



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

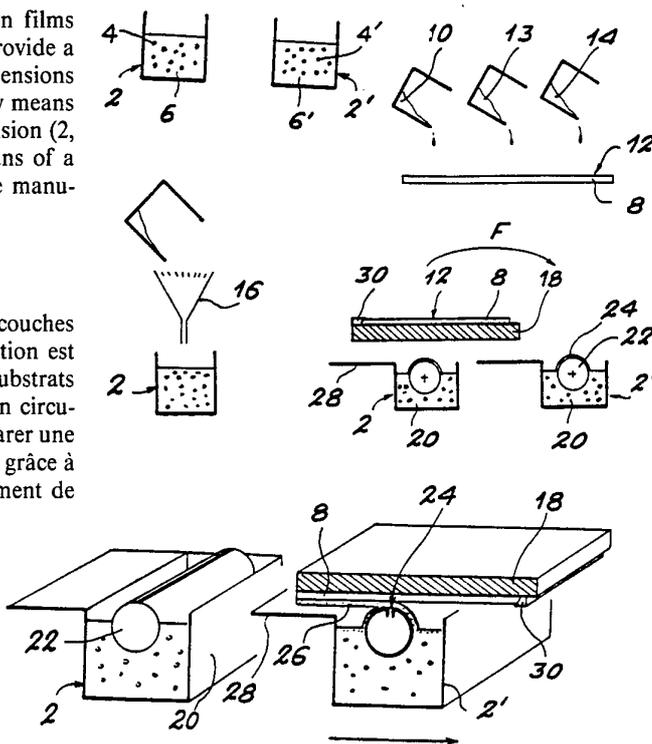
(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C23C 18/12, B05D 1/26 C04B 41/45, C03C 17/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/01598 (43) Date de publication internationale: 20 janvier 1994 (20.01.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00707 (22) Date de dépôt international: 8 juillet 1993 (08.07.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/08524 9 juillet 1992 (09.07.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMIS- SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris Cédex 15 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FLOCH, Hervé [FR/ FR]; 4 ter, résidence "Les Cèdres", Avenue du Général- Leclerc, F-91800 Brunoy (FR). BELLEVILLE, Philippe [FR/FR]; 6, rue du Château-du-Loir, F-92400 Courbe- voie (FR).	(74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: AU, JP, KR, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THIN FILMS HAVING OPTICAL PROPERTIES**(54) Titre:** PROCEDE DE FABRICATION DE COUCHES MINCES PRESENTANT DES PROPRIETES OPTIQUES**(57) Abstract**

The invention relates to a method for fabricating thin films having optical properties, the aim of the invention being to provide a method for treating particularly planar substrates of large dimensions and possibly non-circular shape. This objective is achieved by means of a method comprising the preparation of a colloidal suspension (2, 2') and depositing the suspension on a substrate (8) by means of a coating cylinder (22). This invention enables particularly the manufacture of dielectric mirrors and non-reflecting films.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques. Le but de l'invention est de réaliser un procédé permettant de traiter notamment des substrats plans, de grandes dimensions et de forme éventuellement non circulaire. Ce but est atteint à l'aide d'un procédé consistant à préparer une suspension colloïdale (2, 2') et à la déposer sur un substrat (8) grâce à un cylindre d'enduction (22). Cette invention permet notamment de fabriquer des miroirs diélectriques et des couches antireflet.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	B Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

PROCEDE DE FABRICATION DE COUCHES MINCES
PRESENTANT DES PROPRIETES OPTIQUES

DESCRIPTION

5

La présente invention concerne un procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques.

10 Ce procédé permet de fabriquer des couches minces présentant par exemple des propriétés antireflet, hydrophobes ou de résistance à l'abrasion. Ces couches minces peuvent également présenter les propriétés d'un miroir diélectrique qui réfléchit une ou plusieurs longueurs d'onde spécifiques tout en présentant une
15 absorption intrinsèque relativement faible.

Les couches minces concernent un substrat organique ou inorganique, (c'est-à-dire notamment les plastiques ou les substrats vitreux), revêtu d'un film présentant justement les propriétés optiques
20 recherchées. Ces couches minces trouvent une multitude d'applications, notamment dans les domaines suivants : les lasers de forte puissance, les applications solaires, thermiques et photovoltaïques, les systèmes optiques intégrés ou encore dans les applications
25 architecturales comme les panneaux vitrés en extérieur. Dans le domaine des applications solaires, ces couches minces sont d'ores et déjà utilisées dans des systèmes optiques pour minimiser les pertes thermiques, concentrer et focaliser l'énergie lumineuse et enfin
30 protéger certains éléments absorbants.

Le grand intérêt suscité par ces couches minces à propriétés optiques a entraîné la mise au point de divers procédés de fabrication.

35 Hormis les techniques classiques permettant de déposer des couches optiques sur divers substrats,

à savoir, l'évaporation sous vide, le plasma réactif et les procédés de fluorination, qui sont coûteuses et entraînent des traitements thermiques à des températures élevées, on connaît d'après l'art antérieur, 5 les techniques de chimie douce telles que les procédés de dépôt par voie sol-gel. Ce type de procédé permet l'élaboration de films disposés sur des substrats et présentant des propriétés optiques diverses, sans avoir recours à une étape thermique à des températures éle- 10 vées.

Parmi les procédés de dépôt par voie sol-gel, l'une des techniques consiste à préparer des solutions traitantes de nature colloïdale et à les déposer sur un substrat. En d'autres termes, cette technique consis- 15 te à former une suspension stable et homogène de particules solides (colloïdes) dans un solvant liquide, cette suspension constituant ce que l'on appelle un "sol", puis à laisser évaporer ce solvant. Pour la réalisation de couches minces, le solvant utilisé, 20 doit être suffisamment volatil pour s'évaporer facilement et laisser place à un dépôt de particules solides sur le substrat. Le sol préparé est généralement déposé sur le substrat par des techniques de trempage (connues sous le terme anglais de "dip-coating"), par enduction centrifuge ("spin-coating" en anglais), par épendage 25 ("spray-coating" en anglais), par engobage ("slip-casting" en anglais) ou à l'aide d'un couteau horizontal ("tape-casting" en anglais).

