



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**10.11.2021 Bulletin 2021/45**

(51) Int Cl.:  
**G04B 13/02** (2006.01) **G04B 15/14** (2006.01)  
**G04B 17/06** (2006.01) **G04B 18/08** (2006.01)  
**G04B 19/04** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **20173465.4**

(22) Date de dépôt: **07.05.2020**

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Etats d'extension désignés:  
**BA ME**  
Etats de validation désignés:  
**KH MA MD TN**

(72) Inventeurs:  
• **JEANNERET, Sylvain**  
2013 Colombier (CH)  
• **FOURNIER, Rémy**  
2000 Neuchâtel (CH)

(74) Mandataire: **Micheli & Cie SA**  
Rue de Genève 122  
Case Postale 61  
1226 Genève-Thônex (CH)

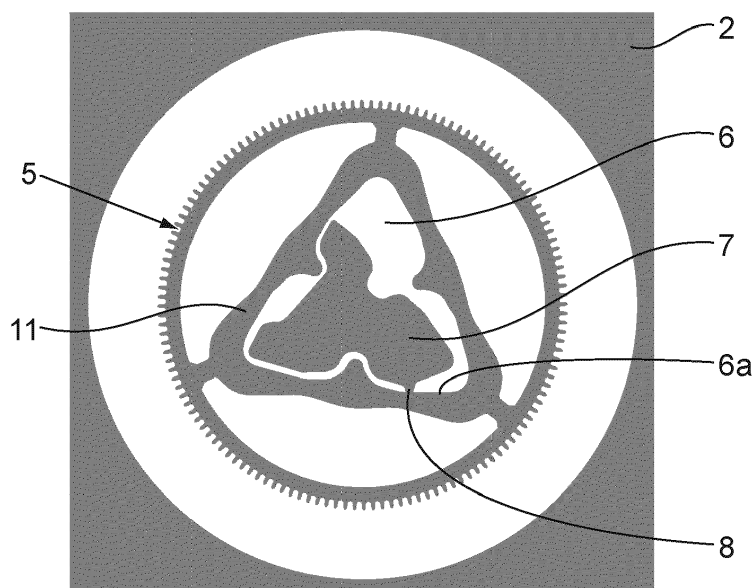
(71) Demandeur: **Patek Philippe SA Genève**  
1204 Genève (CH)

(54) **PROCEDE DE FABRICATION D'UN COMPOSANT HORLOGER EN SILICIUM**

(57) Le procédé de fabrication d'un composant horloger en silicium selon l'invention comprend les étapes suivantes: a) se munir d'une plaquette (1) comprenant une première couche de silicium (2), une deuxième couche de silicium (3) et, entre les deux, une couche intermédiaire d'oxyde de silicium (4); b) graver la première couche de silicium (2) pour y former le composant horloger (5), au moins un élément de liaison (7) situé dans un évidement (6) du composant horloger (5) et au moins une attache (8) reliant cet élément de liaison (7) à une

surface intérieure (6a; 12a) du composant horloger (5); c) éliminer la couche intermédiaire d'oxyde de silicium (4) entre le composant horloger (5) et la deuxième couche de silicium (3) et la laisser au moins partiellement entre l'élément de liaison (7) et la deuxième couche de silicium (3); d) appliquer au moins un traitement au composant horloger (5); e) détacher le composant horloger (5) de la plaquette (1) par rupture ou élimination de l'attache (8).

**Fig.3**



## Description

**[0001]** La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un composant horloger en silicium.

**[0002]** Les composants horlogers en silicium sont généralement fabriqués par gravure ionique réactive profonde - technique également connue sous l'abréviation anglaise DRIE - d'une plaquette de matériau à base de silicium. La plaquette peut être une plaquette de silicium que l'on grave dans toute son épaisseur (cf. par exemple les demandes de brevet EP 1722281, EP 2145857 et EP 3181938) ou un substrat silicium sur isolant dit SOI (silicon on insulator) comprenant une couche supérieure de silicium et une couche inférieure de silicium liées par une couche intermédiaire d'oxyde de silicium, la couche supérieure de silicium étant celle dans laquelle est opérée la gravure (cf. par exemple les demandes de brevet WO 2019/180177 et WO 2019/180596). Par rapport à une simple plaquette de silicium, le substrat silicium sur isolant présente l'avantage de posséder un support rigide (la couche inférieure de silicium, de plus grande épaisseur que la couche supérieure) facilitant sa manipulation et son maintien et une couche d'arrêt (la couche intermédiaire d'oxyde de silicium) permettant d'arrêter la gravure.

