou un substrat en PMMA (polyméthacrylate de méthyle).

Avant le dépôt de la couche A sur le substrat éventuellement revêtu, par exemple d'un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures, il est courant de soumettre la surface dudit substrat, éventuellement revêtue, à un traitement d'activation physique ou chimique, destiné à augmenter l'adhésion de la couche A. Ce prétraitement est généralement conduit sous vide. Il peut s'agir d'un bombardement avec des espèces énergétiques et/ou réactives, par exemple un faisceau d'ions ("Ion Pre-Cleaning" ou "IPC") ou un faisceau d'électrons, d'un traitement par décharge corona, par effluvage, d'un traitement UV, ou d'un traitement par plasma sous vide, généralement un plasma d'oxygène ou d'argon. Il peut également s'agir d'un traitement de surface acide ou basique et/ou par solvants (eau ou solvant organique). Plusieurs de ces traitements peuvent être combinés. Grâce à ces traitements de nettoyage, la propreté et la réactivité de la surface du substrat sont optimisées.

Par espèces énergétiques (et/ou réactives), on entend notamment des espèces ioniques ayant une énergie allant de préférence de 1 à 300 eV, préférentiellement de 1 à 150 eV, mieux de 10 à 150 eV, et mieux encore de 40 à 150 eV. Les espèces énergétiques peuvent être des espèces chimiques telles que des ions, des radicaux, ou des espèces telles que des photons ou des électrons.

Le prétraitement préféré de la surface du substrat est un traitement par bombardement ionique, effectué au moyen d'un canon à ions, les ions étant des particules constituées d'atomes de gaz dont on a extrait un ou plusieurs électron(s). On utilise de préférence en tant que gaz ionisé l'argon (ions Ar^+), mais également l'oxygène, ou leurs mélanges, sous une tension d'accélération allant généralement de 50 à 200 V, une densité de courant généralement comprise entre 10 et 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur la surface activée, et généralement sous une pression résiduelle dans l'enceinte à vide pouvant varier de 8.10^{-5} mbar à 2.10^{-4} mbar.

Selon l'invention, la couche A organique-inorganique constitue une couche de bas indice de réfraction, du fait de son indice de réfraction inférieur ou égal à 1,45, de préférence inférieur ou égal à 1,44, mieux inférieur ou égal à l'une des valeurs suivantes : 1,43 ; 1,42 ; 1,41 ; 1,40, 1,39, 1,38, 1,37, 1,36 mieux inférieur ou égal à 1,35 et encore mieux inférieur ou égal à 1,30, 1,25 ou 1,20. Son indice de réfraction est de préférence supérieur ou égal à 1,15. Dans la présente demande, une couche est dite couche de bas indice de réfraction lorsque son indice de réfraction est inférieur ou égal à 1,55, de préférence inférieur ou égal à 1,50, mieux inférieur ou égal à 1,45. Une couche est dite couche de haut indice de réfraction lorsque son indice de réfraction est supérieur à 1,55, de préférence supérieur ou égal à 1,6, mieux supérieur ou égal à 1,8 et encore mieux supérieur ou égal à 2,0. Sauf indication contraire, les indices de réfraction auxquels il est fait référence dans la présente invention sont exprimés à 25°C pour une longueur d'onde de 550 nm.

L'article selon l'invention comporte au moins une couche A, qui constitue de préférence une couche de bas indice de réfraction d'un revêtement interférentiel, préférentiellement un revêtement antireflet. Ce revêtement interférentiel peut être un revêtement monocouche ou multicouche. Dans un mode de réalisation, l'article selon l'invention comprend un revêtement interférentiel multicouche dont la couche externe, c'est-à-dire la couche du revêtement (interférentiel) la plus éloignée du substrat dans l'ordre d'empilement, est une couche A selon l'invention, qui est préférentiellement directement déposée sur une couche de haut indice de réfraction.

Dans un autre mode de réalisation, la couche A selon l'invention est la couche directement en contact avec la couche externe du revêtement interférentiel, cette couche externe du revêtement interférentiel étant de préférence une couche ayant un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,55 et une épaisseur de préférence inférieure ou égale à 30 nm, mieux inférieure ou égale à 10 ou 15 nm. Dans ce second cas, la couche A constitue l'avant dernière couche du revêtement interférentiel dans l'ordre d'empilement.

Le revêtement interférentiel peut renfermer une ou plusieurs couches A selon l'invention, identiques ou différentes.

Dans un premier mode de réalisation, toutes les couches de bas indice de réfraction du revêtement interférentiel sont des couches A selon l'invention, identiques ou différentes.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, toutes les couches de bas indice de réfraction du revêtement interférentiel selon l'invention sont de nature inorganique à l'exception d'une couche A (c'est à dire que les autres couches de bas indice de réfraction du revêtement interférentiel ne contiennent de préférence pas de composé organique).

De préférence, toutes les couches du revêtement interférentiel selon l'invention sont de nature inorganique, à l'exception de la couche A, ce qui signifie que la couche A constitue de préférence la seule couche de nature organique-inorganique du revêtement interférentiel de l'invention (les autres couches du revêtement interférentiel ne contenant de préférence pas de composé organique).

La couche A ou ledit revêtement (interférentiel) multicouche est formé de préférence sur un revêtement anti-abrasion. Les revêtements anti-abrasion préférés sont des revêtements à base d'hydrolysats d'époxy silane comportant au moins deux groupements hydrolysables, de préférence au moins trois, liés à l'atome de silicium. Les groupements hydrolysables préférés 5 sont des groupements alcoxysilane.

Le revêtement interférentiel peut être tout revêtement interférentiel classiquement utilisé dans le domaine de l'optique, en particulier de l'optique ophtalmique, excepté le fait qu'il comporte au moins une couche A selon l'invention. Le revêtement interférentiel peut être, sans limitation, un revêtement antireflet, un revêtement réfléchissant (miroir), de préférence un 10 revêtement antireflet.

Un revêtement antireflet se définit comme un revêtement, déposé à la surface d'un article, qui améliore les propriétés anti-réfléchissantes de l'article final. Il permet de réduire la réflexion de la lumière à l'interface article-air sur une portion relativement large du spectre visible.

15 Comme cela est bien connu, les revêtements interférentiels, de préférence les revêtements antireflet, comprennent classiquement un empilement monocouche ou multicouche de matériaux diélectriques. Ce sont de préférence des revêtements multicouches, comprenant des couches de haut indice de réfraction (HI) et des couches de bas indice de réfraction (BI).

20 Comme il est possible d'obtenir des indices de réfraction très faibles pour la couche A, un revêtement interférentiel multicouche comportant la couche A selon l'invention peut être obtenu lorsque le revêtement interférentiel comprend, outre la couche A une couche d'indice de réfraction inférieur à 1,55 et supérieur à l'indice de réfraction de la couche A, et dont la 25 différence d'indice avec la couche A est significative (typiquement supérieure à l'une des valeurs suivantes : 0,2, 0,25, 0,3), pour contribuer à l'effet interférentiel. Dans ce cas, le revêtement interférentiel peut ne comporter que ces deux couches.

Les couches HI sont des couches de haut indice de réfraction classiques, bien connues dans la technique. Elles comprennent généralement un ou plusieurs oxydes minéraux tels que, sans limitation, la zircone (ZrO_2), le dioxyde de titane (TiO_2), le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5), 30 l'oxyde de néodyme (Nd_2O_5), l'oxyde d'hafnium (HfO_2), l'oxyde de praséodyme (Pr_2O_3), le titanate de praséodyme ($PrTiO_3$), La_2O_3 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , l'oxyde de tungstène tel que WO_3 , l'oxyde d'indium In_2O_3 , ou l'oxyde d'étain SnO_2 . Les matériaux préférés sont TiO_2 , Ta_2O_5 , $PrTiO_3$, ZrO_2 , SnO_2 , In_2O_3 et leurs mélanges.

35 Les couches BI sont également bien connues et peuvent comprendre, sans limitation, SiO_2 , MgF_2 , ZrF_4 , de l'alumine (Al_2O_3) en faible proportion, AlF_3 , et leurs mélanges, de préférence SiO_2 . On peut également utiliser des couches $SiOF$ (SiO_2 dopée au fluor).

Généralement, les couches HI ont une épaisseur physique variant de 10 à 120 nm, et les couches BI ont une épaisseur physique variant de 10 à 120 nm, préférentiellement 10 à 110 nm.

Préférentiellement, l'épaisseur totale du revêtement interférentiel est inférieure à 1 micromètre, mieux inférieure ou égale à 800 nm et mieux encore inférieure ou égale à 500 nm. L'épaisseur totale du revêtement interférentiel est généralement supérieure à 100 nm, de préférence supérieure à 150 nm.

5 De préférence encore, le revêtement interférentiel, qui est de préférence un revêtement antireflet, comprend au moins deux couches de bas indice de réfraction (BI) et au moins deux couches de haut indice de réfraction (HI). Préférentiellement, le nombre total de couches du revêtement interférentiel est inférieur ou égal à 8, mieux inférieur ou égal à 6.

Il n'est pas nécessaire que les couches HI et BI soient alternées dans le revêtement 10 interférentiel, bien qu'elles puissent l'être selon un mode de réalisation de l'invention. Deux couches HI (ou plus) peuvent être déposées l'une sur l'autre, tout comme deux couches BI (ou plus) peuvent être déposées l'une sur l'autre.

