RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 524 657**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 83 02869**

(54) **Dispositif d'affichage électrochrome.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **G 02 F 1/17; G 09 F 9/30.**

(22) Date de dépôt ..... 22 février 1983.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *DE, 30 mars 1982, n° P 32 11 651.9.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 7-10-1983.

(71) Déposant : Société dite : ROBERT BOSCH GMBH. — DE.

(72) Invention de : Helmut Sautter.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

1.-

"Dispositif d'affichage électrochrome "

L'invention concerne un dispositif d'affichage électrochrome, comportant des électrodes voisines les unes des autres, qui sont appliquées, d'un côté, sur un substrat transparent ou translucide et, de l'autre côté, sur un substrat de préférence métallique, une jonction par collage étant réalisée entre les substrats et un électrolyte étant prévu entre les électrodes.

Un dispositif de ce genre est déjà connu par le document DE-OS 29 02 106. Le dispositif décrit possède un substrat plan et un substrat en forme de cuvette, entre lesquels sont placées, bien protégées, les électrodes. La jonction des deux substrats est effectuée par collage avec insertion d'un élément d'étanchéité. Ces dispositifs ont l'inconvénient de ne pouvoir se gonfler sous l'effet d'une surpression intérieure quand il se produit des variations de la température, de sorte que les emplacements de collage peuvent se détacher et/ou perdre leur étanchéité.

Le dispositif d'affichage électrochrome suivant l'invention, dans lequel au moins une surface des substrats qui doivent être collés ensemble est garnie, dans la zone de collage, d'une couche assurant l'adhérence, a, en revanche, l'avantage de pouvoir être soumis à de grandes variations de température sans que la jonction par collage en soit affectée, par suite, on obtient des améliorations aux points de vue mécanique, physique, chimique et

électrique. Au point de vue mécanique, la présence d'une couche communiquant un pouvoir adhésif augmente la résistance aux contraintes des emplacements de collage et permet, par suite, de tirer parti dans une plus grande mesure des déformations élastiques de l'ensemble du système. Au point de vue physique, on obtient une diminution de la perméabilité des emplacements de collage, de sorte que le solvant de l'électrolyte ne peut s'échapper vers l'extérieur et l'humidité ne peut pas non plus pénétrer vers l'intérieur de la cellule. En outre, la couche permettant d'assurer l'adhérence forme une couche supplémentaire lisse sur les substrats, ce qui améliore l'isolation électrique, et, en même temps, protège au point de vue chimique le substrat arrière du dispositif, constitué, de préférence, par de la tôle, contre l'électrolyte.

D'autres améliorations et perfectionnements du dispositif d'affichage décrit ci-dessus ressortiront de la description ci-après. Un point qui a fait particulièrement ses preuves est celui qui consiste à utiliser un substrat métallique pour l'arrière de la cellule, car un substrat de ce genre présente de bonnes propriétés élastiques. La couche qui assure l'adhérence est, dans ce cas, appliquée au moins sur ce substrat métallique, car les avantages indiqués précédemment se font alors sentir d'une façon particulièrement favorable. On a cependant avantage à appliquer la couche qui assure l'adhérence sur les deux surfaces intérieures des substrats : elle recouvrira alors, de préférence, la totalité de la surface intérieure, en contact avec l'électrolyte, du substrat arrière métallique à l'exception de la zone des électrodes. Comme couche assurant l'adhérence, l'alcool polyvinylique a particulièrement fait ses preuves, mais on peut, toutefois, utiliser aussi avantageusement le polyvinyle-butyral. Les propriétés de la couche sont améliorées par une addition d'acide chromo-phosphorique.

L'invention sera mieux comprise en regard de la description ci-après et des dessins annexés représentant des exemples de réalisation de l'invention, dessins dans lesquels :

- la figure 1 représente une coupe d'un dispositif d'affichage électrochrome,
- la figure 2 est une coupe d'un tel dispositif dont le type de réalisation a été modifié.
- la figure 3 montre différentes configurations du substrat arrière du dispositif d'affichage électrochrome suivant la figure 2,
- la figure 4 montre la disposition d'un dispositif d'affichage électrochrome sur une plaque conductrice de l'électricité,
- la figure 5 est un exemple d'utilisation de la combinaison de différents dispositifs d'affichage électrochromes sur une plaque frontale commune.

