(1) Numéro de publication

0 000 109

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 78400008.5

(22) Date de dépôt: 01.06.78

(6) Int. Cl.²: **G 02 F 1/01,** //G 02 F 1/13, G 02 F 1/17

(30) Priorité: 01.06.77 FR 7716676 01.06.77 FR 7716677

43) Date de publication de la demande: 29.12.78 Bulletin 78/1

Etats contractants désignés: CH DE GB NL

(71) Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE. B.P. 510, F-75752 Paris Cedex 15 (FR)

(72) Inventeur: Destannes, Louis, 31 Les Provençales, Poisat, F-38320 Eybens (FR)

(72) Inventeur: Duchene, Jacques, 23, boulevard du Maréchal Leclerc, F-38000 Grenoble (FR)

(72) Inventeur: Meyer, Robert. 1, rue Wilson, F-38610 Gieres (FR)

Mandataire: Signore, Robert et al, c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR)

Procédé de fabrication d'une cellule d'affichage à film liquide et une cellule obtenue par ce procédé.

5 L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une cellule d'affichage à film liquide et un dispositif obtenu par ce procédé.

Selon l'invention:

- on constitute une première lame isolante (4) revêtue d'une électrode (10),

- on dépose à la périphérie de ladite lame (4) une paroi (6) constituée d'un premier matériau chimiquement inerte vis-à-vis dudit film (12) et fusible à une première température,

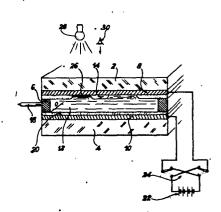
. - on place sur et en travers de ladite paroi (6) au moins un tube de remplissage (18) constitué d'un second matériau ayant une température de fusion supérieure à ladite première température,

- on constitute une seconde lame isolante transparente (2) revêtue d'une électrode semitransparente (8),

- on scelle le tube (18) dans laidite paroi (6) et les première et seconds lames (2,4) sur la paroi (6) en portant les éléments de la cellule à une température au moins égale à ladite première température et inférieure à la température de fusion de second matériau,

- puis on laisse refroidir les éléments de la cellule. Application à l'affichage de caractères alphanumériques ou analogiques.

Y,



Ш

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'une cellule d'affichage à film liquide et une cellule obtenue par ce procédé.

Le domaine technique auquel se rapporte l'invention est l'affichage de caractères alphanumériques ou analogiques.

On sait qu'une cellule d'affichage à film liquide comprend, de façon générale, deux lames parallèles recouvertes d'électrodes et maintenues à un écartement convenable par une paroi latérale ; différents moyens sont prévus pour faire varier l'aspect que présentent certaines zones de la cellule, de telle manière qu'on puisse faire apparaître et disparaître à volonté des caractères alphanumériques ou autres.

On connaît des cellules d'affichage de ce genre qui utilisent un film de cristal liquide auquel on applique un champ électrique d'amplitude et de fréquence bien déterminées. Sous l'influence dudit champ, les molécules de cristal liquide acquièrent des orientations particulières, ce qui permet, à l'aide d'un éclairage approprié, de faire apparaître les signes désirés.

On connaît aussi des cellules d'affichage qui utilisent un film électrolytique. Les réactions électrochimiques qui apparaissent au voisinage d'une des électrodes permettent de déposer et de dissoudre des couches réfléchissantes ou absorbantes. On pourra consulter à ce sujet, et par exemple, l'article 25 de Salomon Zaromb intitulé "Theory and Design Principles of the Reversible Electroplating Light Modulator", publié dans la revue "Journal of the Electrochemical Society" d'octobre 1962, page 903.

De tels dispositifs posent de nombreux problèmes de 30 réalisation. Pour les cellules à cristal liquide, il s'agit avant

5

10

15

tout d'obtenir une épaisseur constante du film liquide car le champ électrique appliqué en dépend. A cette fin, on utilise des cales d'épaisseur sur lesquelles viennent s'appuyer les deux lames. L'étanchéité de la cellule à cristal liquide ne pose pas un problème aussi difficile et elle peut être obte- . nue aisément par un joint périphérique appliqué autour de la cellule. A propos de cette technique, on pourra consulter par exemple, le brevet français n° 2 163 858 déposé le 3 décembre 1971 et intitulé "Perfectionnements aux dispositifs de visualisation à cristaux liquides et procédés de fabrication de ces dispositifs".