Des exemples de réalisation de couches minces 30 par voie sol-gel sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet américain 7 148 458 (NTIS), correspondant aux brevets US 4,929,278 et US 4,966,812, ou dans les brevets US 2,432,483 et US 4,271,210.

Par ailleurs, des procédés de dépôt de ces 35 couches colloïdales sont également décrits. Ainsi,

un article intitulé "Colloidal Sol-Gel Optical Coatings" paru dans "The American Ceramic Society Bulletin", vol. 69, n° 7, pp. 1141-1143 (1990), décrit la possibilité de réaliser le dépôt de plusieurs couches de matières colloïdales par enduction centrifuge, afin de fabriquer les composants optiques d'un laser. Cet article précise qu'en utilisant les suspensions colloïdales sol-gel et en choisissant judicieusement les solvants volatils constituant la phase liquide du milieu colloïdal, il est possible d'effectuer des traitements à température ambiante, sans chauffage excessif du substrat.

Le procédé de dépôt par enduction centrifuge présente toutefois un certain nombre d'inconvénients. En effet, la taille des substrats est limitée à des substrats de petites dimensions et les coins des substrats carré ou rectangulaire ne sont pas correctement revêtus d'une couche uniforme de la substance que l'on souhaite y déposer.

Les autres techniques de dépôt présentent également un certain nombre d'inconvénients.

La technique de trempage ("dip-coating") nécessite la préparation de grandes quantités de solution pour immerger le substrat à traiter. Ceci devient peu avantageux dans le cas de revêtements multicouches pour des optiques de grandes dimensions. Les techniques de dépôts classiques par évaporation sous vide (PVD, CVD) permettent de réaliser des dépôts de bonne qualité mais nécessitent pour cela une mise en oeuvre lourde et coûteuse (emploi d'une cloche à évaporation).

Par ailleurs, on connaît d'après la demande de brevet DE 39 39 501, un dispositif d'enduction laminaire permettant d'effectuer des dépôts de couches sur des substrats plans. Il est ainsi possible de réaliser des revêtements photographiques aussi bien

qu'électroniques (écrans plats).

Enfin, on connaît également d'après le brevet
US-4,370,356, un procédé de dépôt utilisant un cylindre
creux rempli de la substance à déposer et que l'on
5 déplace en translation par rapport à un substrat, de
façon à déposer à la surface de celui-ci une couche
mince de ladite substance. Ce procédé est plus
particulièrement destiné au dépôt de résines
photosensibles, de laques, de couches antireflet ou
10 de polyimides.

La présente invention a pour objet de remédier
aux inconvénients des techniques de réalisation de
couches minces de l'art antérieur.

A cet effet, l'invention concerne un procédé
15 de fabrication de couches minces présentant des proprié-
tés optiques.

Selon les caractéristiques de l'invention,
ce procédé comprend les étapes consistant à :

- préparer au moins une suspension colloïdale
20 comprenant des colloïdes conférant lesdites propriétés
optiques, dispersés dans un solvant, cette suspension
colloïdale présentant une viscosité comprise entre
1 et 5 mPa.s,

- placer le substrat destiné à être recouvert
25 de la couche mince sur un support,

- introduire ladite suspension colloïdale
sous pression, à l'intérieur d'un cylindre d'enduction,

- déplacer ledit cylindre en translation
et à vitesse constante, sous la surface à traiter du
30 substrat, de façon que le ménisque de suspension col-
loïdale formé à la périphérie du cylindre d'enduction,
assure le dépôt d'une couche mince de nature colloïdale
sur la surface dudit substrat,

- déplacer également en translation et après
35 le passage du cylindre d'enduction, un masque,

parallèlement au plan de la surface du substrat,

- laisser sécher ledit substrat ainsi recouvert.

5 Ce procédé couvre un grand nombre d'applications dans le domaine des revêtements à propriétés optiques, tant par sa simplicité d'exécution (température et pressions ordinaires), que par son faible coût. Il permet notamment le dépôt de couches minces obtenues par la voie sol-gel colloïdale, c'est-à-dire le dépôt
10 de suspensions colloïdales de très faible viscosité. Il permet également de procéder à l'enduction de substrats optiques plans ou à grand rayon de courbure, de nature diverse (minérale ou organique) ou de géométrie variée (angulaire ou circulaire).

15 En outre, ce procédé permet de travailler sur des grandes surfaces qui ne sont pas circulaires, alors que cette limitation est imposée par un procédé de traitement par centrifugation. De plus, ce procédé permet d'utiliser une très faible quantité de "sol"
20 pour former la couche mince. Ceci entraîne un coût initial très avantageux comparé aux techniques d'évaporation classiques et permet en outre d'éviter une pollution importante de l'environnement.

25 Enfin, l'utilisation d'un masque permet d'éviter que la surface du substrat à traiter soit directement en contact avec l'atmosphère ambiante une fois la couche mince déposée. La surface du substrat ou plutôt de la couche mince est donc protégée immédiatement après le dépôt et pendant quelques
30 secondes après. Le séchage s'en trouve homogénéisé car les vapeurs de solvant sont suffisamment confinées entre le masque et le substrat. En outre, le dépôt effectué est propre, la vitesse de séchage est contrôlée et les turbulences d'air autour du dépôt sont évitées.

35 De façon avantageuse, la vitesse de dépla-

cement du cylindre d'enduction est comprise entre environ 1 et 10 mm par seconde.