La figure 1 représente un premier exemple de réalisation d'un dispositif d'affichage électrochrome. Celui-ci possède, sur sa face extérieure, tournée vers l'observateur, comme substrat, une plaque de verre 10, sur laquelle est appliqué d'abord, comme alimentation en tension, une couche 11 conductrice de l'électricité. Sur la couche conductrice 11 repose, comme élément d'image, une couche 12 d'un oxyde d'un métal de transition, sur laquelle se raccorde latéralement, pratiquement sans espace intermédiaire, une couche protectrice 13, qui recouvre, dans l'intérieur du dispositif d'affichage, la couche conductrice 11. Sur le bord extérieur du dispositif d'affichage, il est appliqué sur la couche protectrice 13, une couche 14 assurant l'adhérence.

Le reste de la construction du dispositif d'affichage électrochrome s'effectue sur un second substrat, qui est à l'opposé de l'observateur, qui n'a pas besoin d'être transparent ni translucide et qui, dans le cas pré-

sent, est constitué par une plaque 15 de métal. Sur cette dernière repose, adjacente à la couche 12, une contre-électrode 16, à laquelle se raccorde latéralement une couche 17 assurant l'adhérence, qui forme, en même temps, l'isolation électrique et chimique de la plaque métallique 15. Les deux substrats sont réunis ensemble par un adhésif 18, qui adhère avantageusement sur les couches 14 et 17 assurant des deux côtés l'adhérence et qui forme une fermeture étanche de la cellule. L'intérieur du dispositif d'affichage électrochrome est rempli d'un électrolyte 19, que l'on introduit par un orifice de remplissage 20. L'orifice de remplissage 20 est fermé après remplissage avec l'électrolyte, au moyen d'un bouchon de soudure 21.

Une difficulté que l'on rencontre lors de la construction des dispositifs d'affichage électrochrome consiste en ce que les différentes matières possèdent des coefficients de dilatation très différents, de sorte qu'en cas d'élévation de la température, il s'établit, dans le dispositif d'affichage, une surpression intérieure à laquelle les emplacements de collage 18 doivent résister. Conformément à la proposition faite suivant l'invention, ce problème est résolu au moyen des couches 17 assurant l'adhérence, appliquées sur les surfaces qui doivent être collées, ou au moins, au moyen d'une couche 17 assurant l'adhérence, appliquée sur la matière qui présente les plus mauvaises propriétés de collage. Le fait que l'on compense, au moyen de la couche assurant l'adhérence les propriétés de collage les plus mauvaises, peut être exploité quand on choisit les substrats en s'attachant à d'autres points de vue, tels que l'élasticité mécanique, le coût, la facilité d'usinage et autres. En particulier, aux points de vue de l'élasticité et de la compensation de la pression dans la cellule, un substrat arrière constitué d'une plaque métallique 15 fait particulièrement ses preuves, s'il est facilement déformable et , par suite, contribue à diminuer la pression

intérieure. A côté d'une élévation de la stabilité mécanique des emplacements de collage, on obtient, au moyen de la couche 17 qui assure l'adhérence, en même temps, une isolation électrique de la plaque métallique, ainsi qu'une protection chimique contre l'action de l'électrolyte. En outre, l'étanchéité du dispositif est augmentée ce qui exclut, pratiquement, d'une part, le passage de l'électrolyte vers l'extérieur, et, d'autre part, le passage de l'humidité vers l'intérieur. Contrairement à la plaque de verre 10 de la face avant du dispositif d'affichage, la face arrière n'a pas besoin non plus d'être transparente ni translucide, de sorte qu'à ce point de vue aussi, il n'y a pas d'inconvénient à utiliser une plaque de métal 15. La couche conductrice 11, qui assure l'arrivée de courant à l'élément d'image, est constituée d'une couche transparente et conductrice d'oxyde d'étain et d'indium. Les éléments d'image de la couche 12 sont fabriqués à partir d'une couche d'une épaisseur de 0,1 à 1 micron d'un oxyde de métal de transition, de préférence de WO_3 ou de MoO_3. La forme de la plaque métallique 15 est produite par pressage ou emboutissage donnant une cuvette aplatie. L'électrolyte 19 qui remplit l'espace vide est constitué, de préférence, d'une solution unimolaire de $LiClO_4$ dans le carbonate de propylène, que l'on épaissit au moyen d'additifs contenant des pigments colorés. La pâte ainsi obtenue forme le fond des éléments d'image et recouvre la contre-électrode 16.