15 Selon un mode de réalisation de l'invention, le revêtement interférentiel comprend une sous-couche. Elle constitue dans ce cas généralement la première couche de ce revêtement interférentiel dans l'ordre de dépôt des couches, c'est-à-dire la couche du revêtement interférentiel qui est au contact du revêtement sous-jacent (qui est généralement un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayure) ou du substrat, lorsque le revêtement interférentiel est directement déposé sur le substrat.

20 Par sous-couche du revêtement interférentiel, on entend un revêtement d'épaisseur relativement importante, utilisé dans le but d'améliorer la résistance à l'abrasion et/ou à la 25 rayure dudit revêtement et/ou de promouvoir son adhésion au substrat ou au revêtement sous-jacent. La sous-couche selon l'invention peut être choisie parmi les sous-couches décrites dans la demande WO 2010/109154. Préférentiellement, la sous-couche a une épaisseur de 100 à 200 nm. Elle est préférentiellement de nature exclusivement minérale/inorganique et est préférentiellement constituée de silice SiO_2 .

30 L'article de l'invention peut être rendu antistatique grâce à l'incorporation, de préférence dans le revêtement interférentiel, d'au moins une couche électriquement conductrice. Par "antistatique", on entend la propriété de ne pas retenir et/ou développer une charge électrostatique appréciable. Un article est généralement considéré comme ayant des propriétés 35 antistatiques acceptables lorsqu'il n'attire et ne fixe pas la poussière et les petites particules après que l'une de ses surfaces a été frottée au moyen d'un chiffon approprié.

La nature et la localisation dans l'empilement de la couche électriquement conductrice pouvant être utilisée dans l'invention sont décrites plus en détail dans la demande WO 2013/098531. Il s'agit de préférence d'une couche de 1 à 20 nm d'épaisseur comprenant de 35 préférence au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain-indium ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, oxyde d'indium dopé à l'étain noté ITO), l'oxyde d'indium (In_2O_3), et l'oxyde d'étain (SnO_2).

40 Les différentes couches du revêtement interférentiel (dont fait partie la couche antistatique optionnelle), autres que la ou les couches A, sont préférentiellement déposées par dépôt sous vide selon l'une des techniques suivantes : i) par évaporation, éventuellement assistée par faisceau ionique ; ii) par pulvérisation (spray) par faisceau d'ion ; iii) par

pulvérisation cathodique ; iv) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Ces différentes techniques sont décrites dans les ouvrages "Thin Film Processes" and "Thin Film Processes II," Vossen & Kern, Ed., Academic Press, 1978 et 1991 respectivement. Une technique particulièrement recommandée est la technique d'évaporation sous vide. De 5 préférence, le dépôt de chacune des couches du revêtement interférentiel est réalisé par évaporation sous vide.

La couche A est formée d'un matériau obtenu par dépôt sous vide de deux catégories de précurseurs, notamment par co-évaporation : au moins un oxyde métallique B et au moins 10 un composé A1 organique. Il est considéré dans la présente demande que les oxydes de métalloïdes appartiennent à la catégorie générale des oxydes métalliques, et le terme 15 générique "métal" désigne également les métalloïdes. De préférence, le dépôt est effectué dans une enceinte à vide, et les précurseurs sont introduits ou passent dans un état gazeux dans l'enceinte à vide.

Dans un mode de réalisation, le dépôt de ladite couche A n'est pas assisté par une 20 source d'ions.

Selon un autre mode de réalisation, le dépôt de la couche A est réalisé sous l'assistance d'une source d'ions, préférentiellement sous bombardement ionique, généralement effectué par un canon à ions. Cette technique de dépôt sous faisceau d'ions permet d'obtenir des espèces 25 activées issues d'au moins un composé A1 organique et d'au moins un oxyde métallique B, sous forme gazeuse. Dans ce mode de réalisation, l'enceinte à vide comporte un canon à ions dirigé vers les substrats à revêtir, qui émet vers ceux-ci un faisceau d'ions positifs générés dans un plasma au sein du canon à ions. Préférentiellement les ions issus du canon à ions sont des particules constituées d'atomes de gaz dont on a extrait un ou plusieurs électron(s), et formés à partir d'un gaz rare, d'oxygène ou d'un mélange de deux ou plus de ces gaz.

30 Sans vouloir être limités par une quelconque théorie, les inventeurs pensent que le canon à ions induit une activation/dissociation du composé précurseur A et de l'oxyde métallique précurseur dans une zone située à une certaine distance à l'avant du canon, ce qui formerait une couche organique-inorganique contenant des liaisons M-O-Si-CH_x, M désignant l'atome de métal de l'oxyde métallique.

35 Cette technique de dépôt utilisant un canon à ions et un précurseur gazeux, parfois désignée par "ion beam deposition" est décrite notamment, avec des seuls précurseurs organiques, dans le brevet US 5508368.

Selon l'invention, de façon préférentielle, le seul endroit de l'enceinte où un plasma est 40 généré est le canon à ions.

35 Les ions peuvent faire l'objet, le cas échéant, d'une neutralisation avant la sortie du canon à ions. Dans ce cas, le bombardement sera toujours considéré comme ionique. Le bombardement ionique provoque un réarrangement atomique et une densification dans la couche en cours de dépôt, ce qui permet de la tasser pendant qu'elle est en train d'être formée.

40 Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, la surface à traiter est préférentiellement bombardée par des ions, d'une densité de courant généralement comprise

entre 20 et 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, préférentiellement entre 30 et 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mieux entre 30 et 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur la surface activée et généralement sous une pression résiduelle dans l'enceinte à vide pouvant varier de 6.10^{-5} mbar à 2.10^{-4} mbar, préférentiellement de 8.10^{-5} mbar à 2.10^{-4} mbar. On utilise de préférence un faisceau d'ions argon et/ou oxygène. Lorsqu'un mélange 5 d'argon et d'oxygène est employé, le ratio molaire Ar / O₂ est de préférence ≤ 1 , mieux $\leq 0,75$ et encore mieux $\leq 0,5$. Ce ratio peut être contrôlé en ajustant les débits de gaz dans le canon à ions. Le débit d'argon varie de préférence de 0 à 30 sccm. Le débit d'oxygène O₂ varie de préférence de 5 à 30 sccm, et est d'autant plus grand que le débit des composés précurseurs de la couche A est élevé.

10 Les ions du faisceau d'ions, préférentiellement issus d'un canon à ions, utilisés au cours du dépôt de la couche A ont de préférence une énergie allant de 5eV à 1000 eV, mieux de 5 à 500 eV, préférentiellement 75 à 150 eV, préférentiellement de 80 à 140 eV, mieux de 90 à 110 eV. Les espèces activées formées sont typiquement des radicaux ou des ions.

15 En cas de bombardement ionique lors du dépôt, il est possible d'effectuer un traitement par plasma concomitamment ou non au dépôt sous faisceau d'ions de la couche A. De préférence, le dépôt de la couche est effectué sans l'assistance d'un plasma au niveau des substrats.

20 Le dépôt de ladite couche A s'effectue en présence d'une source d'oxygène lorsque le composé A1 précurseur ne contient pas (ou pas suffisamment) d'atomes d'oxygène et que l'on souhaite que la couche A contienne une certaine proportion d'oxygène. De même, le dépôt de ladite couche A s'effectue en présence d'une source d'azote lorsque le composé A1 précurseur ne contient pas (ou pas suffisamment) d'atomes d'azote et que l'on souhaite que la couche A contienne une certaine proportion d'azote.

25 D'une manière générale, on préfère introduire du gaz oxygène avec le cas échéant une faible teneur en gaz azote, de préférence en l'absence de gaz azote.

Outre la couche A, d'autres couches du revêtement interférentiel peuvent être déposées sous bombardement ionique tel que décrit ci-dessus, c'est-à-dire en utilisant un bombardement au moyen d'un faisceau d'ions de la couche en cours de formation, émis de préférence par un canon à ions.

30 La méthode préférée pour la vaporisation des matériaux précurseurs de la couche A, conduite sous vide, est le dépôt physique en phase vapeur, en particulier l'évaporation sous vide, généralement combinée à un chauffage des composés à évaporer. Elle peut être mise en jeu en utilisant des systèmes d'évaporation aussi divers qu'une source thermique à effet Joule (l'effet Joule est la manifestation thermique de la résistance électrique) ou un canon à électrons 35 pour les précurseurs liquides ou solides, tout autre dispositif connu de l'homme du métier pouvant également être utilisé.

Le composé A1 précurseur de la couche A est de préférence introduit dans l'enceinte à vide dans laquelle est réalisée la préparation des articles selon l'invention sous forme gazeuse, en contrôlant son débit. Il n'est de préférence pas vaporisé à l'intérieur de l'enceinte à vide 40 (contrairement à l'oxyde métallique précurseur). L'alimentation en composé A1 précurseur de la

couche A se situe à une distance de la sortie du canon à ions (lorsqu'il est utilisé) variant de préférence de 30 à 50 cm.

De préférence, l'oxyde métallique précurseur est préchauffé de manière à se trouver dans un état fondu puis évaporé. Il est de préférence déposé par évaporation sous vide en 5 utilisant un canon à électrons pour provoquer sa vaporisation.

Le composé A1 précurseur et l'oxyde métallique précurseur sont de préférence déposés de façon concomitante (par exemple par co-évaporation) ou partiellement concomitante, c'est-à-dire avec chevauchement des étapes de dépôt de l'un et de l'autre précurseur. Dans ce 10 dernier cas, le dépôt de l'un des deux précurseurs commence avant le dépôt de l'autre, le dépôt du second précurseur débutant avant la fin du dépôt du premier précurseur. Typiquement, le composé organique précurseur A est introduit de façon concomitante au dépôt de l'oxyde métallique sous angle oblique.