L'épaisseur de la couche mince obtenue étant directement proportionnelle à la vitesse d'enduction, cette gamme de vitesse permet d'obtenir le dépôt de couches colloïdales très minces.

De préférence, on utilise des moyens pour rompre le ménisque à la fin du dépôt de la couche mince sur le substrat.

Ceci permet de réaliser la finition du bord du substrat sans occasionner d'effets de surépaisseur importants.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de fabrication est réalisé en utilisant alternativement une première suspension colloïdale comprenant des colloïdes choisis parmi l'oxyde de silicium, le fluorure de calcium ou le fluorure de magnésium et dispersés dans un solvant et une deuxième suspension colloïdale comprenant des colloïdes choisis parmi l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'hafnium, l'oxyde de thorium, l'oxyde de tantale, l'oxyde de niobium, l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de scandium ou l'oxyde de lanthane et dispersés dans un solvant.

Il est ainsi possible de réaliser des miroirs diélectriques.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description suivante d'un mode de réalisation préférentielle de l'invention donné à titre d'exemple illustratif et non limitatif, cette description étant faite en faisant référence aux dessins joints, dans lesquels :

- les figures la à le illustrent respectivement les différentes étapes du procédé de fabrication des couches minces selon l'invention.

Comme illustré en figure 1a, le procédé selon l'invention consiste à préparer tout d'abord au moins une suspension colloïdale 2, éventuellement une seconde ou une troisième référencée 2', comprenant des colloïdes 4, 4' conférant les propriétés optiques recherchées, ces colloïdes étant dispersés dans un solvant 6, 6'.
5 Certaines suspensions colloïdales 2, 2' préférées selon l'invention seront décrites ultérieurement. Ces suspensions colloïdales 2, 2' ont généralement une viscosité comprise entre 1 et 5 mPa.s.
10

Comme illustré en figure 1b, le substrat 8 sur lequel sera effectué le dépôt de la couche mince est tout d'abord soumis à un nettoyage méticuleux. Ce substrat peut être indifféremment de nature organique ou inorganique en fonction des applications envisagées.
15 Une solution aqueuse détergente 10, contenant par exemple de l'eau désionisée et du Triton-XTM 100, (marque déposée), est tout d'abord appliquée sur la surface 12 à traiter du substrat 8. Ensuite, on effectue un rinçage à l'aide, par exemple, d'eau désionisée 13,
20 puis un deuxième nettoyage à l'éthanol 14, filtré à 0,2 micron.

Lorsque le substrat 8 est de nature inorganique, le nettoyage comprend en outre une étape supplémentaire, (non représentée sur la figure 1b) et consistant à exposer le substrat 8 sous rayonnement UV, en présence d'ozone. Il en résulte une hydrophilie accrue de la surface 12 du substrat et par conséquent une meilleure mouillabilité lors du dépôt.
25

Comme illustré en figure 1c, avant utilisation, chaque suspension colloïdale 2, 2' est filtrée sur une membrane 16 en fibre de verre ou en Téflon (marque déposée), fabriquée par E.I. Du Pont de Nemours et Co. Wilmington, DE, suivant le cas.
30

L'appareil de dépôt par enduction utilisé
35

ici est illustré schématiquement aux figures 1d et
le. Il est décrit plus en détail dans la demande de
brevet DE 39 39501 évoquée précédemment. Cet appareil
comprend un support 18 sur lequel est placé le substrat
5 8 et au moins un réservoir 20, (de préférence deux
ou plus), destiné à recevoir les solutions colloïdales
2, 2' et pouvant se déplacer en translation le long
du substrat 8, grâce à des mécanismes moteurs qui sont
voisins de ceux décrits dans le document allemand
10 précédemment évoqué. Chacun de ces réservoirs 20
comprend un cylindre d'enduction 22. Les mécanismes
moteurs ont été améliorés de façon que le déplacement
du cylindre d'enduction 22 s'effectue à une vitesse
uniforme et sans secousses, pour obtenir le dépôt le
15 plus homogène possible.

Après que les suspensions colloïdales 2,
2' aient été filtrées, on les introduit dans les cir-
cuits d'alimentation en fluide (non représentés) de
l'appareil d'enduction laminaire, de façon à charger
20 les réservoirs 20. Cette étape est illustrée en figure
1d. Les réservoirs 20 ont une capacité d'environ 0,4 l.
Un système de pompage en continu assure la mise sous
pression, la circulation et l'homogénéisation de la
solution colloïdale 2, 2'. Les circuits sont suffisam-
25 ment hermétiques pour limiter l'évaporation des solvants
6, 6' utilisés lors du traitement.

Ensuite, le substrat 8 à recouvrir est instal-
lé sur le support de traitement 18, de façon que sa
face 12 à traiter soit dirigée vers le haut (voir figure
30 1d). Il est maintenu en contact avec ce support, par
aspiration à l'aide d'une pompe à vide primaire, par
exemple. L'ensemble support 18 et substrat 8 est ensuite
retourné manuellement (flèche F), de façon à présenter
la face 12 du substrat à l'envers, c'est-à-dire dirigée
35 vers le bas par rapport à la figure 1d.

Le dépôt s'effectue alors de la façon décrite ci-après. Comme illustré en figure 1e, le cylindre d'enduction 22 est déplacé selon un mouvement de translation uniforme, à quelques dixièmes de millimètres sous la face à traiter 12 du substrat 8, l'axe longitudinal du cylindre 22 étant perpendiculaire au déplacement effectué. Un ménisque 24 de suspension colloïdale formé à la périphérie du cylindre d'enduction 22 et plus précisément le long d'une de ses génératrices, assure tout au long de son déplacement, la formation de la couche mince 26 sur la face 12 du substrat 8.