Pour les cellules à film électrolytique, l'ordre des difficultés est inversé : l'obtention d'une épaisseur constante est moins critique, mais l'étanchéité est une question primordiale. En effet, les solvants entrant dans la composition du film électrolytique sont, en général, des produits volatils à la température ambiante, qui présentent un coefficient de dilatation important, qui sont extrêmement fluides et qui sont susceptibles de réagir chimiquement avec de nombreux composés 20 organiques. C'est.le cas notamment de l'acétonitrile et de l'alcool méthylique qui sont largement utilisés dans les cellules d'affichage électrolytique.

Dans ces conditions, il est difficile d'obtenir une étanchéité parfaite pour ce type de cellule et cela pendant une très longue durée. On peut dire que ce problème n'a pas été résolu de façon satisfaisante dans l'art antérieur.

En effet, les solutions proposées jusqu'à ce jour, pour les cellules d'affichage électrolytique, sont essentiellement des transpositions des solutions utilisables dans d'autres cellules de visualisation, à cristaux liquides par exemple. Elles sont les suivantes :

a) étanchéité par bouchons :

Ils peuvent être de deux types :

- les bouchons métalliques : le procédé consiste à écraser, dans un trou pratiqué dans l'une des parois de la 35 cellule, un métal mou tel que l'indium, le plomb ou l'étain; mais ces métaux sont dissous dans l'électrolyte, ce qui modifie la composition de la solution;
 - les bouchons en polychrorure de vinyle ou en téflon

10

15

25

ils résistent bien à l'action chimique de l'électrolyte et de ses vapeurs, mais ils sont chassés sous l'effet des augmentations de pression dans la cellule, qui peuvent intervenir lors de son échauffement.

5 b) étanchéité par colles :

10

15

20

Ces colles sont le plus souvent constituées par des composés organiques qui sont, eux aussi, dissous par l'electro-lyte. L'utilisation de ces corps présente en outre l'inconvénient de nécessiter, à la température ambiante, des temps de séchage ou de polymérisation très longs qui sont incompatibles avec la vitesse d'évaporation du solvant de l'électrolyte; c) étanchéité par ciments :

Certains ciments, à prise rapide, sont constitués de composés minéraux inertes chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte; ils sont cependant poreux et, de ce fait, incapables d'assurer une étanchéité correcte à long terme.

La présente invention a justement pour objet un procédé de fabrication d'une cellule d'affichage qui permet d'obtenir une étanchéité parfaite, même à long terme, pour les cellules à film électrolytique. Naturellement, ce procédé s'applique aussi, et a fortiori, aux cellules à cristal liquide.

A cette fin, le procédé de fabrication objet de la présente invention est caractérisé en ce que :

- on constitue une première lame isolante revêtue 25 d'une électrode,
 - on dépose à la périphérie de ladite lame une paroi constituée par un premier matériau chimiquement inerte visà-vis dudit film et fusible à une première température,
- on place sur et en travers de ladite paroi au moins 30 un tube de remplissage constitué par un second matériau ayant une température de fusion supérieure à ladite première température,
 - on constitue une seconde lame isolante transparente revêtue d'une électrode semitransparente,
- on scelle le tube dans ladite paroi et les première et seconde lames sur la paroi, en portant les éléments de la cellule à une température au moins égale à ladite première † température et inférieure à la température de fusion du second matériau.

- puis on laîsse refroidir les éléments de la cellule.

En plus de l'avantage relatif à l'amélioration de l'étanchéité de la cellule, le procédé de l'invention en procur un second qui est celui de faciliter l'opération de remplissage grâce à la présence d'au moins un tube disposé en travers de la paroi périphérique dont l'extrémité peut être facilement scellé par fusion sous l'action d'un échauffement rapide et localisé : cet échauffement n'a aucune action sur la tenue de la cellule d fait de l'éloignement entre le point chaud et la cellule.

La présente invention a également pour objet une cellule d'affichage à film liquide obtenue par le procédé de fabrication qui vient d'être défini.

De toute façon, les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront mieux après la description qui suit, d'un exemple de réalisation donné à titre explicatif et nullement limitatif, en référence à la figure unique annexée qui représente une coupe schématique d'une cellule à film liquide obtenue selon le procédé de l'invention.

La cellule représentée sur la figure comprend deux
la cellule représentée sur la figure comprend deux
la cellule 2 et 4, maintenues en place par une paroi
périphérique 6 formant cale d'épaisseur et assurant l'étanchéité de la cellule. La lame 2 est transparente et revêtue d'un
dépôt conducteur semi-transparent 8 formant électrode; la
paroi 4 est recouverte d'une contre-électrode 10. Un film liquide 12 est intercalé entre les lames 2 et 4. Une couché 14
de matériau isolant permet de dessiner sur la lame 2 des caractères alphanumériques ou autres.

