

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 08690

(54) Electrode perfectionnée pour cellules d'affichage électrolytique et son procédé de fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). G 09 F 9/33.

(22) Date de dépôt..... 30 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 5-11-1982.

(71) Déposant : JAEGER, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Jean Pompei Katz de Warrens.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne une électrode perfectionnée pour cellules d'affichage électrolytique du type à écriture par dépôt d'une couche métallique et à effacement par dissolution de ladite
5 couche, ainsi qu'un procédé pour la fabrication d'une telle électrode.

Les cellules d'affichage électrolytique connues à ce jour sont habituellement constituées par un électrolyte à base d'ions métalliques qui baigne une paroi
10 revêtue d'une électrode semi-conductrice transparente affectant une forme adaptée à l'affichage ainsi qu'une contre-électrode. L'électrode et la contre-électrode sont couplées à des moyens d'alimentation électriques, en vue de provoquer, par réaction électrochimique à
15 partir des ions métalliques de l'électrolyte, le dépôt ou la dissolution d'une couche métallique sur ladite électrode.

Les électrodes de ce type actuellement utilisées ne donnent pas satisfaction dans la pratique, principalement en raison de l'apparition de réactions secondaires parasites se produisant au niveau de l'électrode
20 lors du fonctionnement de la cellule, sous l'effet de phénomènes de surtension. Une telle surtension observée sur les électrodes semi-conductrices est due à la
25 différence entre le niveau de bande plate (niveau de Fermi) et le niveau de la bande de conduction dans le semi-conducteur. La différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyte s'établit à travers une double couche, zone de raccordement entre l'électrolyte et
30 l'électrode. Elle représente l'écart entre les niveaux de Fermi respectifs de l'électrolyte et de l'électrode. Le courant d'électrolyse doit donc passer du niveau de

Fermi du semi-conducteur à celui de sa bande de conduction, ou de son niveau donneur dans le cas où le semi-conducteur est dopé N, à la faveur d'une surtension.

5 En cours de fonctionnement de la cellule, lors d'une opération d'écriture, lorsqu'un dépôt métallique continu s'établit, il y a alignement des niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur ; la surtension disparaît. On sait que le choix d'une électrode semi-conductrice à surtension élevée, comme par exemple
10 l'oxyde d'étain, favorise une croissance en gros grains donnant lieu à un dépôt métallique optiquement absorbant.

La présente invention a pour but de mettre au point une électrode perfectionnée donnant lieu à un dépôt possédant les mêmes propriétés, mais ne nécessitant
15 précisément pas de surtension responsable d'autres inconvénients majeurs.

Conformément à la présente invention, l'électrode perfectionnée comporte une couche externe de nucléation réalisée en une matière semi-conductrice qui présente,
20 au voisinage de sa surface libre, une pluralité de centres de nucléation constitués par des atomes métalliques qui sont non solubles au cours des réactions de dissolution assurant l'effacement, et qui présentent une faible diffusivité dans ladite matière semi-conductrice. Une
25 telle électrode permet d'obtenir un certain nombre d'avantages décisifs parmi lesquels on mentionnera :

- la suppression des phénomènes de surtension, ce qui permet d'obtenir un bon comportement des cellules d'affichage électrolytique aux basses températures ;
- 30 - la diminution de la quantité d'électricité nécessaire à l'opération d'écriture ;
- des vitesses de commutation plus grandes, et
- un processus d'élaboration facilité d'un tel type de cellule électrolytique d'affichage.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée de l'invention faite ci-après.

5 L'électrode objet de la présente invention comporte une couche externe de nucléation réalisée en une matière semi-conductrice présentant, dans une zone limitée au voisinage de sa surface libre, une pluralité de centres de nucléation constitués par des atomes métalliques destinés à assurer l'alignement des niveaux de Fermi du métal et du semi-
10 conducteur. Afin de permettre le fonctionnement d'une telle électrode au sein d'une cellule d'affichage électrolytique, il est indispensable de faire appel à des atomes métalliques non solubles au cours des réactions de dissolution assurant l'effacement de l'affichage, et présentant une
15 faible diffusivité au sein de ladite matière semi-conductrice. On choisit tout d'abord des atomes métalliques non solubles dans les réactions de dissolution dans le but de stabiliser le comportement de la cellule d'affichage électrolytique au cours du temps. Par ailleurs, l'implan-
20 tation des centres de nucléation doit être sensiblement limitée à une zone voisine de la surface libre de la couche externe semi-conductrice de manière à ne pas venir dégénérer le semi-conducteur, sinon le dépôt métallique se ferait également sur le semi-conducteur.

25

Il est clair que pour obtenir un dépôt métallique optiquement absorbant qui donne entière satisfaction dans la pratique, il est important d'observer une répartition au moins sensiblement uniforme des atomes métalliques à la surface de l'électrode. De surcroît, la
30 densité des centres de nucléation doit être choisie de manière suffisamment élevée pour que les grains du dépôt métallique qui croissent à partir de ces centres

de nucléation se rejoignent bien avant l'apparition de phénomènes de surtension. D'autre part, cette densité doit être suffisamment faible pour que la croissance en gros grains ait lieu et que la transmission initiale
5 n'en soit pas altérée.