Le ménisque 24 peut être créé par un cylindre d'enduction 22 du type microporeux, présentant des tailles de pores de 10 microns ou du type présentant une fente longitudinale le long de l'une de ces génératrices.

La viscosité des solutions utilisées est généralement comprise entre 1 et 5 mPa.s. On notera que si la solution colloïdale était trop visqueuse, elle risquerait d'obturer les canaux d'alimentation de l'appareil d'enduction et si elle était trop fluide, elle risquerait de ne pas accrocher correctement sur le substrat 8.

En vue de contrôler l'évaporation du solvant 6, 6', lors du séchage de la couche mince 26, le réservoir 20 est muni d'un masque 28 formé d'une plaque s'étendant depuis l'un de ses rebords, horizontalement, parallèlement au support 18 et donc au substrat 8. Lorsque le cylindre 22 est déplacé en translation, le masque 28 l'est donc également. Les dimensions de ce masque 28 sont supérieures ou égales à celles du substrat 8 de façon à le recouvrir intégralement. Ce masque permet de confiner les vapeurs du solvant 6, 6' et de limiter les absences d'homogénéité de sécha-

ge. Ceci permet d'obtenir un dépôt d'épaisseur régulière et donc des propriétés optiques excellentes et uniformes. Le réglage de la distance entre le masque 28 et la surface 26 de la couche mince s'optimise selon
5 les propriétés de volatilité des solvants 6, 6' utilisés, l'écoulement d'air autour de l'appareil d'enduction, la viscosité de la solution colloïdale 2, 2' ou sa concentration.

En outre, comme illustré en figures 1d et
10 le, le support 18 du substrat 8 comprend un couteau 30 qui permet de rompre le ménisque 24 formé sur le cylindre 22 à la fin du déplacement dudit cylindre, afin d'éviter au niveau de la couche mince 26, l'apparition d'effets de bords importants.

15 La vitesse de translation du cylindre d'enduction 22 est contrôlée par l'application d'une tension précise aux bornes d'un moteur à courant continu, (non décrit et non représenté sur les figures 1d et 1e) mais illustré dans la demande de brevet DE 39 39501.
20 En effet, il est impératif d'avoir une vitesse constante pour avoir un dépôt d'une épaisseur régulière. En outre, l'épaisseur de la couche obtenue est directement proportionnelle à la vitesse d'enduction. Dans le cas des suspensions colloïdales utilisées dans l'invention
25 et décrites ultérieurement, la vitesse de translation du cylindre est typiquement de quelques millimètres par seconde et plus précisément d'environ 1 à 10 mm/s. Cette vitesse de translation du cylindre 22 correspond à un dépôt d'une couche mince 26, de quelques centaines
30 de nanomètres d'épaisseur.

Enfin, l'homogénéité et la propreté du dépôt sont intimement liées à l'environnement immédiat de l'appareil d'enduction. Il est donc nécessaire d'utiliser une atmosphère de salle blanche (classe 100,
35 norme US) afin de garantir les bonnes performances

optiques des revêtements obtenus par le procédé selon l'invention. De façon avantageuse, on maintient autour de l'appareil d'enduction un flux d'air propre horizontal, en régime lumineux.

5 Après le séchage complet de la première couche mince 26, l'utilisation d'un second réservoir 20 rempli d'une solution colloïdale différente de la première permet l'élaboration de dépôts multicouches.

10 Grâce au procédé de fabrication selon l'invention, il est possible de réaliser des dépôts antireflet. On dépose alors dans ce cas, une solution colloïdale 2 formée par une suspension alcoolique de silice colloïdale (particules d'environ 200 Å de diamètre) dont la stabilité est garantie par un catalyseur (tel l'ammoniaque). La concentration en masse de silice est de l'ordre de quelques pourcents par rapport à la proportion en solvant. L'alcalinité du milieu se caractérise par un pH 10 et la viscosité par une valeur proche de 1 mPa.s. Pratiquement, le sol de silice 20 2 est obtenu par une hydrolyse d'un précurseur de type alcoxyde, comme par exemple le tétraéthylorthosilicate, en milieu alcoolique basique. L'alcool aliphatique couramment utilisé comme solvant est par exemple l'éthanol. Le substrat est de nature organique 25 (plastique) ou minérale (verre).

Lorsque les substrats craignent les atmosphères humides comme les cristaux de KDP utilisés en conversion de fréquence par exemple, une couche de silicone est déposée préalablement à celle de silice. 30 Le film de silicone dense est réalisé à partir de résines commerciales (Owens Illinois Inc.) qui sont des alkyl/arylalcoxy-siloxanes solubilisés dans un solvant alcoolique et convertis en réseau polymérique silicone par traitement thermique à 180°C environ 35 pendant une dizaine d'heures.

Afin d'améliorer les caractéristiques de résistance à l'abrasion des dépôts antireflet, il est possible d'effectuer une exposition de la couche de silice colloïdale à une atmosphère alcaline (vapeurs ammoniacales, par exemple), pendant quelques heures. Ce traitement renforce suffisamment la cohésion des colloïdes entre eux et autorise un toucher précautionneux de la couche ainsi qu'un essuyage à l'aide d'un tissu imbibé d'alcool.

Grâce au procédé de fabrication selon l'invention, il est également possible, par exemple, de réaliser un matériau présentant simultanément des propriétés antireflet, hydrophobe et de résistance à l'abrasion. A cet effet, le procédé selon l'invention consiste alors, à déposer successivement sur un substrat 8 de nature organique ou inorganique, premièrement une couche de promoteur d'adhérence, puis une couche antireflet de nature colloïdale, ensuite une couche d'agent de couplage et enfin une couche anti-abrasive. La couche de promoteur d'adhérence est réalisée dans un matériau choisi parmi les silanes. La couche antireflet 2 est formée de colloïdes de silice 4 enrobés dans un liant de siloxanes. La couche d'agent de couplage est réalisée dans un matériau choisi parmi les silazanes et la couche anti-abrasive est réalisée à l'aide d'un polymère fluoré.

