



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **93402488.6**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **G09G 3/38**

㉒ Date de dépôt : **08.10.93**

③① Priorité : **09.10.92 FR 9212052**

⑦② Inventeur : **Warszawski, Bernard**  
**122 Avenue de Wagram**  
**F-75017 Paris (FR)**

④③ Date de publication de la demande :  
**13.04.94 Bulletin 94/15**

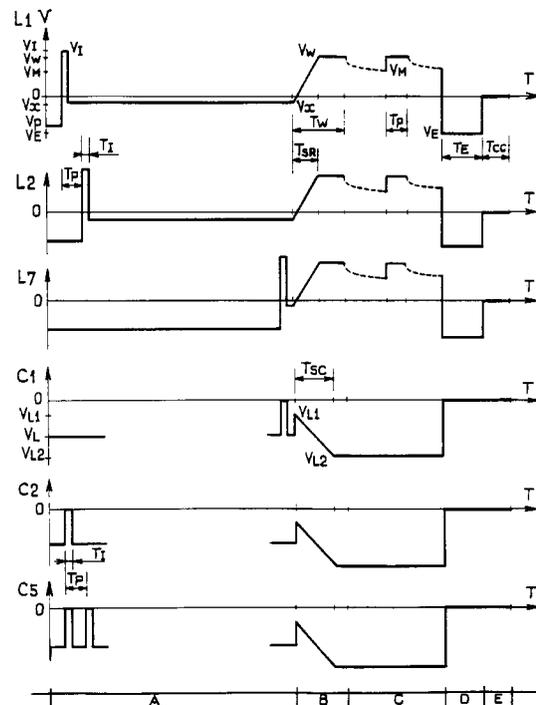
⑧④ Etats contractants désignés :  
**BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

⑦④ Mandataire : **Derambure, Christian**  
**Cabinet Bouju Derambure (Bugnion) S.A. 55,**  
**rue Boissonade**  
**F-75014 Paris (FR)**

⑦① Demandeur : **ALPINE POLYVISION INC.**  
**1790 Broadway**  
**New York, N.Y. 10019 (US)**

⑤④ **Procédé de formation sélective et de croissance différentielle d'une nouvelle phase solide par voie électrochimique. Application aux matrices de points-image.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de formation sélective et de croissance différentielle d'une nouvelle phase solide dans une fraction choisie des cellules d'un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse, dans chacune desquelles une des réactions électrochimiques produites par le passage d'un courant électrique dans un des sens implique la formation de ladite nouvelle phase, dans lequel on applique, aux cellules sélectionnées, une impulsion de tension dite impulsion de sensibilisation supérieure au seuil de tension d'électrolyse, et ultérieurement, on applique une même tension d'électrolyse à l'ensemble des cellules sensibilisées et non sensibilisées; le procédé permettant la formation et la croissance de la nouvelle phase dans les seules cellules sélectionnées dans le système et inversement, l'absence de formation et de développement de la nouvelle phase dans les cellules non sélectionnées dans le système.



**FIG. 2**

L'invention concerne un procédé de formation sélective et de croissance différentielle d'une nouvelle phase solide par voie électrochimique.

La présente invention s'applique à une multiplicité de cellules dans lesquelles on procède à la formation et au développement c'est-à-dire à la croissance d'une phase solide par voie électrochimique. Elle s'applique en particulier aux dispositifs dans lesquels la formation et le développement d'une telle phase solide par voie électrochimique sont utilisées pour moduler une densité optique par réflexion ou par transmission, ou sont conjuguées à la formation et au développement d'une autre espèce utilisée pour une telle modulation. Elle s'applique notamment à des dispositifs tels que les écrans d'affichage plats et plus particulièrement aux dispositifs d'affichage dits écrans matriciels, c'est-à-dire comprenant une matrice régulière de points-image permettant la représentation de caractères alphanumériques, de graphismes, d'images fixes, d'images animées (lorsque les fréquences de renouvellement d'images les autorisent), etc.

On sait que de multiples efforts ont été entrepris pour développer des écrans plats matriciels de toutes dimensions allant d'écrans à faible teneur en information à des écrans à très haute teneur en information pour une multiplicité d'applications, tels que par exemple des écrans d'ordinateurs de bureau, des écrans d'ordinateurs portables, des petits afficheurs présentant une à quelques lignes de caractères alphanumériques pour calculatrices, traducteurs et autres dispositifs de poche ainsi que pour appareils de bureau, appareils électroménagers, étiquettes de supermarché, des écrans publicitaires, des grands écrans pour représentation à grande échelle d'informations de sortie d'ordinateur, des grands écrans de téléconférence, des écrans de télévision et de télévision à haute définition.