L'activation du dispositif d'affichage électrochrome est effectuée en appliquant une impulsion de tension de 0,5 à 2 volts par exemple et d'une durée d'impulsion de 0,1 à 1 seconde, entre la couche conductrice 11 et la plaque métallique 15. Il se produit alors un transport d'ions dans la couche électrochrome 12, l'électrolyte 19, et la contre-électrode 16. Si la couche conductrice 11 a une polarisation négative, il se produit une migration d'ions dans la couche électrochrome 12, ce qui provoque un change-

ment de la coloration de cette dernière.

La fabrication du dispositif d'affichage électrochrome s'opère de façon telle qu'avant de coller la plaque de verre 10, pourvue des couches 11 à 13, avec la couche métallique 15 enduite, on pourvoit cette dernière, au moins, d'une couche 17 assurant l'adhérence. De préférence, le substrat avant aussi sera toutefois pourvu, dans la zone de l'emplacement de collage 18, d'une couche 14 assurant l'adhérence, qui pourra être appliquée par pulvérisation, centrifugation, impression ou dépôt au pinceau. Les couches assurant l'adhérence 14 et 17 sont cuites à des températures entre 150 et 200°C environ, de sorte qu'il se forme une surface mince, donnant une bonne adhérence. Les substances appropriées pour la production des couches 14 et 17 assurant l'adhérence sont tout particulièrement l'alcool polyvinylique et le butyral polyvinylique avec addition d'acide chromo-phosphorique. Comme adhésif, on peut utiliser les colles à deux composants, courantes dans le commerce, que l'on fera durcir suivant les prescriptions du fabricant.

Le dispositif d'affichage électrochrome que l'on vient de décrire, possède des propriétés mécaniques de la jonction par collage sensiblement meilleures que les cellules antérieures. Au cours d'essais, il ne s'est produit aucune détérioration des emplacements de collage après 100 cycles de température entre -40 et + 80°C. Les couches 14 et 17 assurant l'adhérence appliquées sur les surfaces rendent, en outre, plus difficiles les effets de diffusion au travers des emplacements de collage, de sorte que l'étanchéité de la cellule est améliorée. En outre, l'isolation électrique entre les électrodes de la cellule est rendue plus sûre par la couche assurant l'adhérence : on a en effet besoin d'appliquer, dans l'intérêt d'une bonne étanchéité, l'adhésif 18 avec une épaisseur d'environ 10 microns. En particulier, si l'on utilise une plaque métallique 15

comme substrat arrière, la couche assurant l'adhérence 17 égalise les petites inégalités de la surface de la plaque métallique, ce qui supprime des opérations supplémentaires telles que le polissage des surfaces, alors qu'on obtient cependant une isolation remarquable. Comme la couche 17 assurant l'adhérence arrive jusqu'à la contre-électrode 16, on tire, en outre parti de l'isolation chimique de cette couche.

En raison de la conformation de la plaque métallique 15 sous la forme d'une cuvette aplatie, on obtient, bien que cette mince plaque métallique soit suffisamment stable, qu'elle ait une grande élasticité. L'épaisseur de la plaque métallique peut être choisie inférieure à 0,5mm; comme matière, on se servira, de préférence, d'une tôle de cuivre ou d'une tôle d'acier fin. Toutes deux sont peu coûteuses et faciles à travailler et satisfont pleinement, en association avec la couche assurant l'adhérence, les exigences posées. L'épaisseur des couches assurant l'adhérence 14 et 17 est de l'ordre de 10 microns ou moins, de préférence de l'ordre de 5 microns ou moins, pendant que l'adhésif 18 est appliqué avec une épaisseur de 20 microns ou moins. La plaque de verre 10 a une épaisseur de 1,5 à 3 mm, la couche conductrice 11 est épaisse d'environ 0,15mm.