Grâce au procédé de fabrication selon l'invention, il est également possible de réaliser, par exemple, des miroirs diélectriques interférentiels comprenant un substrat recouvert d'un film diélectrique qui réfléchit sélectivement une ou plusieurs longueurs d'onde souhaitées. Ces miroirs diélectriques comprennent généralement une alternance d'une couche de suspension colloïdale d'un indice de réfraction donné et une deuxième couche de suspension colloïdale à indice de

réfraction supérieur à celui de la première suspension.

Dans ce cas, on utilise comme substrat 8 un substrat de nature organique ou inorganique et en particulier siliceux, métallique ou encore céramique.

5 La première suspension colloïdale 2, comprend des colloïdes 4 choisis parmi l'oxyde de silicium, le fluorure de calcium ou le fluorure de magnésium et dispersé dans un solvant 6 choisi parmi les alcools aliphatiques saturés de formule ROH où R représente
10 un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

La deuxième suspension colloïdale 2' dont l'indice de réfraction est supérieur à celui de la première suspension 2 comprend des colloïdes 4' choisis
15 parmi l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'hafnium, l'oxyde de thorium, l'oxyde de tantale, l'oxyde de niobium, l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de scandium ou l'oxyde de lanthane et dispersés dans un solvant 6' de même nature que celui qui vient d'être cité.

20 Les suspensions colloïdales 2, 2' utilisées sont issues de précurseurs ioniques (sels d'acide) purifiés par recristallisation ou de précurseurs moléculaires (alkoxydes) purifiés par distillation.

De préférence, ces sols sont fabriqués respectivement selon les méthodes de Stober (J. Colloid Interface Sci., 26, pp. 62-69, 1968) pour SiO₂, de Thomas (Appli. Opt. 26, 4688, 1987) pour TiO₂, de Clearfield (Inorg. Chem., 3, 146, 1964) pour ZrO₂ et HfO₂, de O'Connor (brevet U.S. 3 256 204, 1966) pour ThO₂, de
25 Yoldas (Am. Cer. Soc. Bull. 54, 289, 1975) pour AlOOH, de S. Parraud (MRS, Better Ceramics Through Chemistry, 1991) pour Ta₂O₅ et Nb₂O₅, et enfin de Thomas (Appl. Opt., 27, 3356, 1988) pour CaF₂ et MgF₂.

30 Les précurseurs ioniques sont choisis le plus souvent parmi les chlorures, les oxychlorures,

les perchlorates, les nitrates, les oxynitrates ou encore les acétates.

Les précurseurs moléculaires sont de préférence choisis parmi les alkoxydes de formule molaire
5 M(OR)_n, (M représentant un métal ou un élément du groupe III ou IV, OR un radical alkoxy de 1 à 6 atomes de carbone et n représentant la valence du métal). Dans les méthodes décrites précédemment, le précurseur est hydrolysé ou fluoré, puis polymérisé jusqu'à l'obtention
10 d'un produit fini, insoluble dans le solvant choisi, nucléé et appelé suspension colloïdale.

Dans tous les exemples qui viennent d'être décrits, il est possible de traiter le substrat 8 recouvert d'au moins une couche mince 26 par des vapeurs
15 alcalines, afin notamment d'améliorer les propriétés de tenue mécanique et de tenue du flux des couches ainsi déposées.

Grâce au procédé selon l'invention, on a pu réaliser un certain nombre de substrats recouverts
20 de couches minces différentes. Les exemples pratiques de réalisation sont illustrés ci-après.

Exemple 1

Le substrat 8 utilisé est un substrat en verre (glace blanche B270) de surface 200x200 mm² et
25 d'épaisseur 6 mm. La qualité du polissage est de 3λ (λ=1,06 micron) et l'indice de réfraction est de 1,52 à une longueur d'onde de 600 nm. Ce substrat 8 est nettoyé selon la procédure suivante : nettoyage de la surface avec une solution d'acide fluorhydrique
30 diluée à 1% en volume, puis rinçage abondant à l'eau pure désionisée, nettoyage à l'aide d'une solution détergente de savon végétal (Green Soap ; Eli Lilly & Co) ; rinçage à l'eau pure, puis à l'alcool éthylique filtré à 0,2 micron.

35 1) on a préparé une suspension colloïdale

2 en mélangeant 1046,3 g d'éthanol absolu avec 136,7 g de tétraéthylorthosilicate distillé (167°C, 10⁵Pa). Le mélange est homogénéisé par agitation pendant 5 minutes. En maintenant cette agitation, on additionne
5 alors 36,3 g d'ammoniaque à 28% minimum. La réaction d'hydrolyse nécessite un minimum de 48 h à 25°C pour être complète. Il survient alors une opalescence qui témoigne de la formation de colloïdes de silice. La mesure granulométrique effectuée révèle un diamètre
10 moyen des colloïdes de 21 ± 9 nm. Le pH final de ce sol est d'environ 10,5 et la concentration massique en SiO₂ est de 3,2%. Avant utilisation le sol de silice est filtré à 0,2 micron.

2) On remplit le premier circuit de dépôt de l'appareil d'enduction avec environ 400 cm³ du sol de silice 2. Les paramètres de dépôt sont ajustés comme suit, vitesse de translation : 5 mm/seconde, distance masque 28/substrat 8 : 4 mm, temps de séchage : 2 minutes.

20 Le substrat 8 ainsi traité révèle par spectrophotométrie les facteurs de transmission suivants :

T = 95,8% à 1100 nm (maximum),

T = 95,6% à 1200 nm

T = 95,4% à 1000 nm.