La teneur en information ou capacité de représentation d'information d'un écran d'affichage peut se caractériser en première approximation par son nombre de points-image ("pixels"). Celui-ci est par exemple de l'ordre du millier à quelques dizaines de milliers pour un afficheur bas de gamme pour représentation de caractères alphanumériques, de 300 000 pour un écran d'ordinateur en noir et blanc et 900 000 pour un écran en couleurs, de 1 500 000 pour un écran de télévision en couleurs et de 4 millions pour un écran de télévision haute définition (TVHD). Chaque point-image d'un écran doit pouvoir être adressé individuellement pour être porté à la densité optique ou à la luminance qui est celle du point considéré à un instant donné dans l'image représentée. Mais avec des nombres de points-image tels qu'indiqués plus haut pour les écrans matriciels, l'adressage direct, c'est-à-dire la commande directe individuelle de chacun de ces points-image est impraticable, tant en ce qui concerne la fabrication de l'afficheur qui exigerait un conducteur de liaison et un circuit de commande par point-image qu'en ce qui concerne son coût. Seul est utilisable un adressage multiplexé faisant intervenir un nombre restreint de commandes et de conducteurs de liaison.

La méthode d'adressage multiplexé la plus courante d'un écran matriciel nécessite que dans une matrice de  $m \times p$  points-image, les cellules élémentaires génératrices de ces points-image soient placées aux intersections de  $m$  lignes conductrices et  $p$  colonnes conductrices, de façon à pouvoir les commander avec seulement  $m + p$  circuits de commande actionnant chacun une ligne ou une colonne.

Rappelons que la cellule génératrice élémentaire d'un point-image comprend au moins une première électrode et une seconde électrode dont l'une au moins est transparente dans un afficheur fonctionnant par réflexion, et dont les deux sont transparentes dans un afficheur fonctionnant par transmission. Une tension électrique ou une variation de tension appropriée appliquée aux électrodes permet de modifier la densité optique du point-image et de moduler la lumière qu'il réfléchit ou transmet. Pour permettre l'adressage matriciel, un écran matriciel est constitué par une matrice de points-image dont les cellules génératrices élémentaires sont situées à l'intersection de deux réseaux orthogonaux de conducteurs électriques : un réseau de  $m$  lignes parallèles entre elles dont chacune connecte entre elles toutes les premières électrodes des cellules élémentaires situées sur cette ligne, et un réseau de  $p$  colonnes parallèles entre elles dont chacune connecte entre elles toutes les secondes électrodes des cellules élémentaires situées sur cette colonne. Les  $m \times p$  points-image sont adressés et commandés par l'intermédiaire de  $m + p$  circuits de commande actionnant chacun une ligne ou une colonne et lui appliquant un profil particulier de tension en fonction du temps. La méthode d'adressage matriciel multiplexé la plus courante consiste à balayer l'écran ligne après ligne, en appliquant entre la ligne considérée et chacune des colonnes simultanément une différence de potentiel appropriée produisant l'écriture des seuls points-image sélectionnés situés sur cette ligne ; le balayage de l'écran recommence ensuite de la même manière, soit pour maintenir le contraste, compenser des pertes, etc, soit pour changer d'image. D'autres méthodes existent, qui font appel à des schémas plus complexes d'application de tensions aux lignes et aux colonnes.

On appellera points-image sélectionnés, les points-image qui constituent l'image qu'on se propose de représenter sur l'écran.

Cette structure de l'écran matriciel comportant la réduction du nombre des circuits de commande à sensiblement deux fois la racine carrée du nombre de points-image n'est cependant pas capable de permettre l'adressage matriciel multiplexé ou ne le permet qu'avec des défauts (faible contraste, faible angle de vue, dia-

photie, etc) si le phénomène électro-optique générateur d'image ne présente pas ou ne présente qu'altérées certaines caractéristiques particulières.

Une première caractéristique indispensable à l'adressage matriciel est que le phénomène électro-optique générateur d'image (c'est-à-dire générateur de luminance, de densité optique) possède un seuil défini de tension d'écriture, c'est-à-dire présente un seuil de tension en-dessous duquel un point-image ne s'écrit pas : en l'absence d'un tel seuil, on ne peut pas écrire sélectivement les seuls points-image sélectionnés de la matrice. Une autre caractéristique nécessaire est que ce seuil de tension d'écriture soit voisin de la tension effective d'écriture : comme par l'intermédiaire des conducteurs communs de lignes et colonnes les points-image non sélectionnés se trouvent également soumis à des tensions parasites, ils peuvent, si le seuil est trop bas ou mal défini, s'écrire aussi partiellement (diaphotie) et le contraste se trouve dégradé. D'autres caractéristiques sont, sinon indispensables, du moins nécessaires pour conférer à l'image représentée des qualités suffisantes de contraste, de largeur d'angle de vision, etc. Par exemple, l'existence d'une mémoire du point-image permet de maintenir la luminance ou la densité optique des points-image écrits pendant la durée de balayage d'une image, alors qu'en l'absence d'une telle mémoire, elles ne sont maintenues que pendant la durée d'adressage d'une ligne et le contraste se trouve divisé par le nombre de lignes. Les problèmes de l'adressabilité matricielle ont été étudiés et analysés par de très nombreux auteurs, par exemple Tannas (Flat Panel Displays and CRTs, Van Nostrand Reinhold Co, N.Y., 1985, p 106).