**[0003]** Quel que soit le type de plaquette utilisé, plusieurs composants sont gravés simultanément dans la même plaquette et des attaches ou ponts laissés pendant la gravure maintiennent les composants attachés à la plaquette pour d'autres étapes de la fabrication. Les composants sont ensuite libérés de la plaquette par rupture ou élimination des attaches.

**[0004]** De telles attaches, qui relient la périphérie de chaque composant à la plaquette, peuvent poser problème, notamment lorsque la périphérie du composant est une surface fonctionnelle qui ne doit pas voir sa fonction perturbée par des résidus d'attache ou lorsque la surface externe du composant doit présenter un aspect particulièrement soigné, comme par exemple dans le cas d'une aiguille. Dans certains cas, également, en particulier pour des composants portant une micro-denture, la surface extérieure fonctionnelle ne présente pas d'espace libre de taille suffisante pour pouvoir y insérer une attache suffisamment robuste.

**[0005]** La demande de brevet WO 2019/166922 propose un procédé de fabrication d'un spiral horloger selon lequel on se munit d'un substrat en silicium portant une couche d'oxyde de silicium, on forme des trous traversants dans la couche d'oxyde de silicium, on fait croître par épitaxie une couche de silicium sur la couche d'oxyde de silicium, cette couche de silicium remplissant les trous traversants pour former des attaches ou ponts de matière, on grave des spiraux dans la couche de silicium, on élimine la couche d'oxyde de silicium, les spiraux restant attachés au substrat en silicium par lesdites attaches, on soumet les spiraux à des traitements thermiques et enfin on détache les spiraux du substrat en silicium.

**[0006]** Avec un tel procédé, les spiraux restent liés au

substrat après la gravure par des attaches s'étendant hors du plan des spiraux plutôt qu'entre la surface extérieure de la dernière spire et la couche de silicium de gravure comme cela est généralement le cas. Cependant, ce procédé ne permet pas l'emploi de substrats silicium sur isolant du commerce, et faire croître par épitaxie la couche de silicium dans laquelle seront formés les spiraux est une opération compliquée.

**[0007]** La présente invention vise à remédier aux inconvénients susmentionnés, ou au moins à les atténuer, et propose à cette fin un procédé de fabrication selon la revendication 1, des modes de réalisation particuliers étant définis dans les revendications dépendantes.

**[0008]** D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée suivante faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 montre par des vues en coupe schématisées les différentes étapes du procédé de fabrication selon l'invention ;
- la figure 2 montre en vue de dessus un composant horloger gravé dans une couche supérieure de silicium d'une plaquette silicium sur isolant selon un premier exemple de réalisation. Sur cette figure, les traits blancs représentent les vides créés dans la couche supérieure de silicium par la gravure et les zones grises représentent le silicium de la couche supérieure. En plus du composant horloger sont représentés un élément de liaison et des parties sacrificielles gravés dans la couche supérieure de silicium, l'élément de liaison servant à maintenir le composant horloger attaché à la plaquette ;
- la figure 3 montre en vue de dessus le composant horloger de la figure 2 attaché à la plaquette après suppression des parties sacrificielles ;
- la figure 4 montre en vue de dessus un composant horloger gravé dans une couche supérieure de silicium d'une plaquette silicium sur isolant selon un deuxième exemple de réalisation. Sur cette figure, les traits blancs représentent les vides créés dans la couche supérieure de silicium par la gravure et les zones grises représentent le silicium de la couche supérieure. En plus du composant horloger sont représentés un élément de liaison et des parties sacrificielles gravés dans la couche supérieure de silicium, l'élément de liaison servant à maintenir le composant horloger attaché à la plaquette ;
- la figure 5 montre en vue de dessus le composant horloger de la figure 4 attaché à la plaquette après suppression des parties sacrificielles.

**[0009]** Le procédé de fabrication d'un composant horloger en silicium selon l'invention commence par une première étape consistant à se munir d'une plaquette 1 de type silicium sur isolant (figure 1 (a)). Cette plaquette comprend une couche supérieure de silicium 2, une couche inférieure de silicium 3 et, entre les deux, une couche

intermédiaire d'oxyde de silicium 4. Le silicium est monocristallin, polycristallin ou amorphe. Il peut être dopé ou non.