La cellule représentée comprend en outre un tube 18, fin ou capillaire, par exemple d'une fraction de millimètre de diamètre intérieur, traversant de part en part la paroi 6 et servant au remplissage de la cellule. Ce tube est obturé par fusion à son extrémité extérieure.

La cellule peut comprendre en outre un écran 20 qui masque la contre-électrode 10.

L'électrode 8 et la contre-électrode 10 sont reliées à une source de tension continue 22 à travers un double commutateur 24 qui permet d'inverser les polarités des tensions appliquées.

Des réactions électrochimiques d'oxydoréduction

10

15

30

entraînent le dépôt ou la dissolution (selon sa polarité) sur l'électrode 8 d'une couche 26, qui peut être par exemple une couche métallique absorbante ou réfléchissante.

Le dispositif est éclairé par une source 28 et l'observation s'effectue en 30.

De préférence, la paroi 6 est constituée selon l'invention par un verre fusible de façon à permettre son assemblage avec les deux lames 2 et 4. Le tube 18 est alors de préférence, lui aussi, en verre mais avec un point de fusion situé au-delà du point de fusion du verre constituant la paroi 6.

Il va de soi qu'on pourraît n'utiliser qu'une zone fusible d'étendue limitée dans la paroi 6 ou dans l'une des parois 2 et 4, au lieu de réaliser la totalité de la paroi 6 dans ledit matériau fusible comme représenté sur la figure.

Le tube fin 18 est avantageusement situé dans un plan parallèle aux lames 2 et 4, mais il pourraît être incliné ou coudé. De préférence, l'extrémité extérieure du tube dépasse de quelques millimètres le bord des lames 2 et 4. Elle peut être protégée mécaniquement en la noyant dans une goutte de colle 20 à prise rapide, ou dans tout autre matériau de protection.

A titre explicatif, pour obtenir une telle cellule, on opère par exemple de la manière suivante :

- on part d'une lame inférieure sur laquelle a été déposée une contre-électrode par exemple d'argent;
- on dépose par sérigraphie un cordon de verre fusible destiné à former la paroi latérale ; ce cordon se présente sous la forme d'une pâte molle ;
 - on place sur ce cordon, et perpendiculairement à lui, un tube fin de remplissage en verre ordinaire, de manière à ce qu'il pénètre dans ce cordon et à ce qu'il dépasse sur une lon-gueur suffisante vers l'extérieur de la cellule;
 - -on recuit l'ensemble de manière à produire l'évaporation du liant utilisé pour la sérigraphie (une demi-heure à 300 - 350°C);
 - on porte l'ensemble à la température de fusion du premier yerre fusible (500 à 550°C), de manière à assurer le scellement avec le tube fin ;
 - on pose une lame supérieure revêtue d'une électrode sur l'ensemble et on chauffe à la température de fusion du pre-

5

. 10

mier verre fusible (500 à 550°C) pendant un quart d'heure environ pour assurer le scellement paroi-lame supérieure ;

- on laisse refroidir et on remplit d'électrolyte;
- on réalise un chauffage intense, bref et localisé de l'extrémité extérieure du tube fin (température de l'ordre de 700°C) pour obturer ce tube : il n'y a ainsi aucune élévation de température appréciable de la paroi latérale en verre fusible donc pas de détérioration de l'étanchéité ni des composants de la cellule.

Dans une variante de ce procédé :

- on remplace le dépôt par sérigraphie du cordon de verre fusible par la mise en place de baguettes de verre fusible selon la configuration désirée;
 - on pose le tube fin sur la baguette ;
- on porte directement l'ensemble à la température de fusion du verre fusible (450°C) pour incorporer le tube fin dans la baguette de verre fusible et assurer le scellement paroi latérale-tube fin.

En ce qui concerne l'opération de remplissage de la 20 cellule, on peut s'y prendre comme suit :

- la cellule étant munie d'un seul tube de remplissage, on la dispose dans un bac contenant l'électrolyte;
- on place l'ensemble dans une enceinte à vide pour évacuer à travers l'électrolyte le gaz contenu dans la cellule;
- on coupe le vide et on remonte à la pression normale le liquide rentre dans la cellule.