Ces caractéristiques nécessaires ou souhaitables du phénomène électro-optique peuvent exister intrinsèquement à des degrés divers et différents dans les diverses techniques et technologies d'écran plat : cristaux liquides, plasma, couches minces électroluminescentes, diodes électroluminescentes, etc. Les caractéristiques intrinsèques limitent ou pénalisent souvent les applications des écrans matriciels. Dans le cas par exemple des cristaux liquides nématiques dont les applications à l'affichage sont parmi les plus importantes, le seuil d'écriture est mal défini et il n'existe pas de mémoire ; en outre, la nécessité d'opérer entre polariseur et analyseur pénalise déjà à l'origine le contraste et l'amplitude de l'angle de vision. Il en résulte, pour les écrans matriciels utilisant les cristaux liquides nématiques, un contraste médiocre qui se dégrade quand le nombre de lignes de l'écran croît et dès que l'angle de vision s'écarte de la normale.

Afin de remédier à une adressabilité matricielle intrinsèque insuffisante des cristaux liquides nématiques, des moyens considérables ont été et sont encore consacrés à développer des matrices dites actives, lesquelles, associées à la matrice de points-image, confèrent indirectement à ces derniers les caractéristiques souhaitées. De nombreuses variantes de ces matrices actives existent ; la plus courante associe à chaque point-image un transistor en couche mince (TFT) et un condensateur qui agissent comme seuil et mémoire de substitution et ainsi permettent d'améliorer le contraste, la vitesse et l'angle de vision des écrans matriciels. Mais le coût des écrans à matrice active est très élevé et il paraît extrêmement difficile de surmonter le problème de la fabrication industrielle avec un rendement acceptable d'une matrice active présentant un pourcentage de transistors défectueux presque nul, surtout lorsque les dimensions de l'écran augmentent. En effet, l'oeil ne tolère qu'un pourcentage très faible de points-image défectueux. Les plus grands écrans à matrice active commercialisés ne dépassent pas 10 pouces en diagonale pour l'application aux ordinateurs et 2 à 5 pouces pour la télévision.

Parmi les différentes techniques de modulation de la lumière, les procédés électrochimiques ou électrochromiques utilisent le changement réversible de couleur et/ou de densité optique obtenu par oxydo-réduction électrochimique d'un matériau dit électrochrome dont la forme oxydée et la forme réduite, qui forment un couple redox réversible, sont de couleurs et/ou de densités optiques différentes. On connaît un nombre considérable de solides électrochromes qui sont généralement des solides insolubles dans les deux états d'oxydation entre lesquels ils changent de couleurs. On peut citer par exemple parmi les solides inorganiques,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $IrO_x$ , etc (une liste extensive en est donnée par exemple dans le document US-A-3 704 057). Le changement d'état du solide le plus utilisé,  $WO_3$ , incolore, est sa réduction en un solide bleu de la forme  $M_xWO_3$  qui s'obtient par insertion électrochimique de cations alcalins, par exemple  $Li^+$ , ou de protons, dans le réseau de  $WO_3$ . Des solides inorganiques, tels que la diphtalocyanine de lutécium ont un comportement similaire. D'autres solides, tels que  $IrO_x$  ou le Bleu de Prusse passent de l'état incolore à un état coloré par oxydation anodique qui s'accompagne de l'injection de protons dans le réseau du premier solide et de cations  $K^+$  dans le réseau du second. Une classe particulièrement intéressante est celles des polymères conducteurs, électroactifs ou redox : polyaniline, polyacétylène, polypyrrole, polythiophène, etc qui changent d'état également par oxydation-réduction avec insertion-désinsertion de dopants dans le polymère (Kaneto et al, J. Appl. Phys., 61(3), 1 Feb 1987). Une autre classe est celle des couples ion métallique-métal où la densité optique est obtenue par électrocristallisation d'un métal, par exemple de l'argent (J. DUCHENE et al, IEEE Traductions on Electron Devices, vol RD-26, N°8, Août 1986, p 1263).