**[0010]** A une deuxième étape du procédé (figure 1 (b)), on structure la couche supérieure de silicium 2 pour y former le composant horloger, désigné par 5. Pour ce faire, on réalise typiquement une gravure ionique réactive profonde précédée d'une opération de photolithographie comme décrit dans la demande de brevet WO 2019/180596. La couche intermédiaire d'oxyde de silicium 4 sert à arrêter la gravure. La couche inférieure de silicium 3, de préférence plus épaisse que la couche supérieure de silicium 2, sert quant à elle de support rigide facilitant la gravure ainsi que les étapes suivantes du procédé. Pendant cette deuxième étape, on laisse dans un évidement 6 du composant horloger 5 (cf. figures 1 (b) et 2) une partie 7 de la couche supérieure de silicium 2 que l'on dénommera « élément de liaison », ainsi qu'une attache ou pont de matière 8 reliant cet élément de liaison 7 à la paroi, 6a, de l'évidement 6. Afin d'accélérer la gravure, on peut aussi laisser, dans d'autres évidements et/ou à l'extérieur du composant horloger 5, des parties sacrificielles en silicium 9 qu'aucune attache ne relie au composant horloger dans la couche supérieure de silicium 2.

**[0011]** A une troisième étape du procédé, dite de sous-gravure (figure 1 (c)), on grave la couche intermédiaire d'oxyde de silicium 4 pour l'éliminer entre le composant horloger 5 et la couche inférieure de silicium 3. Cette étape peut être mise en œuvre par attaque chimique contrôlée, de préférence à la vapeur, à l'aide d'acide fluorhydrique ou d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'éthanol. Cette étape sépare le composant horloger 5 de la couche inférieure de silicium 3 et détache les parties sacrificielles en silicium 9 qui peuvent ainsi être retirées (la figure 3 montre le composant horloger 5 après suppression des parties sacrificielles en silicium 9). Le composant horloger 5 reste cependant attaché à la couche inférieure de silicium 3 par successivement l'attache 8, l'élément de liaison 7 et une partie 10 de la couche intermédiaire d'oxyde de silicium 4 laissée entre l'élément de liaison 7 et la couche 3. En effet, les dimensions de l'élément de liaison 7 sont choisies suffisamment grandes pour qu'après l'élimination de l'oxyde sous le composant horloger 5, l'attache 8 et les parties sacrificielles 9 et jusqu'à l'arrêt de la sous-gravure, de l'oxyde reste sous l'élément de liaison 7.

**[0012]** Dans un premier exemple de réalisation, illustré aux figures 2 et 3, l'évidement 6 du composant horloger 5 dans lequel se trouve l'élément de liaison 7 est le trou central d'un moyeu 11 formé par des bras élastiques permettant un montage élastique du composant sur un axe, et l'attache 8 relie l'élément de liaison 7 à la paroi 6a de ce trou central. Dans un deuxième exemple de réalisation, illustré aux figures 4 et 5, l'évidement 6 du composant horloger dans lequel se trouve l'élément de liaison 7 sépare une serge 12 du composant et l'un des bras élastiques du moyeu 11, et l'attache 8 relie l'élément de

liaison 7 à la surface interne 12a de la serge 12. De manière générale, l'élément de liaison 7 peut être relié à toute surface intérieure du composant horloger, telle que la surface intérieure d'une serge, d'une cavité, d'un trou d'axe ou autre trou d'assemblage, la surface d'un bras intérieur, la surface intérieure ou extérieure d'un moyeu, etc. On pourrait aussi avoir plusieurs éléments de liaison 7 disjoints reliés par des attaches respectives au composant. Le/chaque élément de liaison 7 pourrait en outre être relié au composant par plusieurs attaches. Le composant horloger est par exemple une roue dentée, comme cela est représenté aux figures 2 à 5, une came, une aiguille indicatrice ou un ressort de type spiral ou autre.

**[0013]** Comme la surface extérieure du composant horloger n'a pas besoin d'être reliée par une attache au reste de la plaquette, elle peut être fonctionnelle sur toute sa circonférence et présenter une structure micrométrique du type micro-denture ou autre. De plus, l'état de surface et l'aspect du composant final pourront être optimaux puisque la surface extérieure sera dépourvue de tout résidu d'attache.

**[0014]** Une quatrième étape du procédé (figure 1(d)) consiste à oxyder thermiquement le composant horloger 5. A cet effet, on place la plaquette 1 avec le composant horloger 5 dans un four pour le soumettre à une température comprise entre 800 et 1200°C et à une atmosphère oxydante comprenant du gaz de dioxygène ou de la vapeur d'eau jusqu'à obtenir une épaisseur prédéterminée d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) sur ses surfaces. Cette couche d'oxyde de silicium, 13, se forme en consommant du silicium sur une profondeur correspondant à environ 44% de son épaisseur. L'oxydation est arrêtée avant que la croissance de la couche d'oxyde de silicium 13 sur le composant horloger 5 et sur la couche inférieure de silicium 3 conduise ceux-ci à se toucher.