Dans la pratique, on a constaté que ces centres de nucléation peuvent par exemple être avantageusement constitués par des atomes de platine ou d'or. D'autres métaux tels que le tantale, le titane, l'antimoine, le
10 bismuth, le cadmium et le zinc peuvent cependant également être utilisés. En tout état de cause, les métaux choisis pour constituer les centres de nucléation doivent être sélectionnés uniquement en fonction des critères de type N ou de type P de la matière semi-conductrice de la couche
15 externe de nucléation, en fonction de la transparence optique et de la conductibilité électrique ainsi que de la compatibilité du processus d'élaboration.

Dans le cas d'une électrode revêtue ou entièrement réalisée à l'aide d'une matière semi-conductrice de type
20 N, les centres de nucléation seront avantageusement constitués par des atomes de platine. En revanche, dans le cas d'une électrode revêtue ou entièrement réalisée à l'aide d'une matière semi-conductrice de type P, les centres de nucléation seront de préférence constitués par des atomes
25 d'or. Le choix particulier de ces métaux a été en particulier arrêté en raison de leur potentiel électrochimique élevé et de leur faible diffusivité au sein de la matière semi-conductrice du type respectif considéré.

L'électrode proprement dite peut être réalisée en une
30 matière métallique, semi-métallique ou semi-conductrice. Dans le cas d'une électrode entièrement réalisée en une matière semi-conductrice, il n'est pas nécessaire d'appliquer une couche externe de nucléation, étant donné que la

peau de l'électrode semi-conductrice constituera elle-même la couche de nucléation sur laquelle seront implantés les centres de nucléation.

5 La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une électrode perfectionnée du type précédemment décrit.

Conformément à la présente invention, on implante dans une zone limitée au voisinage de la surface libre de la couche externe semi-conductrice de l'électrode,
10 une pluralité d'atomes métalliques, avec une répartition au moins sensiblement uniforme et une densité convenable.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, pour assurer l'implantation de ces centres de nucléation, on dépose par pulvérisation un
15 voile métallique continu sur la surface libre de l'électrode, et l'on réalise une gravure ionique dudit voile métallique ainsi qu'une opération de recuit.

Dans le cas particulier d'une électrode revêtue ou entièrement réalisée à l'aide d'une matière semi-conductrice de type N même fortement dopée, comme l'oxyde
20 d'indium-étain, on assurera par exemple le dépôt d'un voile continu de platine au cours d'une opération de pulvérisation de l'électrode. Ce voile de platine déposé au cours de l'opération de pulvérisation présente une épaisseur inférieure à environ 10 Å. Puis,
25 on réalise une opération de recuit, par exemple un recuit sous vide à 450°C et l'on effectue une légère érosion ionique sous argon. Dans de telles conditions opératoires, on limite la diffusion des centres de
30 nucléation, à savoir des atomes de platine au cours de l'opération de recuit au sein de la matière semi-conductrice.

Une telle électrode à base d'oxyde d'indium-étain ou encore d'oxyde d'étain éventuellement dopé à l'antimoine, à la surface de laquelle sont implantés des centres de nucléation constitués par des atomes de platine, a été utilisée dans la pratique d'une façon tout à fait satisfaisante en association avec un électrolyte à base d'ions argent. Au cours de l'opération d'affichage, on observe dès le commencement du dépôt d'argent une croissance granulaire qui donne rapidement naissance à un dépôt absorbant en couche mince, d'une épaisseur de l'ordre de 50 Å, parfaitement absorbant du point de vue optique. On obtient ainsi, sans apparition de phénomènes de surtension, un affichage d'excellente qualité. La présence des centres de nucléation permet de conserver le matériau semi-conducteur, tel que l'oxyde d'étain, comme couche d'interface entre l'électrolyte et l'électrode et elle permet une croissance rapide en gros cristaux du dépôt métallique d'affichage, ce qui permet une chute très importante du temps d'établissement de la surtension qui dans la pratique est même totalement supprimée.

Selon une caractéristique additionnelle de la présente invention, on réalise l'implantation des atomes métalliques, avec une répartition au moins sensiblement uniforme et une densité convenable, par réduction de surface d'au moins un des constituants de la couche externe semi-conductrice de nucléation. Une telle opération de réduction peut être obtenue par recuit sous vide ou encore sous une atmosphère d'hydrogène plus ou moins dilué dans l'azote.

Pour réaliser l'implantation de centres de nucléation constitués par des atomes de platine sur un substrat

oxyde d'indium-étain, on peut par exemple opérer de la manière suivante.

On dépose un voile de platine discontinu et uniforme. Pour ce faire on joue à la fois sur la vitesse de pulvérisation et la diffusion dans l'espace interélectrode, des
5 atomes pulvérisés.