La cellule élémentaire d'un dispositif d'affichage électrochromique ou électrochimique comporte généralement une électrode frontale transparente déposée sur une plaque transparente de verre ou de matière plas-

5 tique, au contact de laquelle se trouve un matériau électrochrome sous forme de couche solide dans ses deux états, ou sous forme solide dans un de ses états et dissoute dans l'autre, etc, un intervalle rempli d'électrolyte, une seconde électrode ou contre-électrode (également transparente si le dispositif fonctionne par transmission) et des conducteurs de connexion de chaque électrode à l'électronique de commande extérieure à la cellule. Elle comporte aussi un second couple rédox présent à la contre-électrode qui subit la réaction électrochimique conjuguée de celle qui se produit à l'électrode de travail : réduction cathodique conjuguée à une oxydation anodique, et vice-versa. Ce second couple rédox peut contribuer dans certaines réalisations à la réaction chromogène qui se produit à l'électrode de travail. Par exemple, Habib et al. (J.Appl. Electrochemistry, 21, (1991), 203-207) décrit une cellule d'affichage électrochromique qui présente deux couples ayant chacun des propriétés électrochromes qui s'additionnent : le trioxyde de tungstène et le bleu de Prusse. Par passage du courant électrique dans la cellule dans un sens (sens de l'écriture de la cellule et du point-image généré par elle, c'est-à-dire sens de l'augmentation de la densité optique et/ou de la coloration), le matériau électrochrome passe de l'état à faible densité optique et/ou faible coloration à un état à plus forte densité optique et/ou plus forte coloration. Par passage du courant électrique dans le sens opposé (sens de l'effacement de la cellule et du point-image généré par elle), le matériau électrochrome subit la transformation inverse.

15 Les procédés électrochromiques de modulation de la lumière présentent un ensemble de caractéristiques remarquables pour de nombreuses applications : faible tension de commande, au maximum de quelques Volts, qui autorise l'emploi d'électroniques de commande et d'adressage de faible coût ; faible consommation d'énergie ; mémoire en circuit ouvert ; intervalle entre électrode et contre-électrode relativement peu critique. Ils présentent en outre des caractéristiques additionnelles particulièrement intéressantes pour des dispositifs d'affichage : contraste très élevé, même en vision latérale sous un angle élevé ; visibilité excellente par réflexion dans des conditions de forte illumination telle qu'à l'extérieur par fort ensoleillement ; échelle de gris étendue ; important domaine de températures de fonctionnement, s'étendant souvent à de basses températures. En outre, la faible consommation d'énergie autorise des applications où un fonctionnement autonome (sur piles ou accumulateurs) est requis.

20 Mais les procédés électrochromiques connus, qui soulèvent périodiquement un grand intérêt, n'ont cependant pas donné lieu à des réalisations industrielles dans le domaine des écrans matriciels. Seuls ont pu être envisagés des écrans s'accommodant de l'adressage direct des points-image, tels que les afficheurs numériques à sept segments, ou encore des applications hors affichage telles que les vitrages à obscurcissement contrôlé. En effet, il n'est pas apparu possible de conférer à ces procédés les caractéristiques intrinsèques permettant la réalisation et la commande d'écrans matriciels.

25 Les afficheurs électrochromiques ou électrochimiques ont en effet des contraintes spécifiques additionnelles en ce qui concerne l'adressabilité matricielle : non seulement ils devraient posséder un seuil de tension d'écriture bien défini, aussi proche que possible de la tension effective d'écriture, mais encore le point-image devrait aussi posséder une mémoire en circuit couplé (appelée par divers auteurs "mémoire en court-circuit"), c'est-à-dire une mémoire sous charge évitant aux points-image écrits de se décharger partiellement dans les points-image non écrits auxquels ils se trouvent nécessairement couplés électriquement par l'intermédiaire des conducteurs lignes et colonnes communs de la matrice. En effet, une fois la source de tension éliminée, les points-image écrits présentent une différence de potentiel ou force électromotrice que ne présentent pas les points-image non écrits, et ils tendent à s'y décharger jusqu'à équilibre, les écrivant partiellement tout en perdant une partie de leur charge d'écriture ; les points-image sélectionnés et non sélectionnés présentent alors une densité optique voisine et le contraste devient inacceptablement bas. Une telle mémoire en circuit couplé est fondamentalement différente de la mémoire en circuit ouvert que presque tous les afficheurs électrochromiques ou électrochimiques possèdent. L'absence d'une telle mémoire sous charge ne permet de maintenir pratiquement aucun contraste sur un écran matriciel électrochromique même s'il existe un seuil de tension d'écriture permettant d'écrire sélectivement les points-image sélectionnés. Pour maintenir le contraste d'un écran matriciel, Arellano et al (SID 78 Digest, p22) font décharger sélectivement les points-image écrits à travers les circuits de commande qui présentent une impédance faible comparé à celles des points-image non écrits, mais doivent évidemment recharger en permanence les points-image sélectionnés, à la fréquence de 30 33Hz, ce qui entraîne une consommation considérable d'énergie électrique.