Selon l'invention, l'oxyde métallique B, précurseur de la couche A, est déposé par dépôt à angle oblique.

15 Le dépôt à angle oblique est de préférence réalisé sous un angle entre la normale à la surface du substrat et le flux de particules dudit oxyde métallique supérieur ou égal à 60°, mieux supérieur ou égal à l'une des valeurs suivantes : 65°, 70°, 75°, 80°, 85°, 86°.

Dans un mode de réalisation le dépôt s'effectue alors que le substrat est en rotation 20 autour d'un axe sensiblement orthogonal à la surface du substrat. Lorsque le substrat est une lentille ophtalmique, l'axe précité se confond de préférence à l'axe optique de la lentille.

Déposer l'oxyde métallique précurseur de la couche A sous un angle d'incidence élevé présente l'avantage de diminuer fortement l'indice de réfraction de ladite couche, cet indice de réfraction étant d'autant plus faible que l'angle d'incidence θ entre la normale à la surface du substrat et le flux des vapeurs d'oxyde métallique est élevé.

25 Cette façon de procéder influence la structure de la couche A, qui présente de préférence une structure inclinée et orientée dans la direction du flux de vapeur, typiquement une microstructure colonnaire, comme le montre la figure 1, qui représente une image obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) d'une coupe transversale de couche A selon l'invention, correspondant à l'exemple 12 de la partie expérimentale (mais sans rotation des substrats). Pour obtenir cette image, une couche d'or de 5 nm a été déposée afin de minimiser 30 la formation de charges et améliorer la résolution de l'image. Les colonnes de la structure colonnaire sont inclinées d'un angle α , qui dépend à la fois du débit (et donc de la pression partielle) du composé organique A, et de l'angle d'incidence du flux de vapeur θ . Un débit élevé de ce composé conduisent à des colonnes moins inclinées et moins isolées.

35 Le composé A1 organique précurseur de la couche A est préférentiellement un composé organosilicié (silico-organique). Il contient dans ce cas dans sa structure au moins un atome de silicium et au moins un atome de carbone. Il comporte de préférence au moins une liaison Si-C, et comporte de préférence au moins un atome d'hydrogène. Selon un mode de réalisation, le composé A1 comprend au moins un atome d'azote et/ou au moins un atome d'oxygène, de 40 préférence au moins un atome d'oxygène.

La concentration de chaque élément chimique dans la couche A (Si, O, C, H, N...) peut être déterminée en utilisant la technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), et ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis).

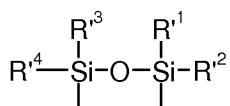
Le pourcentage atomique en atomes de métal (ce qui inclut les métalloïdes) dans la couche A varie de préférence de 5 à 30 %, mieux de 15 à 25 %. Le pourcentage atomique en atomes de carbone dans la couche A varie de préférence de 10 à 25 %, mieux de 15 à 25 %. Le pourcentage atomique en atomes d'hydrogène dans la couche A varie de préférence de 10 à 40 %, mieux de 10 à 20 %. Le pourcentage atomique en atomes d'oxygène dans la couche A varie de préférence de 20 à 60 %, mieux de 35 à 45 %.

Des exemples non limitatifs de composés organiques A, cycliques ou non cycliques, sont les composés suivants : l'octaméthylcyclotérasiloxane (OMCTS), le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'hexaméthylcyclotrisiloxane, l'hexaméthyldisiloxane (HMDSO), l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltérasiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane, le tétraéthoxysilane, le vinyltriméthylsilane, l'hexaméthyldisilazane, l'hexaméthyldisilane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, le vinylméthyldiéthoxysilane, le divinyltétraméthyldisiloxane, le tétraméthyldisiloxane, le polydiméthylsiloxane (PDMS), le poly-phénylméthylsiloxane (PPMS) ou un tétraalkylsilane tel que le tétraméthylsilane.

De préférence, le composé A1 comporte au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe alkyle, de préférence en C1-C4, mieux au moins un atome de silicium porteur d'un ou de deux groupes alkyle identiques ou différents, de préférence en C1-C4, par exemple le groupe méthyle.

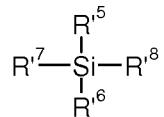
Les composés A précurseurs de la couche A préférés comportent un groupe Si-O-Si, mieux, un groupe divalent de formule (3) :

25



où R¹ à R⁴ désignent indépendamment des groupes alkyle ou vinyle linéaires ou ramifiés, de préférence en C1-C4, par exemple le groupe méthyle, des groupes aryle monocyclique ou polycyclique, hydroxyle ou des groupes hydrolysables. Des exemples non limitatifs de groupes hydrolysables sont les groupes H, halogène (chloro, bromo, iodo...), alcoxy, aryloxy, acyloxy, -NR¹R² où R¹ et R² désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle, et -N(R³)-Si où R³ désigne un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence en C1-C4 ou un groupe aryle, monocyclique ou polycyclique, de préférence monocyclique. Les groupes comportant un chaînon Si-O-Si ne sont pas considérés comme étant des "groupes hydrolysables" au sens de l'invention. Le groupe hydrolysable préféré est l'atome d'hydrogène.

Selon un autre mode de réalisation, le composé A1 précurseur de la couche A répond à la formule :



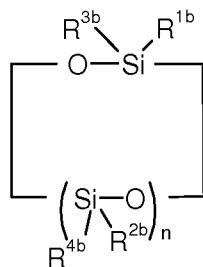
dans laquelle R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ désignent indépendamment des groupes hydroxyle ou des groupes hydrolysables tels que des groupes OR, dans lesquels R est un groupe alkyle.

5 Selon un premier mode de réalisation, le composé A1 comporte au moins un atome de silicium porteur de deux groupes alkyle identiques ou différents, de préférence en C1-C4. Selon ce premier mode de réalisation, le composé A1 est de préférence un composé de formule (3) dans laquelle R¹ à R¹⁴ désignent indépendamment des groupes alkyle, de préférence en C1-C4, par exemple le groupe méthyle.

De préférence, le ou les atomes de silicium du composé A1 ne comportent aucun groupe hydrolysable ou groupe hydroxyle dans ce mode de réalisation.

Le ou les atomes de silicium du composé A1 précurseur de la couche A sont de préférence uniquement liés à des groupes alkyle et/ou des groupes comportant un chaînon -O-Si ou -NH-Si de façon à former un groupe Si-O-Si ou Si-NH-Si. Les composés précurseurs de la couche A préférés sont l'OMCTS et le HMDSO.

Il s'agit préférentiellement d'un polysiloxane cyclique de formule (4) :



où n désigne un entier allant de 2 à 20, de préférence de 3 à 8, R^{1b} à R^{4b} représentent indépendamment des groupes alkyle linéaires ou ramifiés, de préférence en C1-C4 (par exemple le groupe méthyle), vinyle, aryle ou un groupe hydrolysable. Les membres préférés appartenant à ce groupe sont les octa-alkylcyclotérasiloxanes (n = 3), de préférence l'octaméthylcyclotérasiloxane (OMCTS). Dans certains cas, la couche A est issue d'un mélange d'un certain nombre de composés de formule (4) où n peut varier dans les limites indiquées ci-dessus.

25 Selon un second mode de réalisation, le composé A1 contient dans sa structure au moins un groupe Si-X', où X' est un groupe hydroxy ou un groupe hydrolysable, qui peut être choisi, sans limitation, parmi les groupes H, halogène, alcoxy, aryloxy, acyloxy, -NR¹R² où R¹ et R² désignent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle, et -N(R³)-Si où R³ désigne un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe aryle.

30 Selon ce second mode de réalisation de l'invention, le composé A1 contient de préférence dans sa structure au moins un groupe Si-H, c'est-à-dire constitue un hydrure de silicium. De préférence, l'atome de silicium du groupe Si-X' n'est pas lié à plus de deux groupes non hydrolysables tels que des groupes alkyle ou aryle.

Parmi les groupes X', les groupes acyloxy ont préférentiellement pour formule -O-C(O)R⁴ où R⁴ est un groupe aryle préférentiellement en C6-C12, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels, ou alkyle préférentiellement en C1-C6, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels et pouvant comporter en 5 outre une ou plusieurs doubles liaisons, tel que les groupes phényle, méthyle ou éthyle, les groupes aryloxy et alcoxy ont pour formule -O-R⁵ où R⁵ est un groupe aryle préférentiellement en C6-C12, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels, ou alkyle préférentiellement en C1-C6, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels et pouvant comporter en outre une ou plusieurs doubles liaisons, tel que 10 les groupes phényle, méthyle ou éthyle, les halogènes sont préférentiellement F, Cl, Br ou I, les groupes X' de formule -NR¹R² peuvent désigner un groupe amino NH₂, alkylamino, arylamino, dialkylamino, diarylamino, R¹ et R² désignant indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe aryle préférentiellement en C6-C12, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels, ou un groupe alkyle préférentiellement en C1-C6, linéaire ou ramifié, 15 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels et pouvant comporter en outre une ou plusieurs doubles liaisons, tel que les groupes phényle, méthyle ou éthyle, les groupes X' de formule -N(R³)-Si sont rattachés à l'atome de silicium par l'intermédiaire de leur atome d'azote et leur atome de silicium comporte naturellement trois autres substituants, où R³ désigne un atome d'hydrogène, un groupe aryle préférentiellement en C6-C12, éventuellement 20 substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels, ou un groupe alkyle préférentiellement en C1-C6, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes fonctionnels et pouvant comporter en outre une ou plusieurs doubles liaisons, tel que les groupes phényle, méthyle ou éthyle.