Dans une variante de ce procédé de remplissage :

- la cellule étant munie de deux tubes fins de remplissage, on introduit le premier dans un bac contenant l'électroly
- le tube et la cellule étant en régime de capillarité. l'électrolyte pénètre dans la cellule.

Une fois la cellule remplie et avant fusion de l'extrémité du tube 18, ledit tube est vidé du liquide qu'il contient la manière suivante : on élève légèrement la température de la cellule pour provoquer une dilatation du liquide ; ceci a pour fet de chasser quelques gouttes de liquide par le tube ; on lais ensuite la cellule refroidir ; le liquide se rétracte et se ras ble à l'intérieur de la cellule, ce qui laisse le tube vide.

10

25

30

En ce qui concerne le verre fusible constituant la paroi périphérique 6, on peut utiliser par exemple :

- pour les dépôts par sérigraphie, les verres fabriqués par Electro Science Laboratories qui portent la référence 4011 C.

- pour les baguettes fusibles, les verres fabriqués par Corning Glass qui portent la référence 7555 (température de scellement 450°C, temps de scellement 15 minutes).

La cellule d'affichage représentée sur la figure peut comprendre, comme indiqué plus haut, un écran 20 dont le 10 rôle est de masquer la contréélectrode 10 et d'améliorer l'aspect des motifs affichés. Cet écran doit posséder une conduction ionique suffisante et être chimiquement inerte vis-à-vis de l'électrolyte. L'utilisation d'un tel écran est connue et mentionnée par exemple dans le brevet français N° 2 170 525 déposé le 21 Décembre 1972 et intitulé "cellule reproductrice d'images".

Or, la mise en oeuvre du procédé de fabrication selon l'invention pose un problème particulier en ce qui concerne cet écran du fait de l'élévation de température provoquée, lors 20 du scellement de la paroi périphérique sur les lames et sur le tube de remplissage. Pour résoudre cette difficulté, l'inventio prévoit un mode de réalisation particulier de cet écran. Selon l'invention, le matériau constituant l'écran est composé de deux constituants : une poudre de granulométrie contrôlée assurant 25 une porosité convenable et un liant inorganique qui, après séchage, assure la cohésion de la poudre. Ce liant peut être, par exemple, la silice hydratée ou un verre fusible.

Si la couleur de la poudre assurant la porosité n'est pas celle qui est désirée, on peut ajouter dans le mélange initial 30 un ou plusieurs oxydes colorés sous réserve qu'ils soient stables jusqu'à une température d'environ 500°C qui est la température à laquelle on soude les lames de la cellule.

Deux exemples peuvent être donnés pour illustrer la composition du revêtement :

35 EXEMPLE 1 - Revêtement blanc :

5

La poudre est une poudre d'oxyde de titane $(Ti0_2)$ dont l'indice de réfraction, supérieur à 2,5, assure une très bonne opacité.

Le liant est une silice hydratée.

Les proportions des constituants peuvent être (en volume avant séchage) : TiO₂ : 70%, silice hydratée : 30%.

EXEMPLE 2 - Revêtement vert :

La poudre est de l'alumine (Al₂0₃).

Le liant est de la silice hydratée.

Le pigment est un oxyde de chrome Cr_2O_3 .

Les proportions des constituants peuvent être (en volume avant séchage) :

Al₂0₃ : 65% SiO₂ hydratée : 30%

5

10

15

 $Cr_2^{\bar{0}}_3$: 5%.

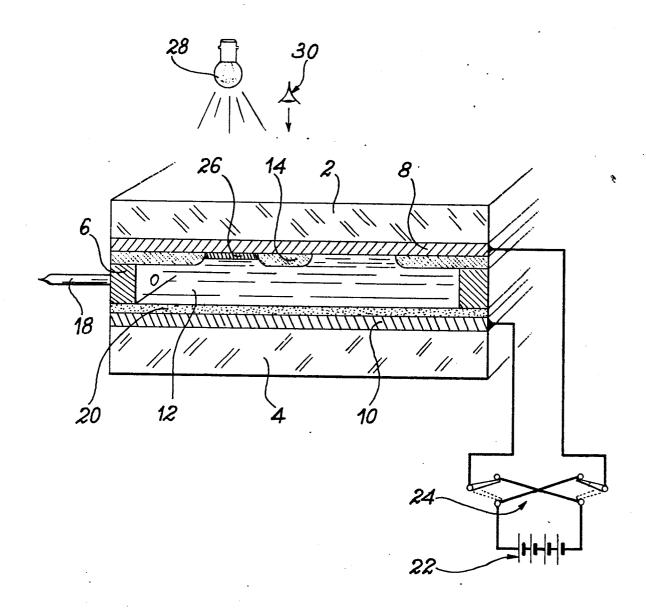
En ce qui concerne la réalisation de cet écran, il peut être déposé par sérigraphie sur la contreélectrode avant dépôt du cordon de verre fusible par sérigraphie ou mise en place des baguettes de verre fusible.