35 40 45 50 55 Aucun procédé électrochromique connu ne présente à ce jour l'ensemble de ces deux caractéristiques, notamment la seconde, et même la première n'a été obtenue que rarement, par exemple par WARSZAWSKI (document FR-A-2 669 121), Arellano (cité), Schoot et al (Appl. Phys. Letters, Vol.23, N° 2, 15 juillet 1973) indiquent des forces électromotrices que les deux derniers auteurs considèrent comme un seuil utilisable pour l'adressage matriciel. En outre, les vitesses d'écriture et d'effacement d'une cellule électrochromique sont le plus souvent lentes, de l'ordre d'une dizaine de millisecondes au minimum pour obtenir un bon contraste (certains procédés électrochromiques exigeant même quelques centaines de millisecondes et même plusieurs secondes). Il en résulte que même si ces deux caractéristiques étaient obtenues, l'écriture d'un écran matriciel

électrochromique selon la procédure classique utilisée pour des écrans matriciels, c'est-à-dire ligne après ligne, serait très lente l'écriture d'un écran durerait le temps d'écriture d'une cellule multiplié par le nombre de lignes de l'écran ; en outre elle présenterait un aspect caractéristique de "rideau" en cours d'abaissement progressif. Pour les applications parmi les plus intéressantes de l'écran matriciel, ces limitations de vitesse (interdisant notamment la représentation d'images animées) et d'aspect seraient rédhibitoires.

Les problèmes et limitations des procédés d'affichage électrochromiques et électrochimiques ont été décrits et analysés par de nombreux auteurs, par exemple Tetsu Oi (Ann. Rev. Mater. Sci., 1986, 16, pp. 185 à 201) qui conclut que l'adressabilité matricielle intrinsèque est empêchée par la nature même du phénomène électrochromique. Pour cet auteur et de nombreux autres, le fonctionnement d'un écran matriciel électrochromique ne peut être résolu que par l'emploi d'une matrice active, ce qui réintroduirait les problèmes de complexité, de rendement de fabrication et de coût entraînés par les matrices actives.

Un premier objet de la présente invention est, pour un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse, un procédé de formation sélective et de croissance différentielle par voie électrochimique d'une nouvelle phase solide dans chaque cellule d'une fraction sélectionnée de cette multiplicité de cellules.

Un second objet est un procédé d'adressage matriciel multiplexé pour écrans matriciels électrochromiques et électrochimiques permettant de résoudre les problèmes rencontrés dans l'art antérieur sans faire appel à une matrice active, et permettant de faire fonctionner de tels écrans avec des propriétés nouvelles de vitesse et de contraste.

Un autre objet de la présente invention est, pour un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse dont les électrodes sont couplées électriquement entre elles par un réseau de conducteurs électriques tels qu'ils permettent de commander n'importe quelle cellule particulière, un procédé de sensibilisation sélective et différentielle des cellules permettant d'induire par voie électrochimique le développement sélectif et différentiel c'est-à-dire la croissance sélective et différentielle d'une nouvelle phase solide dans une configuration choisie des cellules à l'exclusion des autres.

Un autre objet de la présente invention est, pour un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse, un procédé de croissance différentielle rapide d'une nouvelle phase solide dans une configuration choisie de cellules sensibilisées à l'exclusion des autres.

Un autre objet de la présente invention est, pour un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse, un procédé de maintien différentiel assisté de la nouvelle phase solide développée maintenant cette phase dans une configuration choisie de cellules à l'exclusion des autres.

Un autre objet est un procédé d'adressage et d'écriture d'un écran d'affichage matriciel électrochimique ou électrochromique ne nécessitant pas de matrice active, comportant le développement d'un seuil d'écriture permettant la discrimination entre points-image sélectionnés et points-image non sélectionnés, d'une mémoire en circuit couplé des points-image écrits évitant la décharge partielle de ces derniers dans les points-image non écrits et la perte de contraste résultante, ainsi que le maintien assisté différentiel des seuls points-image écrits.

Un autre objet est un procédé d'adressage et d'écriture rapides d'un écran d'affichage matriciel électrochromique ou électrochimique ne nécessitant pas de matrice active, permettant d'écrire l'écran en un seul temps selon une image comportant une échelle de gris, de maintenir l'image affichée sans scintillement pendant toute la durée d'affichage prévue, et d'effacer l'écran en un seul temps pour changer l'information affichée, procédé permettant des fréquences élevées de renouvellement d'image autorisant leur animation.

A cet effet, l'invention propose un procédé de formation sélective et de croissance différentielle d'une nouvelle phase solide dans une fraction choisie des cellules d'un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse, dans chacune desquelles une des réactions électrochimiques produites par le passage d'un courant électrique dans un des sens implique la formation de ladite nouvelle phase, dans lequel :

1) on applique, aux cellules sélectionnées, une impulsion de tension dite impulsion de sensibilisation supérieure au seuil de tension d'électrolyse,

2) et ultérieurement, on applique une même tension d'électrolyse à l'ensemble des cellules sensibilisées et non sensibilisées ; le procédé permettant la formation et la croissance de la nouvelle phase dans les seules cellules sélectionnées dans le système et inversement, l'absence de formation et de développement de la nouvelle phase dans les cellules non sélectionnées dans le système.