Pour obtenir une couche de 100 Å de platine à une distance interélectrode de 50 mm, il faut un temps de 20 secondes pour une puissance de HF de 500 watts appliquée
10 à une cible de 200 mm de diamètre. Pour 2 secondes on obtiendra une couche de 10 Å, et si l'on augmente la distance interélectrode de 50 mm à 75 mm, on obtiendra l'objectif souhaité (couche uniformément discontinue).

Dans la pratique on fait précéder ce dépôt d'une
15 couche d'oxyde d'étain dans les mêmes conditions, mais pendant un temps 10 à 60 fois plus grand.

Il convient de noter que la couche de nucléation peut être également constituée par une couche d'oxyde de zinc ou de cadmium, oxyde réductible sous vide.

Pour réaliser l'implantation de centres de nucléation par réduction de surface par recuit sous vide, on
20 peut par exemple opérer de la manière suivante.

On dépose successivement une couche d'oxydes d'indium-étain 80-20 conductrice de 8 000 Å et une couche
25 dite de nucléation d'oxyde d'étain-antimoine (80-20) très fine (du même ordre de grandeur d'épaisseur que dans le cas précédent) et on recuit l'ensemble sous vide 12 heures à 450°C. L'oxyde d'antimoine est réduit en surface.

L'oxyde de bismuth peut être substitué à l'oxyde
30 d'antimoine.

L'implantation des centres de nucléation peut être également réalisée par réduction de surface sous une atmosphère azote + hydrogène. Pour ce faire on procède

par chauffage à une température de 200°.

Conformément à la présente invention, il est également possible d'assurer l'implantation des centres de nucléation par dépôt par pulvérisation d'une feuille métallique continue sur la surface libre de l'électrode, puis de réaliser une gravure ionique de cette feuille métallique après une opération de recuit. Dans la pratique, il s'est avéré avantageux d'utiliser cette technique pour réaliser l'implantation d'atomes de tantale et de titane.

La présente invention n'est évidemment pas limitée aux électrodes obtenues par implantation des centres de nucléation conformément au procédé précédemment décrit. En effet, d'autres processus d'implantation d'atomes métalliques au voisinage de la surface libre de l'électrode peuvent également être envisagés. C'est ainsi que, dans le cas où l'on désire implanter par exemple des atomes de tantale à la surface de certaines matières semi-conductrices, il est également possible de déposer de l'oxyde de tantale sur l'électrode, par exemple par oxydation anodique. On a observé dans ce cas que les résidus d'atomes métalliques qui restent présents en surface de l'électrode peuvent être suffisants pour abaisser très notablement le temps d'établissement de la surtension.

Un certain nombre d'autres variantes peuvent être apportées aux électrodes précédemment décrites, sans pour autant sortir du cadre de la présente invention. L'invention s'applique en particulier aussi bien aux électrodes transparentes qu'aux électrodes non transparentes.

REVENDICATIONS

1/ Electrode perfectionnée pour cellules d'affichage électrolytique du type à écriture par dépôt d'une couche métallique et à effacement par dissolution de ladite couche, caractérisée en ce que l'électrode comporte une
5 couche externe de nucléation réalisée en une matière semi-conductrice présentant, au voisinage de sa surface libre, une pluralité de centres de nucléation constitués par des atomes métalliques qui sont non solubles au cours des réactions de dissolution assurant l'effacement, et
10 qui présentent une faible diffusivité dans ladite matière semi-conductrice.

2/ Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdits atomes métalliques sont choisis parmi le platine, l'or, le tantale, le titane, l'antimoine,
15 le bismuth, le cadmium et le zinc.

3/ Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ladite matière semi-conductrice est un semi-conducteur de type N, et en ce que les centres de nucléation sont constitués par des atomes de platine.

20 4/ Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ladite matière semi-conductrice est un semi-conducteur de type P, et en ce que les centres de nucléation sont constitués par des atomes d'or.

25 5/ Electrode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les centres de nucléation sont répartis, de façon tout à fait uniforme, au voisinage de la surface libre de l'électrode et avec une densité suffisamment élevée pour supprimer l'apparition de phénomènes de surtension et suffisamment faible pour permettre
30 une croissance régulière en gros grains du dépôt métallique optiquement absorbant en vue d'assurer l'écriture.

6/ Procédé de fabrication d'une électrode selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on plante, au voisinage de la surface libre de la couche externe semi-conductrice de l'électrode, une pluralité d'atomes métalliques avec une répartition au moins sensiblement uniforme et une densité convenable.

7/ Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, pour assurer l'implantation des centres de nucléation, on dépose par pulvérisation un voile métallique continu sur la surface libre de l'électrode, et l'on réalise une gravure ionique dudit voile métallique après une opération de recuit.

8/ Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on assure l'implantation de ladite pluralité d'atomes métalliques par réduction de surface d'au moins un des constituants de la couche externe semi-conductrice de nucléation.

9/ Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite réduction de surface est obtenue par une opération de recuit sous vide.

10/ Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite réduction de surface est obtenue par une opération de recuit sous atmosphère d'hydrogène plus ou moins dilué dans l'azote.