25 Ces mesures sont précises à $\pm 0,3\%$ en transmission et sont représentatives de l'ensemble de la surface traitée antireflet.

L'indice de réfraction de la couche de SiO₂ est dans ces conditions de dépôt de 1,22 à 1060 nm ;
30 ce qui correspond à une porosité de l'ordre de 50%.

Exemple 2

Le substrat 8 utilisé est un substrat en verre (glace blanche B270) de surface 200x200 mm² et d'épaisseur 6 mm. Le polissage est de qualité 3 λ
35 ($\lambda=1,06$ micron) et l'indice de réfraction est de 1,52

pour une longueur d'onde de 600 nm. La procédure de nettoyage du substrat 8 est la suivante : nettoyage de la surface avec une solution d'acide fluorhydrique diluée à 1% en volume puis rinçage à l'eau pure désionisée, nettoyage à l'aide d'une solution détergente de savon végétal (Green Soap), rinçage à l'eau pure désionisée puis à l'alcool éthylique filtré à 0,2 micron.

1) On a préparé une suspension colloïdale
2 comme dans l'exemple 1.

2) On remplit le premier circuit de dépôt de l'appareil d'enduction avec environ 400 cm³ du sol de silice 2. On effectue un dépôt sur le substrat 8 selon la procédure suivante, vitesse de translation : 6,5 mm/seconde, distance masque 28/substrat 8 : 4 mm, temps de séchage : 2 minutes.

3) Le substrat 8 ainsi traité est alors mise en confinement ammoniacal dans une enceinte close (de volume 5 dm³) contenant environ 500 cm³ d'ammoniaque à 28% minimum dans son fond. Le substrat est maintenu en présence de ces vapeurs alcalines pendant un minimum de 10h afin de présenter des qualités de résistance à l'abrasion.

4) On procède alors au traitement antireflet de l'autre face du substrat selon les mêmes paramètres de dépôt qu'en 2).

5) Le substrat traité sur les deux faces est mis à nouveau en confinement ammoniacal selon le procédé décrit au paragraphe 3.

Les propriétés apportées par l'ensemble de ce traitement sont :

- des valeurs de transmission optique qui atteignent 99,8% à 1100 nm, 99,5% à 1200 nm et 99,4% à 1000 nm. Ces valeurs sont précises à $\pm 0,3\%$ en transmission et sont représentatives de l'ensemble de la

surface traitée.

- une résistance à l'abrasion des couches déposées qui autorise des essuyages de la surface avec un papier buvard imbibé d'alcool (essuyage connu sous le terme anglais d'essuyage type "Drag wipe").

- des valeurs de tenue au flux laser qui dépasse $18\text{J}/\text{cm}^2$ avec une durée d'impulsion de 3 ns, à une longueur d'onde de l'ordre de 1064 nm et qui excède $45\text{J}/\text{cm}^2$, avec une durée d'impulsion de 8 ns et à une longueur d'onde de l'ordre de 1064 nm.

Exemple 3

Le substrat 8 utilisé est identique à celui de l'exemple 1 et a été préparé de la même façon.

1) On prépare une suspension colloïdale 2 de façon identique à celle décrite dans les exemples 1 et 2.

2) On prépare en outre une suspension colloïdale 2' en hydrolysant vigoureusement 246g de sec-butoxyde d'aluminium (1 mole) dans 3000g d'eau désionisée (166 moles à 65°C). On obtient alors un précipité blanchâtre volumineux d'oxyde d'aluminium hydraté. On extrait alors l'isobutanol par distillation à 98°C à la pression atmosphérique (10^5Pa) et on porte l'ensemble à reflux à 100°C . On peptise alors le précipité par ajout de 7,0g d'acide chlorhydrique concentré (0,07 mole) et on maintient l'ensemble sous reflux total pendant 15 heures environ. On obtient alors un sol colloïdal finement divisé d'aspect opalescent contenant des particules d'alumine hydratée (type boehmite) de morphologie parallélépipédique ($40\text{nm} \times 20\text{nm} \times 50\text{nm}$). La répartition de ces particules est monodispersée. Ce sol d'alumine hydratée est concentré sous vide jusqu'à atteindre 12% en Al_2O_3 (425g). On obtient alors un produit sous forme d'une pâte gélatineuse que l'on peut aisément redisperser sous ultrasons dans des

alcools aliphatiques légers. Typiquement, on
refluidifie ce sol par dilution à 3,5% en Al_2O_3 dans
du méthanol pur. Le pH du sol est ramené de 3,5 à
pH 5,5 par ajout d'oxyde de propylène (epoxy 1-2
5 propane) qui neutralise l'excès d'acide chlorhydrique,
sans perdre la stabilité colloïdale. La proportion
d'oxyde de propylène rajoutée correspond à un rapport
molaire (oxyde de propylène/HCl) de 1 dans le mélange,
et l'équilibre en pH n'est atteint qu'après plusieurs
10 jours d'agitation. Avant utilisation, ce sol est dilué
à 2,5% avec du méthanol et filtré sur un tamis en fibre
de verre.