**[0015]** On désoxyde ensuite le composant horloger en éliminant la couche d'oxyde de silicium 13 par exemple par attaque chimique contrôlée, humide ou à la vapeur, à l'aide d'acide fluorhydrique ou d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'éthanol (figure 1 (e)). Les tailles respectives du composant horloger 5 et de la couche inférieure de silicium 3 sont alors réduites par rapport à la figure 1(c), ce qui augmente leur écartement d.

**[0016]** Puis la séquence d'oxydation-désoxydation illustrée aux figures 1(d) et 1(e) est répétée un certain nombre de fois jusqu'à obtenir une distance d de valeur prédéterminée entre le composant horloger 5 et la couche inférieure de silicium 3.

**[0017]** Les paramètres d'oxydation peuvent varier d'une séquence d'oxydation-désoxydation à la suivante. Par exemple, on peut oxyder l'ensemble 3, 5 plus longtemps dans les dernières séquences que dans les premières puisque plus d'espace est disponible entre le composant horloger 5 et la couche inférieure de silicium 3 pour la croissance de l'oxyde de silicium.

**[0018]** Chaque étape d'oxydation est arrêtée avant que le composant horloger 5 et la couche inférieure de silicium 3 se touchent par l'intermédiaire de la couche

d'oxyde de silicium 13. De la sorte, on supprime le risque que le composant horloger 5 et la couche inférieure de silicium 3 soient attirés l'un vers l'autre et fusionnent lors de l'élimination de la couche d'oxyde de silicium 13.

[0019] En plus d'augmenter l'écartement d, ces séquences d'oxydation-désoxydation permettent d'atténuer les défauts de surface du composant horloger, notamment des ondulations que crée la gravure ionique réactive profonde sur les flancs du composant horloger.

[0020] A une étape suivante du procédé (figure 1(f)), une couche d'oxyde de silicium permanente 14 peut être formée sur le composant horloger, par oxydation thermique ou dépôt, pour augmenter sa résistance mécanique. Le grand écartement d obtenu par les séquences d'oxydation-désoxydation rendent possible la formation d'une couche d'oxyde 14 de grande épaisseur, par exemple environ 3  $\mu\text{m}$  voire plus, alors que le composant est encore attaché à la plaquette 1.

[0021] Les plaquettes silicium sur isolant du commerce sont généralement obtenues par croissance d'une couche d'oxyde sur une plaquette de silicium et soudage par fusion d'une autre plaquette de silicium sur la couche d'oxyde. Du fait du stress compressif qu'elle génère sur la première plaquette de silicium, la couche d'oxyde doit avoir une épaisseur limitée, comprise au maximum entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ . On comprend dès lors l'intérêt de pouvoir accroître à volonté la distance d entre le composant horloger 5 et la couche inférieure de silicium 3 avant la formation de la couche d'oxyde de silicium permanente 14 comme le permet l'invention.

[0022] En alternative à la couche d'oxyde de silicium permanente 14, ou sur cette couche, le composant horloger 5 pourrait recevoir une couche d'un matériau ayant de bonnes propriétés tribologiques, par exemple du carbone cristallisé sous forme de diamant (DLC) ou des nanotubes de carbone, une couche formant une barrière contre l'oxygène ou une couche, par exemple en parylène, servant à contenir les débris en cas de rupture du composant.

[0023] En plus des traitements d'oxydation-désoxydation, ou en alternative à ceux-ci, on pourrait appliquer au composant horloger 5 d'autres traitements tels qu'un recuit dans une atmosphère réductrice selon l'enseignement de la demande de brevet CH 702431.

[0024] Le composant horloger 5 fait typiquement partie d'un lot de composants horlogers identiques fabriqués simultanément dans la plaquette 1. A une dernière étape du procédé, les composants horlogers sont détachés de la plaquette 1 par rupture ou élimination des attaches 8. On peut à cet effet tourner les composants horlogers par rapport à la plaquette 1 au moyen de brucelles jusqu'à casser les attaches 8, ou couper ces dernières par laser.

[0025] La présente invention autorise un travail complet sur le ou les composants horlogers pendant qu'ils sont liés à la plaquette. On peut ainsi atteindre des niveaux de qualité élevés et répétables avec une bonne uniformité entre les différents composants.