Ce procédé présente également les caractéristiques suivantes optionnellement, seules ou en combinaison : on applique la tension d'électrolyse progressivement selon une rampe croissante préférentiellement linéaire ; on module la tension de l'impulsion de sensibilisation pour obtenir une croissance différentielle de la nouvelle phase d'une cellule à l'autre ; la réaction électrochimique comprenant la formation d'une nouvelle phase est l'électrocristallisation d'un métal ou d'un alliage par réduction cathodique d'ions en solution ; on effectue l'électrocristallisation du métal ou de l'alliage sur une électrode semi-conductrice, notamment une électrode d'oxyde d'étain (TO) ou d'oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO) en couche mince transparente; la nouvelle pha-

se électrocrystallisée est du bismuth ou du cuivre ou un alliage de bismuth ou de cuivre.

L'invention propose encore un procédé d'adressage matriciel multiplexé d'un écran d'affichage électrochromique ou électrochimique comprenant une matrice de cellules élémentaires génératrices de points-image placées aux intersections de deux réseaux orthogonaux de conducteurs électriques, caractérisé en ce qu'il

- 5 comporte la succession des étapes suivantes :
- 1°) on procède, par passage du courant dans le sens d'écriture d'un point-image, au développement d'une réaction électrochimique impliquant la formation d'une nouvelle phase solide, la formation et la croissance d'une telle phase solide étant utilisées pour moduler la densité optique par réflexion ou transmission ou sont conjuguées à la formation et la croissance d'une autre espèce utilisée pour une telle modulation ;
- 10 2°) on réalise la séquence des phases d'un cycle complet d'écriture d'une image, de maintien de ladite image ainsi affichée et d'effacement de ladite image par la succession des phases suivantes :
- a) phase de sensibilisation multiplexée de l'écran
- on réalise l'adressage des lignes l'une après l'autre ;
  - Alors que cette ligne est adressée, on applique une impulsion de tension dite de sensibilisation entre
  - 15 ladite ligne et les colonnes définissant à l'intersection avec ladite ligne les points-image de ladite image, on applique aux autres colonnes par rapport à ladite ligne une tension inférieure au seuil d'écriture, préférentiellement une tension nulle ou la mise en circuit ouvert desdites colonnes ;
  - on procède ensuite de même avec la ligne suivante et ainsi de suite jusqu'à la dernière ligne ;
  - on forme ainsi sur l'ensemble de l'écran une "image latente" en un temps égal à la durée de l'im-
  - 20 pulsion de sensibilisation multiplié par le nombre de lignes ;
- b) phase d'écriture de l'image
- on "révèle" l'image "latente" en appliquant une tension d'écriture entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique jusqu'à l'obtention du
  - 25 contraste voulu par rapport au reste de l'écran ;
- c) phase de maintien de l'image
- on maintient l'image écrite pendant la durée d'affichage ;
- d) phase d'effacement de l'image
- on efface l'image écrite en appliquant une tension d'effacement et/ou en réalisant un court-circuit
  - 30 entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique ;
- e) phase éventuelle de restandardisation de l'écran
- on réalise la restandardisation de l'écran en mettant en court-circuit les lignes toutes connectées en parallèle électrique avec les colonnes toutes connectées en parallèle électrique.
- Selon d'autres caractéristiques de l'invention qui résultent de ce qui suit, ces procédés présentent également les caractéristiques suivantes, optionnellement, seules ou en combinaison : le processus électrochimique générateur de densité optique est l'électrocrystallisation d'un métal ou alliage par réduction cathodique d'ions en solution, notamment l'électrocrystallisation de bismuth ou d'un alliage de bismuth ou de cuivre ou d'un alliage de cuivre ; le processus électrochimique générateur de densité optique est l'électrocrystallisation d'un métal ou alliage par réduction cathodique d'ions en solution sur une électrode vitreuse ou amorphe notamment
- 40 l'oxyde d'étain (TO), l'oxyde d'indium, l'oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO) ; on module la tension de l'impulsion de sensibilisation d'un point-image selon le niveau de gris ou de noir que doit présenter le point-image considéré ; on choisit les couples redox impliqués dans les réactions électrochimiques des cellules de manière à présenter une différence de leurs potentiels redox, de sorte que les cellules présentent une force électromotrice quand les points-image qu'elles génèrent sont écrits ; on compense tout affaiblissement de la charge d'écriture des points-image écrits pendant la période de maintien de l'information affichée par application entre
- 45 les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique, soit d'impulsions de tension commandées par la différence entre la tension entre les deux réseaux de conducteurs électriques et une tension de référence, soit d'une tension continue égale à une tension de référence, la tension de référence étant égale à la force électromotrice des cellules écrites avant toute perte ; on maintient
- 50 l'image écrite pendant la durée d'affichage soit par sa mémoire intrinsèque, soit en appliquant entre les colonnes toutes connectées en parallèle électrique et les lignes toutes connectées en parallèle électrique des impulsions de tension commandées par la différence entre la tension mesurée entre lignes et colonnes et une tension de référence correspondant au noir de l'image ; on répartit la tension de l'impulsion de sensibilisation en une composante ligne  $V_{\text{ligne}}$  et une composante colonne  $V_{\text{col}}$  par rapport à la tension des lignes déjà adressées prises comme référence, telles que  $V_{\text{ligne}}$  et  $V_{\text{col}}$  soient chacune inférieure au seuil d'écriture tandis que la somme  $V_{\text{ligne}} + V_{\text{col}}$  soit supérieure à ce seuil et en ce qu'on applique une tension  $V_{\text{col}}$  aux colonnes sélectionnées et une tension nulle aux colonnes non sélectionnées.