Le groupe acyloxy préféré est le groupe acétoxy. Le groupe aryloxy préféré est le 25 groupe phénoxy. Le groupe halogène préféré est le groupe Cl. Les groupes alcoxy préférés sont les groupes méthoxy et éthoxy.

Dans le second mode de réalisation, le composé A1 comporte de préférence au moins un atome de silicium porteur d'au moins un groupe alkyle, de préférence en C1-C4 linéaire ou ramifié, mieux au moins un atome de silicium porteur d'un ou de deux groupes alkyle identiques 30 ou différents, de préférence en C1-C4, et d'un groupe X' (de préférence un atome d'hydrogène) directement lié à l'atome de silicium, X' ayant la signification indiquée précédemment. Le groupe alkyle préféré est le groupe méthyle. Le groupe vinyle peut également être utilisé à la place d'un groupe alkyle. De préférence, l'atome de silicium du groupe Si-X' est directement lié à au moins un atome de carbone.

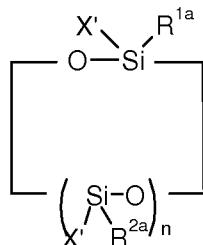
35 De préférence, chaque atome de silicium du composé A1 n'est pas lié directement à plus de deux groupes X', mieux n'est pas lié directement à plus d'un groupe X' (de préférence un atome d'hydrogène), mieux, chaque atome de silicium du composé A1 est lié directement à un seul groupe X' (de préférence un atome d'hydrogène). De préférence, le composé A1 comporte un ratio atomique Si/O égal à 1. De préférence, le composé A1 comporte un ratio 40 atomique C/Si <2, préférentiellement ≤ 1,8, mieux ≤ 1,6 et mieux encore ≤ 1,5, ≤ 1, 3 et de

façon optimale égal à 1. De préférence encore, le composé A1 comporte un ratio atomique C/O égal à 1. Selon un mode de réalisation, le composé A1 ne comporte pas de groupe Si-N, mieux ne comporte pas d'atome d'azote.

Le ou les atomes de silicium du composé A1 précurseur de la couche A sont de préférence uniquement liés à des groupes alkyle, hydrogène et/ou des groupes comportant un chaînon -O-Si ou -NH-Si de façon à former un groupe Si-O-Si ou Si-NH-Si. Dans un mode de réalisation, le composé A1 comporte au moins un groupe Si-O-Si-X' ou au moins un groupe Si-NH-Si-X', X' ayant la signification indiquée précédemment et représentant de préférence un atome d'hydrogène.

10 Selon ce second mode de réalisation, le composé A1 est de préférence un composé de formule (3) dans laquelle l'un au moins de R¹ à R⁴ désigne un groupe X' (de préférence un atome d'hydrogène), X' ayant la signification indiquée précédemment.

Selon ce second mode de réalisation, le composé A1 est préférentiellement un polysiloxane cyclique de formule (5) :

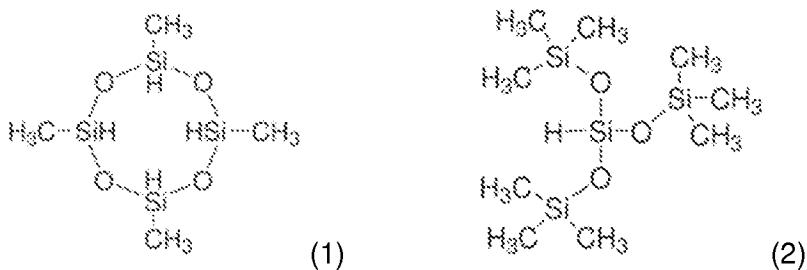


15 où X' a la signification indiquée précédemment et représente de préférence un atome d'hydrogène, n désigne un entier allant de 2 à 20, de préférence de 3 à 8, R^{1a} et R^{2a} représentent indépendamment un groupe alkyle de préférence en C1-C4 (par exemple le groupe méthyle), vinyle, aryle ou un groupe hydrolysable. Des exemples non limitatifs de groupes X' hydrolysables sont les groupes chloro, bromo, alcoxy, acyloxy, aryloxy, H. Les membres les plus courants appartenant à ce groupe sont les tétra-, penta- et hexa-alkylcyclotérasiloxanes, de préférence les tétra-, penta- et hexa-méthylcyclotérasiloxanes, le 2,4,6,8-tétraméthylcyclotérasiloxane (TMCTS) étant le composé préféré. Dans certains cas, la couche A est issue d'un mélange d'un certain nombre de composés ayant la formule ci-dessus où n peut varier dans les limites indiquées ci-dessus.

Selon un autre mode de réalisation, le composé A1 est un alkylhydrosiloxane linéaire, mieux un méthylhydrosiloxane linéaire tel que par exemple le 1,1,1,3,5,7,7,7-octaméthyl térasiloxane, le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyltrisiloxane, le 1,1,3,3,5,5-hexaméthyl trisiloxane.

Des exemples non-limitatifs de composés organiques B précurseurs de la couche A, 30 cycliques ou non cycliques, conformes au second mode de réalisation, sont les composés suivants : le 2,4,6,8-tétraméthylcyclotérasiloxane (TMCTS de formule (1)), le 2,4,6,8-tétraéthylcyclotérasiloxane, le 2,4,6,8-téraphénylcyclotérasiloxane, le 2,4,6,8-tétraoctylcyclotérasiloxane, le 2,2,4,6,6,8-hexaméthylcyclotérasiloxane, le 2,4,6-triméthylcyclotrisiloxane, le cyclotérasiloxane, le 1,3,5,7,9-pentaméthyl cyclopentasiloxane, le 2,4,6,8,10-hexaméthylcyclohexasiloxane, le 1,1,1,3,5,7,7,7-octaméthyl térasiloxane, le

1,1,3,3,5,5-hexaméthyltrisiloxane, le tétraméthyldisiloxane, le tétraéthoxysilane, le vinylméthyldiéthoxysilane, un hexaméthylcyclotrisilazane tel que le 3,4,5,6-hexaméthylcyclotrisilazane ou le 2,2,4,4,6,6-hexaméthylcyclotrisilazane, le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, le tris(trimethylsiloxy)silane (de formule (2)), le 1,1,3,3-tétraméthyldisilazane, le 1,2,3,4,5,6,7,8-octaméthylcyclotérasilazane, le nonaméthyl trisilazane, le tris(diméthylsilyl)amine, l'hexaméthyldisilazane.



10 L'oxyde métallique B précurseur de la couche A peut être un oxyde métallique de bas indice de réfraction ou de haut indice de réfraction, de préférence de bas indice de réfraction. Ces expressions ont été définies précédemment. Il peut être choisi parmi les oxydes métalliques et leurs mélanges convenant pour les couches de haut et de bas indice de réfraction décrites précédemment, ou parmi des oxydes métalliques sous-stœchiométriques tels 15 qu'un oxyde de silicium sous-stœchiométrique de formule SiO_x , avec $x < 2$, x variant de préférence de 0,2 à 1,2, ou un oxyde de titane sous-stœchiométrique de formule TiO_x , avec $x < 2$, x variant de préférence de 0,2 à 1,2.

20 L'oxyde métallique B précurseur de la couche A présente de préférence un indice de réfraction inférieur ou égal à l'une des valeurs suivantes : 2,5 ; 2,4 ; 2,3 ; 2,2 ; 2,1 ; 2,0 ; 1,9 ; 1,8 ; 1,7 ; 1,6 ; 1,53 ; 1,5.

25 Selon le mode de réalisation préféré de l'invention, l'oxyde métallique B présente un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,53, mieux inférieur ou égal à 1,5. Il s'agit de préférence du dioxyde de silicium SiO_2 (silice), de SiO , de MgF_2 , d'un oxyde de silicium sous-stœchiométrique, ou de leurs mélanges. L'oxyde métallique précurseur B est de préférence un oxyde de silicium, idéalement SiO_2 .

30 La couche A de l'article final contient de préférence au moins un oxyde métallique, ayant de préférence un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,53. Cet oxyde métallique peut être le même que l'oxyde métallique précurseur B utilisé pour former la couche A et décrit ci-dessus ou être différent de celui-ci, dans la mesure où le processus de dépôt de la couche A peut induire une modification de l'oxyde métallique précurseur telle qu'une oxydation. Il s'agit de préférence d'un oxyde de silicium, en particulier le composé SiO_2 . Dans ce cas, la couche A présente de préférence un ratio atomique C/Si inférieur ou égal à 1. Plus généralement, elle présente de préférence un ratio atomique C/M inférieur ou égal à 1, où M représente l'ensemble des métaux des oxydes métalliques présents dans la couche A.

L'utilisation d'au moins un composé A1 pour former la couche A, qui comporte de préférence des liaisons Si-C et éventuellement Si-O, permet de bénéficier de propriétés mécaniques améliorées par rapport aux matériaux de bas indice de réfraction traditionnels tels que SiO₂ ou MgF₂, notamment la résistance à la rayure et au frottement des substrats revêtus 5 par les couches A selon l'invention, ce qui permet d'atteindre des niveaux jusqu'à là inaccessibles par les technologies traditionnelles telles que le dépôt de couches purement inorganiques sous assistance ionique.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la couche A comprend plus de 80 % en masse de composés issus du composé A1 et de l'oxyde métallique selon l'invention, par rapport 10 à la masse totale de la couche A, de préférence plus de 90 %. Selon un mode de réalisation, la couche A est exclusivement formée d'au moins un oxyde métallique ayant de préférence un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,53 et d'au moins un composé A1 organique, à l'exclusion de tout autre précurseur. De préférence, la couche A ne comprend pas de composé fluoré.