3) On remplit les deux circuits de dépôt
de l'appareil d'enduction laminaire avec respectivement
15 400 cm^3 du sol 2, et 400 cm^3 du sol 2'. On procède
ensuite au dépôt de la couche de silice (sol 2) selon
les paramètres suivants ; vitesse de translation :
5 mm/seconde, distance masque 28/substrat 8 : 4 mm,
temps de séchage : 2 minutes. Sur ce dépôt de SiO_2 ,
20 on réalise ensuite le dépôt d'une couche d'alumine
hydratée (sol 2') selon les paramètres suivants ; vites-
se de translation : 7 mm/s, distance masque 28/substrat
8 : 4 mm, temps de séchage : 2 minutes. On répète cette
procédure de dépôts alternés jusqu'à l'obtention d'un
25 miroir présentant 34 couches au total, c'est-à-dire
17 couches de SiO_2 alternées avec 17 couches
d' $Al_2O_3.H_2O$. Afin de limiter les contraintes d'un
tel empilement, on procède à une immersion du substrat
dans des vapeurs d'ammoniac pendant dix minutes après
30 le dépôt de chaque couche de SiO_2 . Les réponses
spectrales en réflexion sous incidence normale (0°)
sont de 98,9% $\pm 0,5\%$ à une longueur d'onde de 1060 nm
et de 98,1% $\pm 0,7\%$ à 350 nm. Dans ce miroir diélectrique
exempt de craquelures ou d'effets de bord prononcés,
35 les monocouches de SiO_2 et d' $Al_2O_3.H_2O$ ont des indices

de réfraction respectifs de 1,22 et 1,43 à 1060 nm, c'est-à-dire correspondant à des porosités respectives de 50% et 35%.

5 Globalement, les couches minces optiques réalisées répondent à de bons critères de qualité en matière de propriétés optiques (transmission et réflexion), en matière d'uniformité et de planéité du dépôt et en matière de résistance mécanique et de tenue au flux laser.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de couches minces (26) présentant des propriétés optiques, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
- préparer au moins une suspension colloïdale (2, 2') comprenant des colloïdes (4, 4') conférant lesdites propriétés optiques, dispersés dans un solvant (6, 6'), cette suspension colloïdale présentant une viscosité comprise entre 1 et 5 mPa.s,
 - placer le substrat (8) destiné à être recouvert de la couche mince sur un support (18),
 - introduire ladite suspension colloïdale (2, 2') sous pression, à l'intérieur d'un cylindre d'enduction (22),
 - déplacer ledit cylindre (22) en translation et à vitesse constante, sous la surface (12) à traiter du substrat (8), de façon que le ménisque (24) de suspension colloïdale (2, 2') formé à la périphérie du cylindre d'enduction (22), assure le dépôt d'une couche mince (26) de nature colloïdale sur la surface (12) dudit substrat (8),
 - déplacer également en translation et après le passage du cylindre d'enduction (22), un masque (28), parallèlement au plan de la surface (12) du substrat (8),
 - laisser sécher ledit substrat (8) ainsi recouvert.
2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vitesse de déplacement du cylindre d'enduction (22) est comprise entre environ 1 et 10 mm par seconde.
3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le cylindre d'enduction (22) est muni d'une fente longitudinale

prévue le long de l'une de ces génératrices.

4. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cylindre d'enduction (22) est un cylindre microporeux.

5 5. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des moyens (30) pour rompre le ménisque (24), à la fin du dépôt de la couche mince (26) sur le substrat (8).

10 6. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'avant d'effectuer le dépôt de la suspension colloïdale (2, 2'), on nettoie le substrat (8) à l'aide d'une solution aqueuse détergente et d'une solution d'éthanol.

15 7. Procédé de fabrication selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat (8) est inorganique et en ce qu'après l'étape de nettoyage, le substrat (8) est soumis à un traitement aux rayonnements ultraviolets, en présence d'ozone.

20 8. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer une suspension colloïdale (2) comprenant des colloïdes d'oxyde de silicium dispersés dans un alcool aliphatique.

25 9. Procédé de fabrication selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on dépose sur le substrat (8), une couche de silicone, avant d'effectuer le dépôt de la couche mince (26) d'oxyde de silicium.

30 10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer alternativement une première suspension colloïdale (2) comprenant des colloïdes (4) choisis parmi l'oxyde de silicium, le fluorure de calcium ou le fluorure de magnésium et dispersés dans un solvant (6) et une deuxième suspension colloïdale (2') comprenant des colloïdes (4') choisis

35

5 parmi l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'hafnium, l'oxyde thorium, l'oxyde de tantale, l'oxyde de niobium, l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de scandium ou l'oxyde de lanthane et dispersés dans un solvant (6').

11. Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que le solvant (6, 6') est choisi parmi les alcools aliphatiques saturés de formule ROH où R représente un alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

12. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire à l'intérieur d'un cylindre d'enduction (22) puis à déposer successivement grâce à ce cylindre,

15 - une couche de promoteur d'adhérence réalisée dans un matériau choisi parmi les silanes,

- une couche antireflet formée de colloïdes de silice enrobés d'un liant siloxane,

20 - une couche d'agent de couplage réalisée dans un matériau choisi parmi les silazanes, et

- une couche anti-abrasive d'un polymère fluoré.

13. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que les couches déposées sont traitées par des vapeurs alcalines.

FIG 1 a.

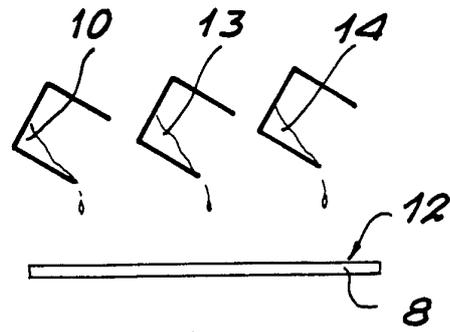
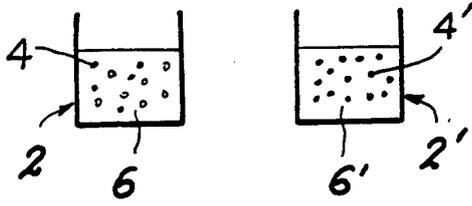


FIG 1 b.

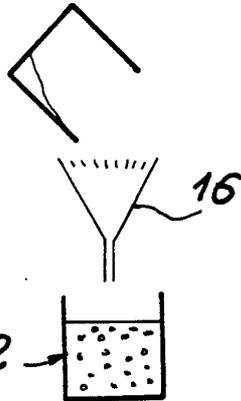


FIG 1 c.