[0026] Les composants horlogers pourront être inté-

grés dans des pièces d'horlogerie telles que des montres-bracelets, des montres de poches ou des pendulettes.

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'un composant horloger en silicium comprenant les étapes suivantes :

- a) se munir d'une plaquette (1) comprenant une première couche de silicium (2), une deuxième couche de silicium (3) et, entre les deux, une couche intermédiaire d'oxyde de silicium (4) ;
- b) graver la première couche de silicium (2) pour y former le composant horloger (5), au moins un élément de liaison (7) situé dans un évidement (6) du composant horloger (5) et au moins une attache (8) reliant cet élément de liaison (7) à une surface intérieure (6a ; 12a) du composant horloger (5) ;
- c) éliminer la couche intermédiaire d'oxyde de silicium (4) entre le composant horloger (5) et la deuxième couche de silicium (3) et la laisser au moins partiellement entre l'élément de liaison (7) et la deuxième couche de silicium (3) ;
- d) appliquer au moins un traitement au composant horloger (5) ;
- e) détacher le composant horloger (5) de la plaquette (1) par rupture ou élimination de l'au moins une attache (8).

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'évidement (6) est un trou destiné à servir à l'assemblage du composant horloger (5) avec un élément, par exemple un axe.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'évidement (6) sépare un moyeu (11) et une serge (12) du composant horloger (5).

4. Procédé selon la revendication 1 ou 3, **caractérisé en ce que** la surface intérieure (12a) est la surface intérieure d'une serge (12) du composant horloger (5).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'étape b) comprend une gravure ionique réactive profonde.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'étape b) laisse des parties sacrificielles (9) dans la première couche de silicium (2) qui sont ensuite détachées par l'étape c).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'étape d) comprend une phase d'oxydation thermique suivie d'une phase

de désoxydation, la phase d'oxydation thermique étant arrêtée avant que le composant horloger (5) et la deuxième couche de silicium (3) se touchent.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** les phases d'oxydation thermique et de désoxydation sont répétées une ou plusieurs fois. 5
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'étape d) comprend la formation d'une couche d'oxyde de silicium permanente (14). 10
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le composant horloger est une roue dentée (5), une aiguille, une came ou un ressort. 15
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** plusieurs dits composants horlogers sont fabriqués à partir de ladite plaquette (1). 20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