15 De préférence, la couche A contient au moins 50 % en masse d'oxydes métalliques, typiquement de 50 à 100 % en masse d'oxydes métalliques, qui ont de préférence un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,53 par rapport à la masse de la couche A, mieux, au moins 50 % en masse de silice. De préférence encore, la couche A contient de 0 à 50 % en masse de composés A organiques par rapport à la masse de la couche A.

20 De préférence, la couche A ne contient pas une phase distincte d'oxydes métalliques. La couche A étant formée par dépôt sous vide, elle ne comprend pas d'hydrolysat de composé organosilicié et se distingue donc des revêtements sol-gel obtenus par voie liquide.

La durée du processus de dépôt, les débits et pressions sont ajustés de façon à obtenir l'épaisseur de revêtement désirée.

25 La couche A possède de préférence une épaisseur allant de 5 à 500 nm ou de 20 à 500 nm, de préférence encore de 25 à 250 nm ou de 10 à 250 nm, mieux de 30 à 200 nm. Lorsqu'elle constitue la couche externe du revêtement interférentiel, la couche organique-inorganique A a préférentiellement une épaisseur allant de 60 à 200 nm. Lorsqu'elle constitue la couche directement en contact avec la couche externe du revêtement interférentiel, la couche A 30 a préférentiellement une épaisseur allant de 20 à 100 nm, mieux de 25 à 90 nm.

La couche A possède de préférence un taux de porosité allant de plus de 0% à 90 % en volume, de préférence de 20 à 80 %. Le taux de porosité représente la fraction de vide dans la couche A de l'invention.

35 Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour calculer la porosité de la couche selon l'invention. La méthode par ellipsométrie (Lorentz-Lorentz), la méthode par microbalance et ellipsométrie (ratio vitesse de dépôt massique/vitesse d'épaisseur de dépôt), la méthode ellipsométrie infrarouge (intensité du pic de SiO₂). La méthode préférée dans le cadre de l'invention est la méthode par ellipsométrie utilisant l'équation de Lorentz-Lorentz exprimée dans le cas d'un mélange de deux matériaux dans lequel le second matériau est constitué d'air.

Il est nécessaire d'introduire dans cette formule l'indice du matériau dense. En l'occurrence, pour l'indice de réfraction de la silice dense (non poreuse), une valeur de 1,46 est retenue.

La durée du processus de dépôt, les débits et pressions sont ajustés de façon à obtenir les épaisseurs de revêtements désirées.

5 La nature des composés précurseurs employés, leurs quantités respectives (qui peuvent être modulées en ajustant les débits évaporés), les conditions de dépôt, notamment la durée du dépôt et l'angle d'incidence pour le dépôt de l'oxyde métallique, sont des exemples de paramètres que l'homme du métier saura faire varier pour parvenir au revêtement interférentiel comprenant au moins une couche organique-inorganique présentant l'ensemble des propriétés 10 souhaitées, en particulier à l'aide des exemples de la présente demande.

Après le dépôt des (deux) précurseurs, la couche A présente préférentiellement un ratio 15 H/E supérieur ou égal à 0,09, mieux supérieur ou égal à 0,10, mieux encore supérieur ou égal à l'une des valeurs suivantes 0,11, 0,12, 0,13 ou 0,14, où H et E désignent respectivement la dureté du matériau et le module d'élasticité du matériau, H et E étant exprimés dans la même unité (par exemple MPa ou GPa). De façon remarquable, l'invention permet d'obtenir des couches A d'indice de réfraction variant de 1,35 à 1,40 et dont les ratios H/E varient de 0,13 à 0,15.

Le module d'élasticité E du matériau formant la couche A et sa dureté H sont mesurés 20 par essai de pénétration instrumenté (indentation), selon une méthode détaillée en partie expérimentale. En cas de besoin, on se référera à la norme NF EN ISO 14577. La dureté H caractérise la capacité du matériau à résister à une indentation permanente ou à une 25 déformation lorsqu'il est mis en contact avec un indenteur sous une charge de compression. Le module d'élasticité E (ou module d'Young, ou module de conservation, ou module d'élasticité en traction) permet d'évaluer la capacité du matériau à se déformer sous l'effet d'une force appliquée. Le ratio H/E exprime la résistance à la fracture (résistance à la propagation de la craquelure). La couche A et les articles selon l'invention présentent une bonne résistance à la fracture.

Le module d'élasticité E du matériau formant la couche A varie de préférence de 60 MPa à 15 GPa, de préférence de 100 MPa à 10 GPa.

30 Les couches A de l'invention possèdent des allongements à la rupture supérieurs à ceux des couches inorganiques, et peuvent subir des déformations sans se fissurer. De ce fait, l'article selon l'invention possède une résistance accrue à la courbure.

Grâce à ses propriétés mécaniques améliorées, la couche A, faisant partie ou non d'un 35 revêtement interférentiel, peut notamment être appliquée sur une seule face d'une lentille semi-finie, généralement sa face avant, l'autre face de cette lentille devant encore être usinée et traitée. L'empilement présent sur la face avant de la lentille ne sera pas dégradé par les traitements que subira la face arrière lors du durcissement des revêtements qui auront été déposés sur cette face arrière.

La couche organique-inorganique selon l'invention présente typiquement une faible 40 énergie de surface, quantifiée par un angle de contact statique avec l'eau supérieur ou égal à

90°, mieux supérieur ou égal à 100°, et encore mieux supérieur ou égal à 110°, 120°, 130° ou 140°, et variant de préférence de 90 à 150°, mieux de 90 à 140°. Ces angles de contact statiques sont facilement obtenus en travaillant aux incidences obliques telles que définies dans la présente description (30-85°) et sont d'autant plus élevés que l'angle d'incidence du flux de vapeurs par rapport à la normale au substrat est élevé. Il est donc possible d'obtenir des couches présentant simultanément un caractère super-hydrophobe et un indice de réfraction très bas. Sans vouloir être liés par une théorie, les inventeurs pensent que ces propriétés hydrophobes remarquables résultent de l'effet de la rugosité de la surface de la couche A découlant de leur mode de dépôt, lesquelles peuvent être accrues par l'emploi d'un composé organique précurseur A possédant des groupes alkyle, vinyle ou aryle.

Ces propriétés hydrophobes des couches A selon l'invention font qu'elles sont peu sujettes à une absorption d'eau et à la réduction des propriétés optiques qui en découlerait, et plus facile à essuyer en cas de dépôt de salissures à leur surface.

Dans la présente demande, les angles de contact statiques peuvent être déterminés 15 selon la méthode de la goutte de liquide, selon laquelle une goutte de liquide ayant un diamètre inférieur à 2 mm est déposée doucement sur une surface solide non absorbante et l'angle à l'interface entre le liquide et la surface solide est mesuré.

De préférence, le facteur moyen de réflexion dans le domaine visible (400-700 nm) d'un article revêtu d'un revêtement interférentiel monocouche ou multicouche comprenant au moins 20 une couche A selon l'invention, noté R_m , est inférieur à 2,5 % par face, mieux inférieur à 2 % par face et encore mieux inférieur à 1 % par face de l'article. Dans un mode de réalisation optimal, l'article comprend un substrat dont les deux surfaces principales sont revêtues d'un revêtement interférentiel selon l'invention et présente une valeur de R_m totale (cumul de réflexion due aux deux faces) inférieure à 1%. Les moyens pour parvenir à de telles valeurs de R_m sont connus 25 de l'homme du métier.

Le facteur de réflexion lumineux R_v d'un revêtement interférentiel selon l'invention est inférieur à 2,5 % par face, de préférence inférieur à 2 % par face, mieux inférieur à 1 % par face de l'article, mieux $\leq 0,75\%$, mieux encore $\leq 0,5\%$.

Dans la présente demande, le "facteur moyen de réflexion" R_m (moyenne de la réflexion 30 spectrale sur l'ensemble du spectre visible entre 400 et 700 nm) et le facteur de réflexion lumineux R_v sont tels que définis dans la norme ISO 13666:1998, et mesurés conformément à la norme ISO 8980-4.

Dans certaines applications, il est préférable que la surface principale du substrat soit 35 revêtue d'un ou plusieurs revêtements fonctionnels préalablement au dépôt de la couche A ou du revêtement multicouche comprenant la couche A. Ces revêtements fonctionnels classiquement utilisés en optique peuvent être, sans limitation, une couche de primaire améliorant la résistance au choc et/ou l'adhésion des couches ultérieures dans le produit final, un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayures, un revêtement polarisé, un revêtement photochrome, électrochrome ou un revêtement coloré, en particulier une couche de primaire

revêtue d'une couche anti-abrasion et/ou anti-rayures. Ces deux derniers revêtements sont décrits plus en détail dans la demande WO 2010/109154.

L'article selon l'invention peut également comporter des revêtements formés sur la couche A ou le revêtement multicouche la comprenant, capables de modifier ses propriétés de surface, tels qu'un revêtement hydrophobe et/ou oléophobe (top coat antalissoir) ou un revêtement antibuée. Ces revêtements sont de préférence déposés sur la couche A ou la couche externe d'un revêtement interférentiel. Leur épaisseur est en général inférieure ou égale à 10 nm, de préférence de 1 à 10 nm, mieux de 1 à 5 nm. Ils sont respectivement décrits dans les demandes EP1392613, WO 2009/047426 et WO 2011/080472.