La figure 2 montre une configuration spéciale du dispositif d'affichage électrochrome où les mêmes parties sont désignées par les mêmes chiffres références qu'en figure 1. La différence par rapport au dispositif de la figure 1 réside dans la conformation de la plaque métallique 15 dont le bord 22 ne se termine plus avec l'emplacement de collage 18, mais s'étire au-delà de celui-ci et est recourbé en s'avançant à partir de cet emplacement. Bien que les couches assurant l'adhérence 14 et 17 représentent déjà une bonne isolation entre les couches conductrices 11 de la plaque de verre 10 et de la plaque métallique 15, il est supplémentairement exclu, par la configura-

tion de la figure 2, qu'il se produise des courts-circuits en raison de la formation de barbes sur les bords de la plaque métallique 15. Les barbes qui se formeraient au cours de la fabrication de la plaque métallique 15 pourraient, si elles se dressent vers la plaque de verre 10, traverser les couches 14 et 17 assurant l'étanchéité et provoquer des courts-circuits. Dans la configuration suivant la figure 2, on supprime la nécessité d'ébarber soigneusement la plaque de métal 15, car en raison des arrondissements façonnés le long du bord 22, ce genre de court-circuits est supprimé.

La figure 3 montre différentes possibilités de conformation de la plaque métallique 15 avec utilisation de procédés typiques pour un métal, de façonnage et d'emboîtement. Les tensions qui se produisent par une adaptation défectueuse au point de vue thermique dans le dispositif d'affichage peuvent être absorbées de la meilleure façon par une plaque métallique 15 dont la paroi est la plus mince possible. Il apparait alors toutefois des problèmes avec la stabilité de forme du fond plat de la plaque métallique, raison pour laquelle il y a avantage à prévoir, au moins dans cette zone, des éléments de raidissement. Dans le dispositif de la figure 3a, il est collé à l'extérieur, et dans le dispositif de la figure 3b, à l'intérieur sur la plaque métallique 15, une plaque de métal 23 plus épaisse, plus petite : cette plaque 23 peut aussi être soudée ou brasée. Pour autant que cet élément de raidissement soit posé sur la face extérieure suivant la figure 3a, cette plaque 23 peut être faite aussi en matière plastique, si le contact électrique s'opère en dehors de cette zone.

Dans le mode de réalisation suivant la figure 3c, il est appliqué, sur la face extérieure de la plaque de métal 15, une couche de matière plastique 24. On peut ici utiliser une pièce en matière plastique préfabriquée ou une couche de matière plastique appliquée par pul-

vérisation au pistolet sur la plaque métallique 15. La fermeture de l'orifice de remplissage 20 avec l'électrolyte 19 s'opère, comme dans les formes de réalisation précédentes, au moyen d'un bouchon en soudure tendre. Afin que la pression de vapeur de l'électrolyte 19 reste faible et qu'il ne puisse se produire aucune détérioration du dispositif d'affichage, on a avantage à utiliser une soudure à basse température. On utilisera, en conséquence, de préférence, un mélange de 52 % d'indium et 48 % d'étain, la température de soudure s'élève dans ce cas à 120°C.

La figure 4 montre un dispositif d'affichage électrochrome présentant la construction décrite ci-dessus et qui est une partie d'une plaque 25 conductrice de l'électricité. Dans un évidement 26 de cette plaque conductrice 25 repose la cloison arrière du dispositif d'affichage électrochrome, la doublure métallique de la plaque conductrice étant utilisée, dans ce cas, comme plaque métallique 15. La doublure métallique est pressée, en correspondance avec la conformation de la plaque métallique 15 dans les exemples de réalisation précédents, dans l'évidement 26, de façon à obtenir la conformation en forme de cuvette plate. De cette façon, on obtient, par des moyens simples une combinaison du dispositif d'affichage électrochrome avec les parties de l'électronique de commande 27.