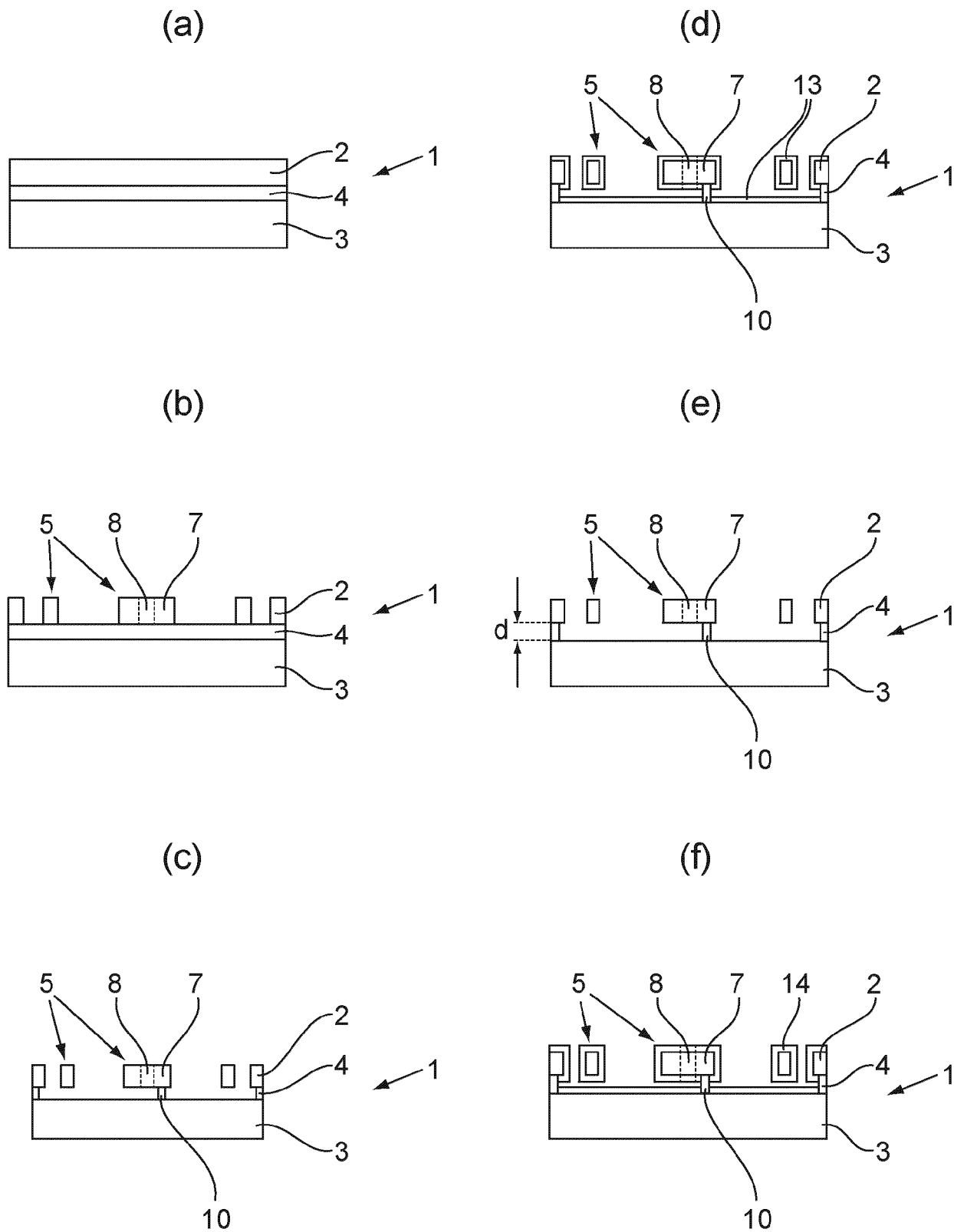


Fig.2

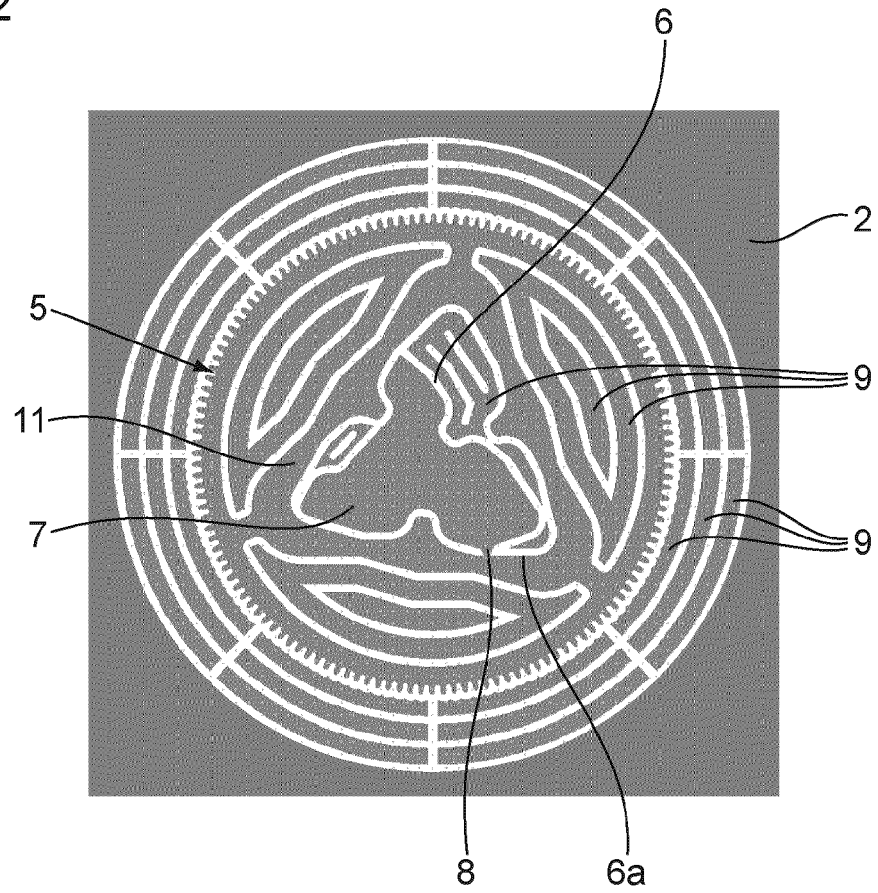


Fig.3