Typiquement, un article selon l'invention comprend un substrat successivement revêtu d'une couche de primaire d'adhésion et/ou antichoc, d'un revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayure, d'un revêtement interférentiel optionnellement antistatique comprenant au moins une couche A selon l'invention, et d'un revêtement hydrophobe et/ou oléophobe.

Dans un autre mode de réalisation, le revêtement interférentiel est un revêtement antireflet monocouche constitué de la couche A, et celle-ci constitue la couche externe de l'article selon l'invention. Dans le cas où le revêtement sur lequel est déposé la couche A est un revêtement ayant un indice de réfraction de 1,5, cette monocouche A peut avantageusement constituer une couche quart d'onde compte tenu de son faible indice de réfraction, pouvant être choisi pour être de l'ordre de 1,22 ($n=\sqrt{1.5}=1.22$).

L'invention est illustrée, de façon non limitative, par les exemples suivants. Sauf indication contraire, les épaisseurs mentionnées sont des épaisseurs physiques.

EXEMPLES

1. Procédures générales

Les articles employés dans les exemples comprennent un substrat de lentille ORMA® ESSILOR de 65 mm de diamètre, de puissance -2,00 dioptries et d'épaisseur 1,2 mm, revêtu sur sa face concave du revêtement de primaire antichoc et du revêtement anti-abrasion et anti-rayures (hard coat) divulgués dans la partie expérimentale de la demande WO 2010/109154, et une couche A selon l'invention.

Le bâti de dépôt sous vide est une machine Leybold Boxer pro équipée d'un porte-échantillons spécifique permettant le dépôt simultané de films sous plusieurs angles d'incidence, tout en assurant une rotation le long de l'axe normal à la surface des substrats. Les verres sont fixés avec une tige de métal ou un ruban de Kapton pour permettre le dépôt sous un angle important entre la normale à la surface du substrat et le flux des vapeurs. Le bâti de dépôt est également équipé d'un canon à électrons pour l'évaporation de l'oxyde métallique précurseur, d'un évaporateur thermique, d'un canon à ions KRI EH 1000 F (de la société Kaufman & Robinson Inc.) pour la phase préliminaire de préparation de la surface du substrat par des ions argon (IPC), ainsi que pour le dépôt de la couche A sous bombardement ionique si

cela est nécessaire (IAD), et d'un système d'introduction de liquide, utilisé lorsque le composé organique A précurseur de la couche A est un liquide dans les conditions normales de température et de pression (cas de l'OMCTS et du décaméthyltérasiloxane). Ce système comprend un réservoir contenant le composé précurseur liquide de la couche A, des résistances pour chauffer le réservoir et les tubes reliant le réservoir de précurseur liquide à la machine de dépôt sous vide, un débitmètre pour la vapeur de la société MKS (MKS1150C), porté à une température de 30-120°C lors de son utilisation, selon le débit de composé organique A vaporisé, qui varie de préférence de 0,01 à 0,8 g/min (la température est d'environ 90-100°C pour un débit de 0,3 g/min de composé organique A).

La vapeur de composé organique A sort d'un tuyau en cuivre à l'intérieur de la machine, à une distance d'environ 30 cm du canon à ions. Des débits d'oxygène et éventuellement d'argon sont introduits à l'intérieur du canon à ions si celui-ci est utilisé. Préférentiellement, il n'est pas introduit d'argon ni aucun autre gaz rare à l'intérieur du canon à ions.

Les couches A selon l'invention sont formées par évaporation sous vide optionnellement assistée par faisceau d'ions oxygène et éventuellement argon pendant le dépôt (source d'évaporation : canon à électrons) d'octaméthylcyclotérasiloxane ou de décaméthyltérasiloxane, fournis par la société Sigma-Aldrich, et de silice en tant qu'oxyde métallique B, ayant un indice de réfraction $\leq 1,53$, utilisée sous forme de granules.

2. Modes opératoires

Le procédé de préparation des articles d'optique selon l'invention comprend l'introduction du substrat revêtu du revêtement de primaire et du revêtement anti-abrasion définis ci-dessus dans l'enceinte de dépôt sous vide, le préchauffage du réservoir, des tuyaux et du débitmètre à vapeur à la température de 90°C (~15 min), une étape de pompage primaire (pompe mécanique), puis de pompage secondaire (pompe turbomoléculaire) pendant 400 s permettant l'obtention d'un vide secondaire ($< 10^{-5}$ Torr, pression lue sur des jauge capacitives et de Penning), une étape d'activation de la surface du substrat par un faisceau d'ions argon (IPC : 1 minute, 100 V, 1 A, le canon à ions étant coupé ou restant en fonctionnement à la fin de cette étape, selon le cas), puis le dépôt par évaporation de la couche A, réalisé de la façon suivante.

Le composé organique A est introduit dans l'enceinte sous forme gazeuse, à un débit ou une pression partielle contrôlé(e).

L'oxyde métallique est préchauffé de manière à se trouver dans un état fondu puis évaporé à l'aide d'un canon à électrons (le canon à électrons est allumé lorsque la pression des gaz s'est stabilisée dans la chambre), l'obturateur du canon à ions (s'il est utilisé) et celui du canon à électrons étant ouverts simultanément. Le dépôt se fait sous une pression de 0.01 mTorr à 1 mTorr.

L'épaisseur des couches déposées a été contrôlée en temps réel au moyen d'une microbalance à quartz, en modifiant si besoin la vitesse de dépôt en ajustant le courant du

canon à électrons. Une fois l'épaisseur souhaitée obtenue, le ou les obturateurs sont fermés, le canon à ions (s'il était en service) et le canon à électrons sont arrêtés, et les débits de gaz (éventuellement oxygène et/ou argon, et vapeurs de composé organique A) sont arrêtés.

Enfin, une étape de ventilation est réalisée, afin de récupérer les échantillons revêtus.

5

3. Caractérisations

Les mesures d'indice de réfraction n ont été réalisées à la longueur d'onde de 550 nm par ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE), en utilisant un ellipsomètre (RC2, J.

10 A. Woollam & Co., Inc.) équipé d'un double compensateur rotatif. L'indice de réfraction est déduit de la relation de dispersion qui modélise la réponse optique fournie par les angles ellipsométriques Ψ et Δ . Pour des matériaux diélectriques tels que SiO_2 , l'équation de Tauc-Lorentz, connue de l'homme du métier, modélise bien les propriétés optiques des couches déposées. Toutes les mesures ont été effectuées à des angles d'incidence de 45°, 55°, 65° et

15 75° dans une gamme de longueurs d'onde de 190-1700 nm.

Les propriétés mécaniques de la couche A ont été évaluées par mesure de nano-indentation. Pour cela, la dureté H et le module d'élasticité E du matériau constituant la couche A ont été évalués par essai de pénétration instrumenté (indentation), décrit ci-dessous. Celui-ci consiste à faire pénétrer une pointe, encore appelée indenteur, de géométrie et propriétés mécaniques connues, à savoir une pointe diamant Berkovich, sous une force variant de 100 μN à 10000 μN dans une couche de matériau A de 500 nm d'épaisseur déposée sur un support de silice « silicon wafer » et enregistrer la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration h de la pointe. Ces deux paramètres sont mesurés de façon continue lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge pour en déduire les propriétés mécaniques de la couche A.

20 Le modèle utilisé pour le calcul de la dureté et du module élastique est celui développé par Oliver et Pharr. L'aire de contact (A_c) pour un indenteur Berkovich est $A_c=24,56 \times h_c^2$. La dureté du matériau est obtenue en calculant le rapport de la force maximum appliquée sur la surface mesurée (aire de contact A_c entre l'indenteur et l'échantillon).

25

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} \quad h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{F_{\max}}{S}$$

30 et le module d'élasticité E est déduit de la courbe d'indentation (courbe force-pénétration).

$$S = \frac{\partial F}{\partial h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c}$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2_r}{E_r} + \frac{1 - \nu^2}{E}$$

35

Er est le module réduit, Ei est le module de l'indenteur, ν est le coefficient de Poisson. L'appareil de mesure utilisé est un appareil Tribolndenter TI950 de la marque Hysitron.

La résistance des articles à des sollicitations mécaniques représentatives d'un usage de verres de lunettes (frottements imposés par un tribomètre) a également été évaluée selon un 5 test décrit dans le paragraphe suivant.

La mesure des angles de contact statiques avec l'eau a été effectuée selon la méthode de la goutte de liquide, selon laquelle une goutte de liquide ayant un diamètre de 5 μL est déposée doucement sur une surface solide non absorbante et l'angle à l'interface entre le liquide et la surface solide est mesuré. L'eau distillée employée a une conductivité comprise 10 entre 0,3 μS et 1 μS à 25°C. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un tensiomètre optique Attension Theta et sont la moyenne de trois essais.

L'image de la figure 1 a été obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) sur un instrument JEOL JSM7600F équipé d'un canon à émission de champ.

15 4. Résultats

Différents débits de précurseur OMCTS ont été employés (20, 15, 10 et 5 sccm). Une assistance ionique pour le dépôt de la couche A a été employée dans les exemples C4-C6 et 20 17-28, avec un débit de 20 sccm de O₂, et différents courants d'anode (1A ou 3A). Cinq angles de dépôt ont été testés : un dépôt classique sous incidence normale (0°, comparatif) et quatre dépôts sous incidence oblique (angles de 86,5°, 76,7°, 67,6° et 59,5° par rapport à la normale).