La plaque conductrice 25, faite, par exemple d'une plaque en matière époxyde renforcée avec des fibres de verre, reçoit, avant d'être doublée avec une tôle de cuivre, des évidements 26 aux emplacements où doit ensuite être posé le dispositif d'affichage électrochrome. Après avoir effectué la stratification, on pratique, par corrosion, à partir de la couche de cuivre, aussi bien la structure des pistes conductrices 28 du montage de commande que la forme extérieure de la paroi arrière du dispositif d'affichage. La jonction avec la couche conductrice 11 peut être effectuée au moyen de ponts conducteurs 29.

La conformation exposée avec référence à la figure 4, est avantageuse, en particulier quand on doit assembler plusieurs champs indicateurs sur une plaque commune transparente ou translucide, comme il est représenté en figure 5a. Les faces arrière des différents dispositifs d'affichage électrochromes sont recouvertes ici par des substrats isolés. Sur la plaque de verre 10' avant sont disposés plusieurs cadrans, notamment un cadran en barre 30 demi-circulaire, deux cadrans en barres rectilignes 31 et 32, un cadran à chiffres 33 et des échelles 34, 35 et 36 pour les indicateurs en barres. On place également, sur la plaque de verre 10', des symboles fixes qui ne sont pas éclairés 37 et 38, ainsi que des fenêtres à symboles 39 à 43 transparentes, que l'on peut éclairer. Le champ ambiant des champs indicateurs, des échelles et des symboles forme une empreinte opaque sur la plaque de verre 10'. Les échelles et symboles fixes 34 à 38 sont produits par une seconde empreinte qui remonte de l'empreinte opaque, appliquée précédemment, formant le fond. Les symboles qui peuvent être éclairés 39 à 43 sont constitués par des ouvertures qui sont remplies éventuellement d'une couleur transparente.

La figure 5b montre la face arrière du dispositif d'affichage électrochrome suivant la figure 5a. Les champs indicateurs 30 à 33 sont recouverts par des plaques métalliques 44 à 46 de la face arrière. La conformation des plaques de la face arrière 44 qui s'écarte de la forme rectangulaire montre la multiplicité des possibilités de conformation du dispositif d'affichage suivant l'invention. Les conducteurs de liaison entre les éléments d'image et les composants semi-conducteurs 47, qui ne sont illustrés que partiellement, sont métallisés, de même que les surfaces de contact 48 et les points d'appui soudés des lampes à incandescence 49 à 53 qui éclairent par l'arrière les fenêtres à symboles 39 à 43. Cette multiplicité des possibilités de conformation est obtenue grâce aux dispositions suivant l'invention.

REVENDICATIONS

1.- Dispositif d'affichage électrochrome, comportant des électrodes voisines les unes des autres, qui sont appliquées, d'un côté, sur un substrat transparent ou translucide et, de l'autre côté, sur un substrat de préférence métallique, une jonction par collage étant réalisée entre les substrats et un électrolyte étant prévu entre les électrodes, dispositif caractérisé en ce qu'au moins une surface des substrats (10, 15) qui doivent être collés ensemble, est garnie, dans la zone de collage (18), d'une couche (14, 17) assurant l'adhérence.

2.- Dispositif suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la couche assurant l'adhérence (14, 17) est appliquée au moins sur un substrat (15) métallique formant la paroi arrière.

3.- Dispositif suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la couche assurant l'adhérence (17) recouvre la totalité de la surface intérieure en contact avec l'électrolyte (19) du substrat (15) métallique formant la paroi arrière, à l'exception de la zone des électrodes (16).

4.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les couches assurant l'adhérence (14, 17) sont appliquées sur les deux substrats (10, 15).

5.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les couches assurant l'adhérence (14, 17) sont constituées d'alcool polyvinylique.

6.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les couches assurant l'adhérence (14, 17) sont constituées de polyvinylbutyral.

7.- Dispositif suivant l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que les couches assurant

l'adhérence (14, 17) contiennent une addition d'acide chromophosphorique.

8.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les couches assurant l'adhérence sont cuites sur le substrat (10, 15), de préférence dans une plage de température de 150 à 200°C environ.

9.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, comme adhésif (18) on se sert d'un adhésif à deux composants.

10.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le substrat avant est constitué par une plaque de verre (10) et le substrat arrière, par une plaque métallique (15).

11.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la plaque métallique (15) formant la paroi arrière est réalisée de façon à être élastique.