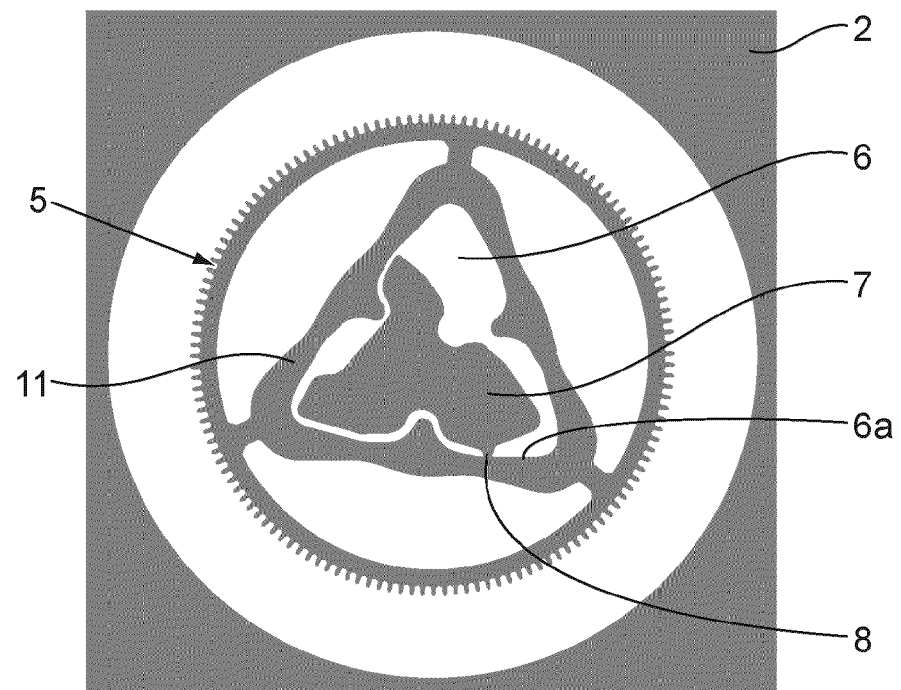


Fig.4

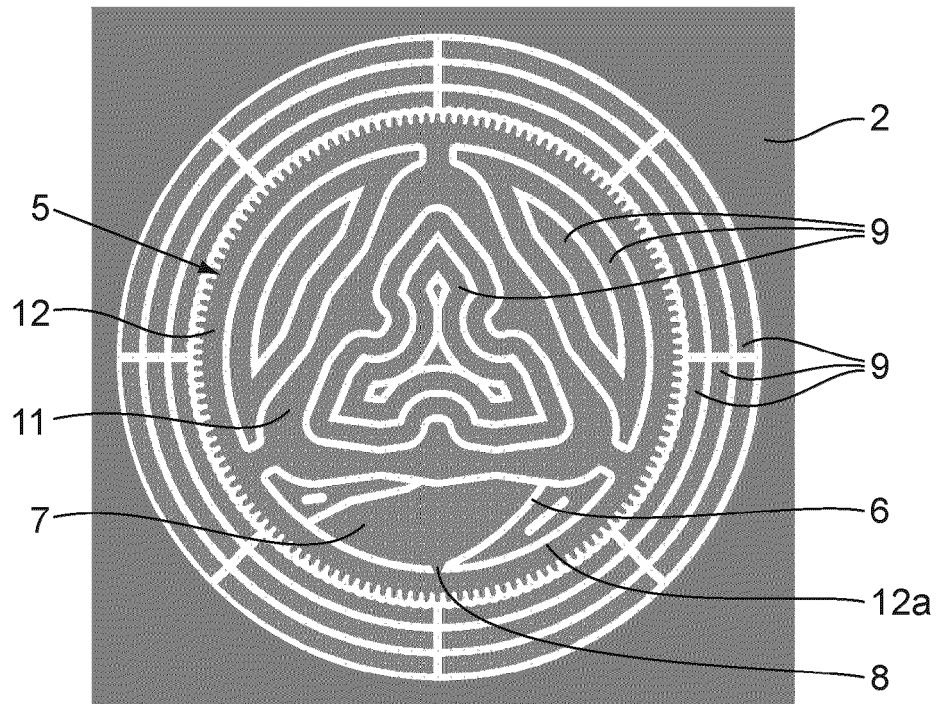
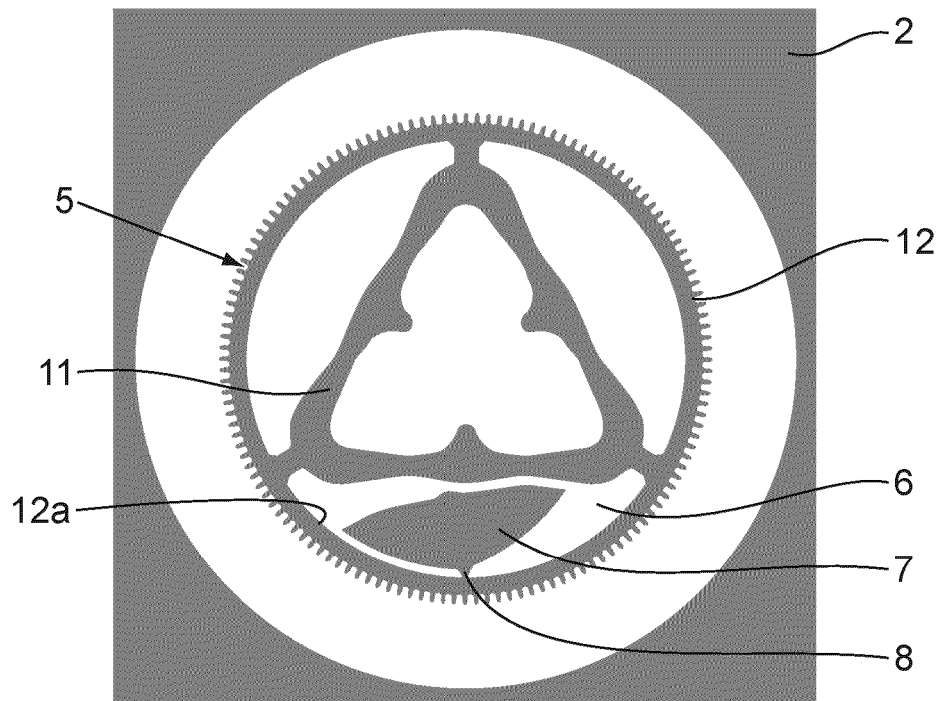