Le tableau 1 indique les conditions de dépôt de différentes couches A ainsi que les performances optiques et mécaniques des articles selon l'invention ou comparatifs correspondants, à savoir les indices de réfraction obtenus en fonction de l'angle d'incidence 25 entre la normale à la surface du substrat et le flux des vapeurs de l'oxyde métallique, ainsi que certaines valeurs des paramètres H et H/E :

Tableau 1

Exemple	Angle d'incidence (°)	Débit OMCTS [sccm]	Débit d'oxygène (canon à ions) [sccm]	Courant d'anode (canon à ions) [A]	Indice de réfraction couche A	H (GPa)	H/E
C1	0	20	0	0	1,44		
C2	0	15	0	0	1,45		
C3	0	5	0	0	1,46	1.7	0.15
1	59,5	20	0	0	1,435		
2	59,5	15	0	0	1,42		
3	59,5	10	0	0	1,395	0,77	0,15
4	59,5	5	0	0	1,38	0,74	0,14
5	67,6	20	0	0	1,41		
6	67,6	15	0	0	1,40		
7	67,6	10	0	0	1,36	0,51	0,14
8	67,6	5	0	0	1,33	0,31	0,11
9	76,7	20	0	0	1,39		

Exemple	Angle d'incidence (°)	Débit OMCTS [sccm]	Débit d'oxygène (canon à ions) [sccm]	Courant d'anode (canon à ions) [A]	Indice de réfraction couche A	H (GPa)	H/E
10	76,7	15	0	0	1,355		
11	76,7	10	0	0	1,32	0.19	0.12
12	76,7	5	0	0	1,27	0.07	0.12
13	86,5	20	0	0	1,38		
14	86,5	15	0	0	1,35		
15	86,5	10	0	0	1,285	0.10	0.11
16	86,5	5	0	0	1,18	0.03	0.16
C4	0	15	20	1	1,46		
C5	0	5	20	1	1,47	2.2	0.13
C6	0	5	20	3	1,49	2.5	0.15
17	59,5	15	20	1	1,41		
18	59,5	5	20	1	1,365	0.96	0.11
19	59,5	5	20	3	1,405		
20	67,6	15	20	1	1,395		
21	67,6	5	20	1	1,34	0.56	0.09
22	67,6	5	20	3	1,395		
23	76,7	15	20	1	1,38		
24	76,7	5	20	1	1,30	0.25	0.10
25	76,7	5	20	3	1,36		
26	86,5	15	20	1	1,375		
27	86,5	5	20	1	1,285	0.17	0.09
28	86,5	5	20	3	1,375		

Les couches A des articles selon l'invention présentent des indices de réfraction plus faibles que les articles comparatifs, les indices de réfraction étant d'autant plus faibles que l'angle d'incidence entre la normale à la surface du substrat et le flux des vapeurs d'oxyde métallique est élevé.

Un débit plus élevé en composé organique A augmente l'indice de réfraction de la couche A du fait d'une réduction de la directionnalité du flux de vapeurs d'oxyde métallique. Cet effet est d'autant plus prononcé que l'angle d'incidence est oblique.

L'utilisation d'une assistance ionique pendant le dépôt de la couche A augmente son indice de réfraction. L'indice de réfraction de la couche A diminue lorsque l'on diminue le débit de composé organique A.

Les couches A des articles selon l'invention possèdent des ratios H/E élevés, de l'ordre de 0,15, ce qui indique une très bonne tenue mécanique. A titre de comparaison, une couche déposée dans les mêmes conditions que les couches A des exemples 13-16 mais sans utiliser de composé A1 organique (couche purement minérale de SiO_2 déposée sous un angle de 86,5°) possède une dureté H plus faible et un rapport H/E de seulement 0,03, et le revêtement anti-abrasion et/ou anti-rayure utilisé dans les présents empilements et divulgué dans la partie expérimentale de la demande WO 2010/109154 possède un indice de réfraction de 1,5, une dureté H de 0,7 GPa et un rapport H/E de 0,09. Il a aussi été constaté que pour des couches ayant le même indice de réfraction, les couches A selon l'invention sont plus élastiques et sont

capables de résister à des contraintes plus élevées sans déformation plastique que les couches inorganiques correspondantes déposées sous angle oblique.

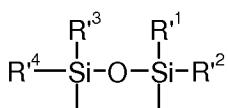
Les lentilles des exemples 24 et 27 ont en outre été caractérisées avec un tribomètre (Pin-On-Disk Tribometer de la société CSM), pour évaluer la résistance de sa couche A à des sollicitations mécaniques représentatives d'un usage de verres de lunettes. Pour ce test, le spectre de réflexion de chacune des lentilles a d'abord été mesuré, puis il a été procédé à des frottements avec un pion en silicium (8 shore 0) qui appuie sur un tissu de cémoi posé sur le verre. Pendant le frottement, le verre se déplace sous le tissu. 10 tours circulaires à une vitesse de 1 cm/s ont été réalisés, avec des forces (charges) croissantes (1N, 2N, 5N, 10N), et le spectre de réflexion de chaque lentille a été remesuré à l'issue de ces sollicitations. Les surfaces de contact dépendent de la force d'appui, et sont de 0,3 cm² pour 1N, de 0,5 cm² pour 2N, 0,65 cm² pour 5 N, et 1,1 cm² pour 10 N. Il a été constaté que les spectres de réflexion n'étaient pas modifiés, ce qui indique que la couche A n'a pas été altérée (pas de changement d'épaisseur, ni d'indice, ni création de défauts). Des couches à base du précurseur organique décaméthyltérasiloxane fournissent des résultats similaires. A titre de comparaison, des couches comparatives obtenues dans les mêmes conditions que les couches A des exemples 24 et 27 mais sans employer aucun composé organique de type OMCTS ou décaméthyltérasiloxane (couche purement minérale déposée sous incidence oblique) échoue au test à partir de l'utilisation d'une charge de 10 N. Ceci démontre que l'utilisation du composé organique A lors de la préparation de la couche A améliore nettement sa résistance mécanique.

Les couches A selon l'invention sont hautement hydrophobes et présentent des angles de contact statiques avec l'eau aussi élevés que 150° lors d'un dépôt sous un angle d'incidence de 86,5°, et de l'ordre de 130° lors d'un dépôt sous un angle d'incidence de 67,6°. Des angles de contact aussi élevés que 115° peuvent être atteints pour un angle d'incidence aussi faible que 30°. Ces propriétés hydrophobes remarquables résultent de l'effet synergique de la grande rugosité de la surface de la couche A et de la présence à sa surface de groupes alkyle, vinyle ou aryle hydrophobes. De leur côté, les couches de silice déposées sous angle oblique sont hautement hydrophiles et présentent des angles de contact statiques avec l'eau inférieurs à 10° lors d'un dépôt sous un angle d'incidence variant de 86,5° à 59,5°.

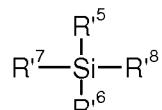
Il apparaît donc que les couches organiques-inorganiques A selon l'invention présentent une combinaison de propriétés optiques et mécaniques très avantageuse, et jamais rapportée jusqu'à présent.

REVENDICATIONS

1. Article comprenant un substrat ayant au moins une surface principale revêtue d'une couche A de nature organique-inorganique d'un matériau obtenu par dépôt sous vide d'au moins un oxyde métallique B et d'au moins un composé A1 organique, ladite couche A présentant un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,45, caractérisé en ce que ledit oxyde métallique a été déposé par dépôt à angle oblique.
- 5 2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé A1 organique est un composé organosilicié.
- 10 3. Article selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé A1 comporte au moins un groupe divalent de formule :



où R¹ à R⁴ désignent indépendamment des groupes alkyle, vinyle, aryle, hydroxyle ou des groupes hydrolysables, ou en ce que le composé A1 répond à la formule :



- 15 dans laquelle R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ désignent indépendamment des groupes hydroxyle ou des groupes hydrolysables tels que des groupes OR, dans lesquels R est un groupe alkyle.

4. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé A1 est choisi parmi l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthyltérasiloxane, le 2,4,6,8-tétraméthylcyclotérasiloxane, l'hexaméthyldisiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane.
- 20 5. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde métallique B a un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,53.
6. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que 25 l'oxyde métallique B est un oxyde de silicium.
7. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt à angle oblique est réalisé sous un angle entre la normale à la surface du substrat et le flux de vapeurs dudit oxyde métallique supérieur ou égal à 60°, de préférence supérieur ou égal à 65°, mieux supérieur ou égal à 70°.
- 30 8. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche A est une couche d'un revêtement interférentiel.
9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt de ladite couche A est assisté par une source d'ions.
10. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite 35 couche A présente un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,40.
11. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est une lentille optique, de préférence une lentille ophtalmique.

12. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit matériau présente un ratio H/E supérieur ou égal à 0,09, de préférence supérieur ou égal à 0,10, où H et E désignent respectivement la dureté du matériau et le module d'élasticité du matériau.

5 13. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche A présentant une microstructure colonnaire.

14. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche A possède un angle de contact statique avec l'eau supérieur ou égal à 90°.

15. Procédé de fabrication d'un article selon l'une quelconque des revendications précédentes, 10 comprenant au moins les étapes suivantes :

- fournir un article comprenant un substrat ayant au moins une surface principale,
- déposer sur ladite surface principale du substrat une couche A de nature organique-inorganique, par dépôt sous vide d'au moins un oxyde métallique B et d'au moins un composé A1 organique,

15 - récupérer un article comprenant un substrat ayant une surface principale revêtue d'une couche A d'un matériau ayant un indice de réfraction inférieur ou égal à 1,45, ledit oxyde métallique étant déposé par dépôt à angle oblique.