Dans la présente invention, les expressions "une nouvelle phase solide" et "une des réactions électrochi-

miques" ont été utilisées, mais l'invention inclue également le cas où plusieurs nouvelles phases solides sont formées simultanément et le cas où les deux réactions électrochimiques conjuguées sont concernées lors du passage du courant électrique dans un des deux sens.

Les autres caractéristiques de l'invention seront bien comprises grâce à la description qui suivra en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est un exemple particulier d'une représentation schématique d'un écran électrochimique ou électrochromique matriciel multiplexé de 35 points-image (7 lignes et 5 colonnes) selon l'invention ;
- la figure 2 qui représente un exemple de schéma d'adressage matriciel multiplexé d'un écran électrochimique ou électrochromique de 35 points-image (7 lignes et 5 colonnes) selon l'invention sous forme d'un chronogramme.

On convient dans le texte des définitions suivantes :

- "*Cellule ou cellule électrochimique ou cellule d'électrolyse*" : un dispositif électrochimique élémentaire comportant deux électrodes électriquement conductrices séparées par au moins un électrolyte, dans lequel le passage du courant électrique dans un sens développe des réactions électrochimiques conjuguées aux interfaces électrode-électrolyte et le passage dans le sens opposé développe les réactions conjuguées inverses ;
- "*Electrolyse*" : le développement des réactions électrochimiques dans le sens impliquant la formation et la croissance de la nouvelle phase solide ;
- "*Nouvelle phase solide*" : une phase solide qui n'existait pas à un stade antérieur, avant le passage du courant électrique dans un des sens, y compris une phase ayant des caractéristiques cristallographiques ou morphologiques ou de composition au moins partiellement différentes de celles des phases qui existaient avant le passage du courant électrique dans ledit sens, et qui se forme et se développe (croît en masse et volume) par passage du courant électrique dans ledit sens ;
- "*Cellule écrite*" : une cellule d'électrolyse dans laquelle une nouvelle phase solide a été par voie électrochimique formée et développée en masse et volume jusqu'à l'équivalent d'une charge électrique donnée qu'on appellera charge d'écriture ; par cellule non écrite une cellule où la nouvelle phase solide n'a pas été formée ;
- "*Tension d'électrolyse*" : une tension permettant le développement des réactions électrochimiques incluant la croissance de la nouvelle phase solide, celle-ci étant déjà formée ;
- "*Tension minimale d'électrolyse*" : la tension minimale nécessaire au développement des réactions électrochimiques incluant la croissance de la nouvelle phase, celle-ci étant déjà formée ;
- "*Force électromotrice (f.e.m.) de la cellule écrite*" : la tension présentée par la cellule après retrait de la source de tension d'électrolyse ; on remarque que dans le cas où les réactions électrochimiques impliquées sont thermodynamiquement réversibles une fois la nouvelle phase formée, la valeur de la force électromotrice est égale à la tension minimale d'électrolyse une fois la nouvelle phase formée ; elle est plus petite si l'une et/ou l'autre des réactions électrochimiques est thermodynamiquement irréversible ;
- "*Seuil de tension d'électrolyse*" : la tension minimale nécessaire au développement des réactions électrochimiques incluant la formation de la nouvelle phase à partir d'un état où elle n'existait pas encore ;
- "*Seuil de tension d'écriture*" : le seuil de tension d'électrolyse lorsque la cellule est génératrice d'un point-image dans un écran d'affichage électrochromique ;
- "*Nucléation d'une nouvelle phase*" : la formation initiale de noyaux ou de germes de cette nouvelle phase, quel que soit le mécanisme de cette formation et les structure, texture et localisation de ces noyaux ou germes, dès lors que ces noyaux ou germes sont susceptibles de croissance par passage du courant électrique dans le sens ayant donné lieu à la formation de ces noyaux ou germes ;
- "*Surtension de nucléation d'une nouvelle phase*" : la surtension nécessitée par la nucléation électrochimique de cette nouvelle phase ; l'invention est particulièrement adaptée dans le cas où la surtension de nucléation est substantielle ou significative comme il ressort par exemple des documents : Industrial Electrochemistry, Derek Fletcher, 1982, Chapman, NY, et Modern Aspects of Electrochemistry, vol.3, BOCKRIS and CONWAY ;
- "*Impulsion de sensibilisation*" : une impulsion de tension supérieure au seuil de tension d'électrolyse, capable d'induire la croissance d'une nouvelle phase par application d'une tension d'électrolyse ;
- "*Cellule sensibilisée*" : une cellule à laquelle a été appliquée une impulsion de sensibilisation ;
- "*Mémoire en circuit couplé*" : 1) la conservation de la charge électrique d'une (ou plusieurs) cellule(s) écrite(s) lorsque celle(s)-ci est (sont) couplée(s) en parallèle électrique avec une (ou plusieurs) cellule(s) non écrite(s) directement ou par l'intermédiaire de deux réseaux de conducteurs électriques tels que ceux d'un écran matriciel, 2) la conservation de la sensibilisation d'une (ou plusieurs) cellule(s) sensibilisée(s) lorsque celle(s)-ci est (sont) couplée(s) en parallèle électrique avec une (ou plusieurs) cellule(s) non sensibilisée(s) directement ou par l'intermédiaire de deux réseaux de conducteurs électriques