Fig.5







## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 20 17 3465

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2016/128694 A1 (TRONIC'S MICROSYSTEMS [FR]) 18 août 2016 (2016-08-18) * page 15, l.13; revendications 7-11 * -----	1-11	INV. G04B13/02 G04B15/14 G04B17/06 G04B18/08 G04B19/04
A	EP 2 104 006 A1 (NIVAROX SA [CH]) 23 septembre 2009 (2009-09-23) * alinéa [0012] * -----	1-11	
A	EP 3 425 458 A1 (ETA SA MFT HORLOGERE SUISSE [CH]) 9 janvier 2019 (2019-01-09) * alinéas [0008], [0018] - [0034] * -----	1	
A	WO 2016/062889 A2 (RICHEMONT INT SA [CH]) 28 avril 2016 (2016-04-28) * revendication 38; figure 12 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			G04B G04D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		20 octobre 2020	Camatchy Toppé, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 20 17 3465

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

20-10-2020

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0460

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016128694 A1	18-08-2016	CN 107207242 A	26-09-2017
		EP 3256910 A1	20-12-2017
		FR 3032810 A1	19-08-2016
		JP 2018511032 A	19-04-2018
		US 2018004161 A1	04-01-2018
		WO 2016128694 A1	18-08-2016
-----			
EP 2104006 A1	23-09-2009	AT 474250 T	15-07-2010
		CN 101539754 A	23-09-2009
		EP 2104006 A1	23-09-2009
		HK 1136358 A1	24-05-2013
		JP 5280903 B2	04-09-2013
		JP 2009229463 A	08-10-2009
		KR 20090101118 A	24-09-2009
		SG 155864 A1	29-10-2009
		TW 201007394 A	16-02-2010
US 2009236782 A1	24-09-2009		
-----			
EP 3425458 A1	09-01-2019	CH 713960 A2	15-01-2019
		CN 109212943 A	15-01-2019
		EP 3425458 A1	09-01-2019
		EP 3451080 A1	06-03-2019
		JP 6546323 B2	17-07-2019
		JP 2019015731 A	31-01-2019
US 2019011887 A1	10-01-2019		
-----			
WO 2016062889 A2	28-04-2016	CH 710278 A1	29-04-2016
		CN 107003640 A	01-08-2017
		EP 3210082 A2	30-08-2017
		JP 6482660 B2	13-03-2019
		JP 2017531806 A	26-10-2017
		WO 2016062889 A2	28-04-2016
-----			

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- EP 1722281 A [0002]
- EP 2145857 A [0002]
- EP 3181938 A [0002]
- WO 2019180177 A [0002]
- WO 2019180596 A [0002] [0010]
- WO 2019166922 A [0005]
- CH 702431 [0023]