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de fabrication d'une cellule d'affichage à film liquide, caractérisé en ce que :
- on constitue une première lame isolante revêtue d'une électrode.
- on dépose à la périphérie de ladite lame une paroi constituée d'un premier matériau chimiquement inerte vis-à-vis dudit film et fusible à une première température,
- on place sur et en travers de ladite paroi au moins un tube de remplissage constitué d'un second matériau ayant une 10 température de fusion supérieure à ladite première température,
 - on constitue une seconde lame isolante transparente revêtue d'une électrode semitransparente,
- on scelle le tube dans ladite paroi et les première et seconde lames sur la paroi en portant les éléments de la 15 cellule à une température au moins égale à ladite première température et inférieure à la température de fusion de second matériau.
 - puis on laisse refroidir les éléments de la cellule.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce 20 qu'on utilise comme premier matériau un verre fusible.
 - 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit verre a une température de fusion de l'ordre de 500°C.
- 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme second matériau constituant le tube de remplissage un second yerre.
 - 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue en outre une opération de remplissage qui consiste à plonger l'extrémité extérieure du tube dans un volume dudit liquide, à retirer ledit tube lorsque la cellule est remplie, à obturer ledit tube par fusion en portant son extrémité extérieure à une température supérieure à la température de fusion du second matériau.

- 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, avant l'opération de fusion de l'extrémité, on vide le tube du liquide qu'il contient en élevant légèrement la température de la cellule, ce qui provoque l'expulsion de quelques gouttes de liquide et on laisse refroidir la cellule, ce qui provoque le retrait du liquide dans la cellule.
- 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, avant dépôt de la paroi périphérique on dépose sur la première lame revêtue de son électrode un écran poreux composé d'une poudre et d'un liant inorganique.
- 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le liant est la silice hydratée.
- 9. Cellule d'affichage à film liquide, obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, 15 caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - une première lame isolante revêtue d'une électrode,
 - une seconde lame isolante et transparente revêtue d'une électrode semitransparente,
- entre les deux dites lames et à leur périphérie
 20 une paroi constituée par un premier matériau chimiquement inerte
 yis-à-yis dudit film, ledit matériau étant fusible à une
 première température,
 - ledit film inséré entre les deux lames,
- un tube de remplissage traversant ladite paroi et constitué d'un second matériau ayant une température de fusion supérieure à ladite première température, ledit tube étant obturé par fusion à son extrémité extérieure.

5





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE 0000109

EP 78 40 0008

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.²)	
atégorie	Citation du document avec indic pertinentes	cation, en cas de besoin, des parties	Revendica- tion concernée	G 02 F 1/01	
D	FR - A - 2 163 8	58 (OREGA-CIFTE)	1,9	// G 02 F 1/13 G 02 F 1/17	
	* Page 5, ligne 33; page 7, li 2 et 5 *	14 à page 6, ligne gnes 8-14; figures			
				•	
	FR - A - 2 154 4 FRONTIERS)	28 (RESEARCH - 3	1,4,5,9		
	* Page 3, ligne page 8, lignes et 4 *	25 à page 4, ligne 3; 23-26; figures 1			
	IBM TECHNICAL DI	SCLOSURE BULLETIN,	2,5,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ²)	
	New York U.S.	al."Liquid crystal		G 02 F 1/01 G 02 F 1/13 G 02 F 1/17 G 02 F 1/19	
				., .,	
	vol. 19, no. 10, New York U.S. L.D.BOWDEN et al		7		
		-			
	FR - A - 2 297		7		
	* Page 1, lignes 23-33; page 3, ligne 24 à page 4, ligne 15; figure 1 *			CATEGORIE DES	
		74 ga ad ad		DOCUMENTS CITES	
·				X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire	
		•		T: théorie ou principe à la base de l'invention	
				E: demande faisant interférent D: document cité dans la demande	
				L: document cité pour d'autres raisons	
				&: membre de la même famille	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications				document correspondant	
ieu de la	recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinate	ur	
La Haye		05-09-1978	E	ORMS	