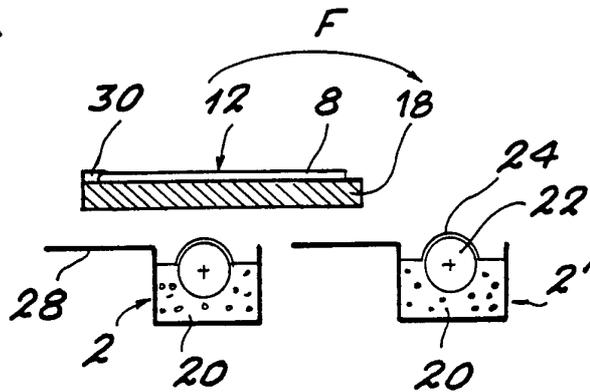


FIG 1 d.

FIG 1 e.

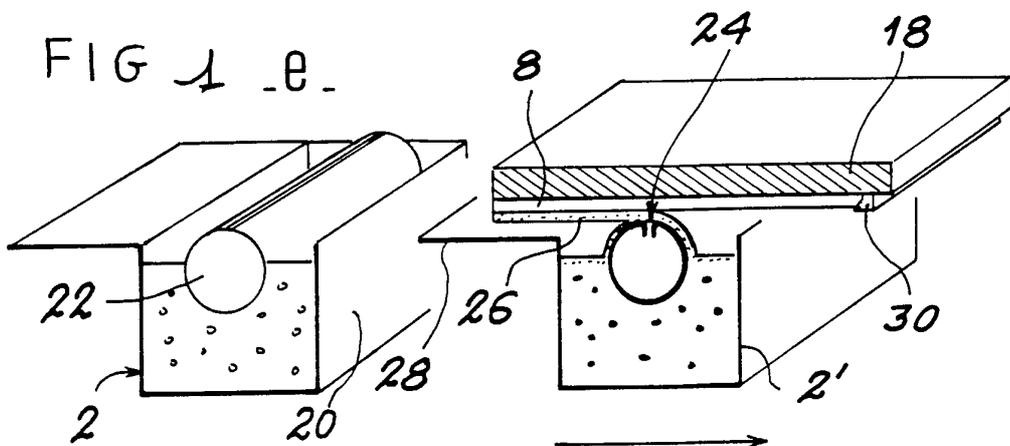


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 93/00707

International Application No

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5 C23C18/12;	B05D1/26;	C04B41/45; C03C17/00
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	C03C ; C23C ; B05D ; C04B B05C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹		
Category ^o	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	GB,A,2 098 510 (INTEGRATED TECHNOLOGIES INC.) 24 November 1982 cited in the application see page 1, line 6 - line 8 see page 1, line 95 - line 100; figures 1,3,4; example 1 ---	1,3,4, 6-11
Y	EP,A,0 414 001 (FHG FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 27 February 1991 see claims ---	1,3,4, 6-11
A	US,A,3 756 196 (S. FURUUCHI ET AL.) 4 September 1973 see column 5, line 59 - column 6, line 43; claim 1; figures 5-7 ---	1,2
-/--		
<p>^o Special categories of cited documents :¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
17 November 1993	28. 10. 93	
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Authorized Officer REEDIJK A.M.E.	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category °	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	DE,A,3 939 501 (CONVAC GMBH) 6 June 1991 cited in the application see the whole document -----	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9300707
SA 76226

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 20/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2098510	24-11-82	US-A- 4370356	25-01-83
		DE-A, C 3145879	16-12-82
		FR-A- 2506183	26-11-82
		JP-C- 1708110	11-11-92
		JP-B- 3049627	30-07-91
		JP-A- 58137470	15-08-83
		NL-A- 8105269	16-12-82

EP-A-0414001	27-02-91	DE-A- 3925462	07-02-91
		JP-A- 3065518	20-03-91

US-A-3756196	04-09-73	BE-A- 737818	02-02-70
		FR-A- 2016192	08-05-70
		GB-A- 1246749	15-09-71

DE-A-3939501	06-06-91	None	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 93/00707

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 5 C23C18/12 B05D1/26 C04B41/45 C03C17/00		
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) CIB 5 C03C C23C B05D C04B B05C		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
8	Y GB,A,2 098 510 (INTEGRATED TECHNOLOGIES INC.) 24 Novembre 1982 cité dans la demande voir page 1, ligne 6 - ligne 8 voir page 1, ligne 95 - ligne 100; figures 1,3,4; exemple 1	1,3,4, 6-11
10	Y EP,A,0 414 001 (FHG FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 27 Février 1991 voir revendications	1,3,4, 6-11
4	A US,A,3 756 196 (S. FURUUCHI ET AL.) 4 Septembre 1973 voir colonne 5, ligne 59 - colonne 6, ligne 43; revendication 1; figures 5-7	1,2
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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		
3	Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 Novembre 1993	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28. 10. 93
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé REEDIJK, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No
PCT/FR 93/00707

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	DE,A,39 39 501 (CONVAC GMBH) 6 Juin 1991 cité dans la demande voir le document en entier -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 93/00707

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2098510	24-11-82	US-A- 4370356	25-01-83
		DE-A, C 3145879	16-12-82
		FR-A- 2506183	26-11-82
		JP-C- 1708110	11-11-92
		JP-B- 3049627	30-07-91
		JP-A- 58137470	15-08-83
		NL-A- 8105269	16-12-82

EP-A-0414001	27-02-91	DE-A- 3925462	07-02-91
		JP-A- 3065518	20-03-91

US-A-3756196	04-09-73	BE-A- 737818	02-02-70
		FR-A- 2016192	08-05-70
		GB-A- 1246749	15-09-71

DE-A-3939501	06-06-91	AUCUN	