12.- Dispositif suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la plaque métallique (15) a la forme d'une cuvette aplatie.

13.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le bord de la plaque métallique (15) est recourbé vers l'extérieur.

14.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la plaque métallique (15) est réalisée mince et qu'elle est rendue rigide, dans sa zone centrale, par une plaque plus petite (23).

15.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la plaque métallique (15) est réalisée mince et qu'elle est renforcée, sur sa face extérieure, par une pièce en matière plastique ou par une coulée (24) de matière plastique.

16.- Dispositif suivant l'une quelconque des

revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la plaque métallique (15) formant la paroi arrière possède un orifice de remplissage (20) pour l'électrolyte (19).

17.- Dispositif suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'orifice de remplissage (20) est fermé au moyen d'un bouchon (21) en soudure tendre.

18.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on dispose sur un substrat commun (10'), transparent ou translucide, plusieurs champs indicateurs (30 à 33), qui sont recouverts, sur leurs faces arrières par des substrats (44 à 46) séparés.

19.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le substrat arrière (15) est constitué par une plaque en cuivre.

20.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le substrat arrière (15) est constitué par une plaque d'acier fin.

21.- Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il constitue une partie d'une plaque conductrice (25) de l'électricité, qui possède, dans la zone du dispositif d'affichage, des évidements (26), la doublure métallique de la plaque conductrice (25) formant le substrat arrière (15).