1/1

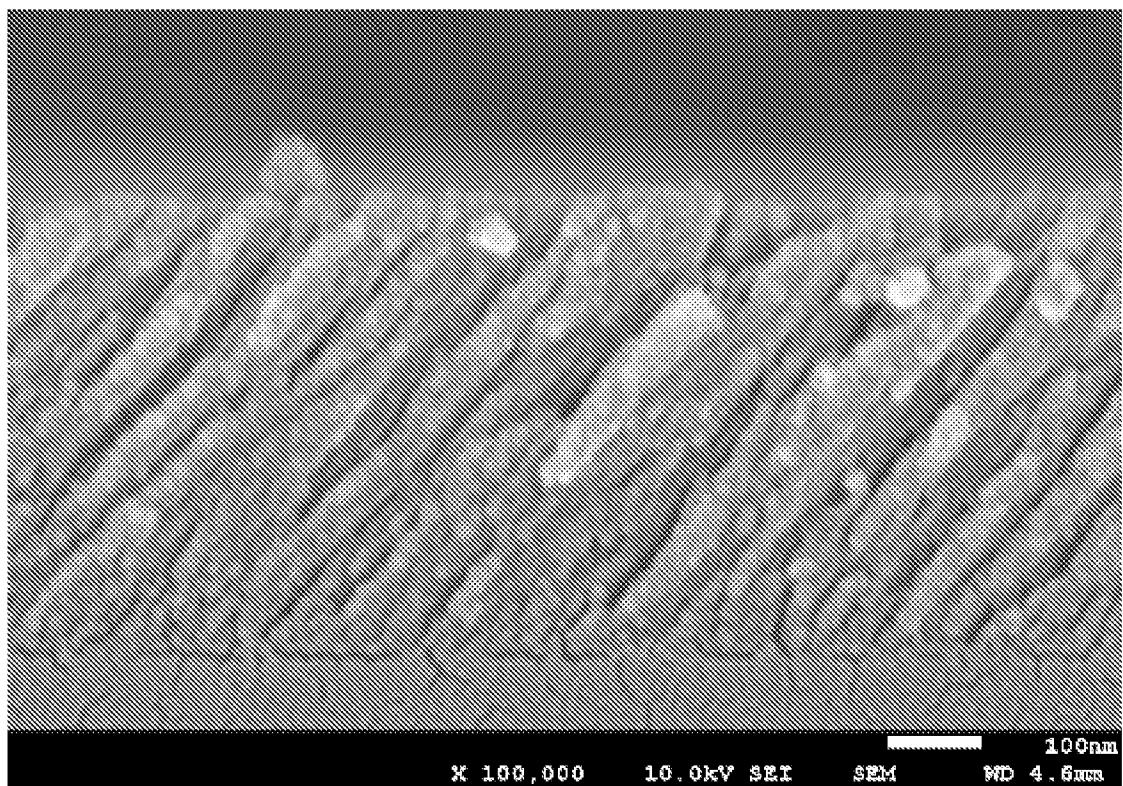


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C23C14/06	C23C14/24	C23C14/22	C03C17/00	G02B1/111
	G02B1/115				

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)

C23C C03C G02B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 919 134 B2 (MITSUISHI TAKESHI [JP] ET AL) 19 July 2005 (2005-07-19) column 7, lines 22-25 claims 1-7	1-14
Y	----- EP 1 324 078 A2 (HOYA CORP [JP]) 2 July 2003 (2003-07-02) paragraph [0015]	15
X	----- WO 2013/098531 A1 (ECOLE POLYTECH [CA]; ESSILOR INT [FR]) 4 July 2013 (2013-07-04) page 17, lines 17-22; table 2	1-14
Y	----- US 2013/271843 A1 (BRUYNNOOGHE STEPHANE [DE] ET AL) 17 October 2013 (2013-10-17) paragraphs [0008] - [0011]; claims 1-11	15
	----- -/-	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 August 2017	01/09/2017

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

Castagné, Caroline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/051103

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/166144 A1 (ECOLE POLYTECH [CA]; ESSILO INT [FR]) 5 November 2015 (2015-11-05) the whole document -----	1-15
A	J--Q XI ET AL: "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection", NATURE PHOTONICS, NATURE PUBLISHING GROUP, UK, vol. 1, no. 3, 1 March 2007 (2007-03-01), pages 176-179, XP002590687, ISSN: 1749-4885, DOI: 10.1038/NPHOTON.2007.26 [retrieved on 2007-03-01] page 176, right-hand column, lines 1-10 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051103

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 6919134	B2	19-07-2005	AT	484764 T	15-10-2010
			AU	2002301541 B2	28-04-2005
			CA	2408113 A1	25-04-2003
			CN	1414398 A	30-04-2003
			EP	1306695 A2	02-05-2003
			EP	2249187 A1	10-11-2010
			ES	2351435 T3	04-02-2011
			HU	0203631 A2	28-06-2003
			KR	20030033938 A	01-05-2003
			TW	571114 B	11-01-2004
			US	2003198818 A1	23-10-2003
<hr/>					
EP 1324078	A2	02-07-2003	AU	2002313976 B2	11-08-2005
			CN	1429865 A	16-07-2003
			EP	1324078 A2	02-07-2003
			KR	20030057320 A	04-07-2003
			US	2003129422 A1	10-07-2003
			US	2005221079 A1	06-10-2005
<hr/>					
WO 2013098531	A1	04-07-2013	CA	2862139 A1	04-07-2013
			CN	104054009 A	17-09-2014
			EP	2798383 A1	05-11-2014
			FR	2985255 A1	05-07-2013
			JP	2015508510 A	19-03-2015
			KR	20140110888 A	17-09-2014
			US	2014354945 A1	04-12-2014
			WO	2013098531 A1	04-07-2013
<hr/>					
US 2013271843	A1	17-10-2013	DE	102012205869 A1	17-10-2013
			EP	2650703 A2	16-10-2013
			JP	2013242541 A	05-12-2013
			US	2013271843 A1	17-10-2013
<hr/>					
WO 2015166144	A1	05-11-2015	CA	2947115 A1	05-11-2015
			CN	106574982 A	19-04-2017
			EP	3137929 A1	08-03-2017
			US	2017052285 A1	23-02-2017
			WO	2015166144 A1	05-11-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051103

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C23C14/06 C23C14/24 C23C14/22 C03C17/00 G02B1/111
 G02B1/115

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)

C23C C03C G02B

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
X	US 6 919 134 B2 (MITSUISHI TAKESHI [JP] ET AL) 19 juillet 2005 (2005-07-19) colonne 7, lignes 22-25 revendications 1-7 -----	1-14
Y	EP 1 324 078 A2 (HOYA CORP [JP]) 2 juillet 2003 (2003-07-02) alinéa [0015] -----	15
X	WO 2013/098531 A1 (ECOLE POLYTECH [CA]; ESSILOR INT [FR]) 4 juillet 2013 (2013-07-04) page 17, lignes 17-22; tableau 2 -----	1-14
Y	US 2013/271843 A1 (BRUYNNOOGHE STEPHANE [DE] ET AL) 17 octobre 2013 (2013-10-17) alinéas [0008] - [0011]; revendications 1-11 ----- -/-	15

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

25 août 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/09/2017

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

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Castagné, Caroline

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051103

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	WO 2015/166144 A1 (ECOLE POLYTECH [CA]; ESSILO INT [FR]) 5 novembre 2015 (2015-11-05) le document en entier -----	1-15
A	J--Q XI ET AL: "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection", NATURE PHOTONICS, NATURE PUBLISHING GROUP, UK, vol. 1, no. 3, 1 mars 2007 (2007-03-01), pages 176-179, XP002590687, ISSN: 1749-4885, DOI: 10.1038/NPHOTON.2007.26 [extrait le 2007-03-01] page 176, colonne de droite, lignes 1-10 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051103

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 6919134	B2	19-07-2005	AT 484764 T AU 2002301541 B2 CA 2408113 A1 CN 1414398 A EP 1306695 A2 EP 2249187 A1 ES 2351435 T3 HU 0203631 A2 KR 20030033938 A TW 571114 B US 2003198818 A1		15-10-2010 28-04-2005 25-04-2003 30-04-2003 02-05-2003 10-11-2010 04-02-2011 28-06-2003 01-05-2003 11-01-2004 23-10-2003
EP 1324078	A2	02-07-2003	AU 2002313976 B2 CN 1429865 A EP 1324078 A2 KR 20030057320 A US 2003129422 A1 US 2005221079 A1		11-08-2005 16-07-2003 02-07-2003 04-07-2003 10-07-2003 06-10-2005
WO 2013098531	A1	04-07-2013	CA 2862139 A1 CN 104054009 A EP 2798383 A1 FR 2985255 A1 JP 2015508510 A KR 20140110888 A US 2014354945 A1 WO 2013098531 A1		04-07-2013 17-09-2014 05-11-2014 05-07-2013 19-03-2015 17-09-2014 04-12-2014 04-07-2013
US 2013271843	A1	17-10-2013	DE 102012205869 A1 EP 2650703 A2 JP 2013242541 A US 2013271843 A1		17-10-2013 16-10-2013 05-12-2013 17-10-2013
WO 2015166144	A1	05-11-2015	CA 2947115 A1 CN 106574982 A EP 3137929 A1 US 2017052285 A1 WO 2015166144 A1		05-11-2015 19-04-2017 08-03-2017 23-02-2017 05-11-2015