2524657

FIG.1

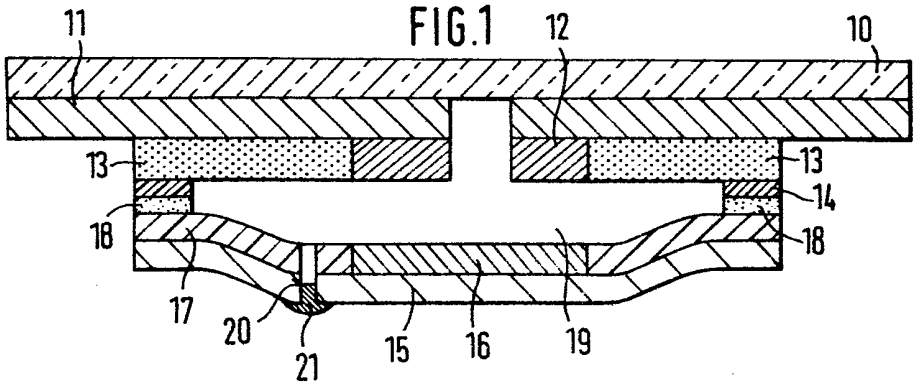


FIG.2

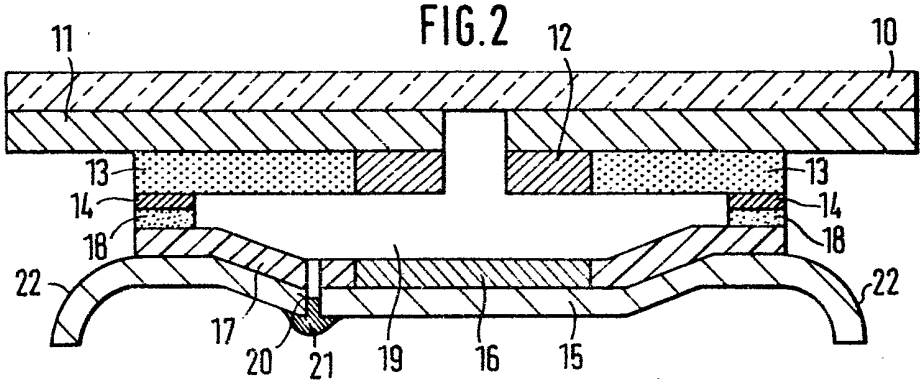


FIG.3A

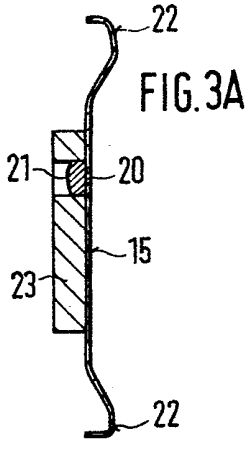


FIG.3B

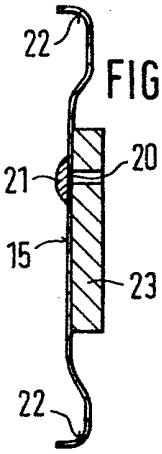


FIG.3C

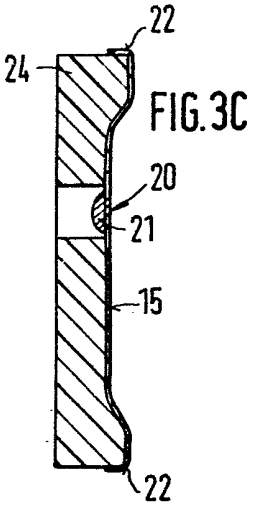
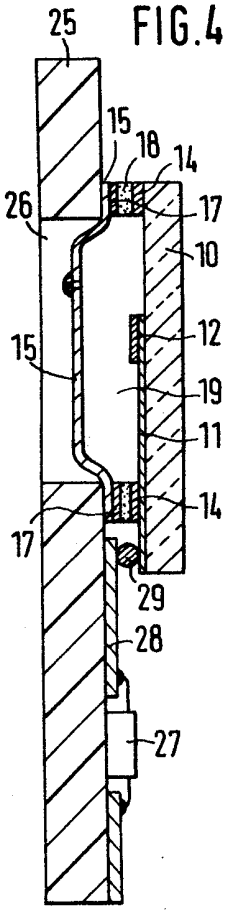


FIG.4



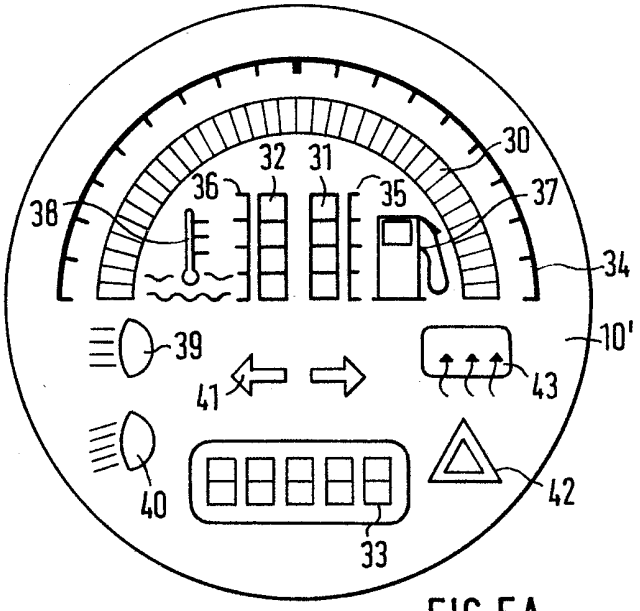


FIG.5A

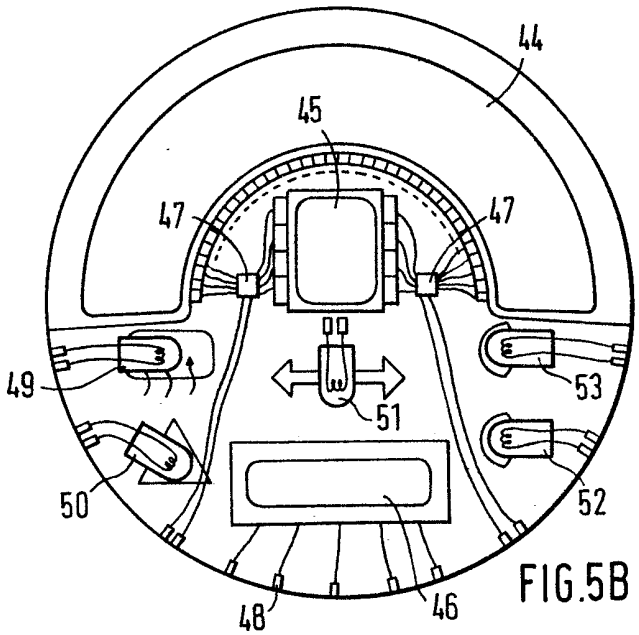


FIG.5B