tels que ceux d'un écran matriciel ;

- "*Croissance différentielle*" : la croissance d'une nouvelle phase selon une structure, texture, morphologie, etc, différente(s) d'une cellule d'électrolyse à une autre.

La présente invention s'applique à une cellule d'électrolyse et à une multiplicité de cellules d'électrolyse sur une électrode au moins de chacune desquelles la réaction électrochimique implique la formation et la croissance d'au moins une nouvelle phase solide lorsque le courant électrique passe dans un sens (et la résorption de cette nouvelle phase lorsque le courant électrique passe dans le sens opposé). Elle s'applique en particulier à une cellule électrochimique et à une multiplicité de cellules électrochimiques dans laquelle on procède à l'électrocristallisation d'un métal ou alliage métallique ou d'une composition solide par réduction cathodique, ou à la formation d'un oxyde ou d'un autre composé métallique par oxydation anodique, ou encore à l'insertion ou intercalation ou à la désinsertion ou désintercalation d'un ion dans le réseau d'un composé métallique ou d'un polymère électroactif. Elle s'applique en particulier aux cellules électrochimiques constituant les cellules génératrices de points-image des dispositifs d'affichage dits électrochromiques dans lesquelles la génération de la densité optique du point-image s'effectue par électrocristallisation d'un métal, alliage métallique ou composition solide tel que le diheptyl-viologène, électrocristallisation d'un oxyde métallique ou autre composé métallique, insertion ou dopage ou désinsertion ou dédopage d'un ion dans le réseau d'un composé métallique ou d'un polymère électroactif sur l'électrode transparente vue par l'observateur. Elle s'applique aussi à des cellules dans lesquelles la génération de la densité optique du point-image s'accompagne de réactions électrochimiques telles que les précédentes se produisant sur la seconde électrode sans que celle-ci participe nécessairement à la génération de la densité optique : c'est par exemple le cas des cellules fonctionnant par réflexion dans lesquelles les deux électrodes sont séparées par un matériau opaque, par exemple un réflecteur ou un pigment réfléchissant blanc opaque. Elle s'applique en particulier aux cellules et dispositifs d'affichage par écran plat décrits dans les demandes de brevet n° FR-2 618 566, n° FR-2 618 567, n° FR-2 669 121 dans lesquelles l'augmentation de densité optique est obtenue par la réduction cathodique d'ions en solution dans un électrolyte constitué d'une solution aqueuse gélifiée en un métal ou alliage qui électrocristallise sur une électrode transparente, et la diminution de densité optique est obtenue par la réaction électrochimique inverse : oxydation anodique de ce métal ou alliage en ions en solution.

On sait que de nombreuses réactions électrochimiques impliquent la formation d'une nouvelle phase à partir d'une phase différente pré-existante. Cette nouvelle phase peut être un métal ou alliage résultant de la réduction cathodique d'un ion en solution, un oxyde résultant de l'oxydation anodique d'une espèce dissoute en solution (par exemple  $\text{PbO}_2$  à partir d'une solution de nitrate), un sel métallique résultant de l'oxydation d'un métal (par exemple  $\text{PbSO}_4$  formé à partir du plomb lors de la décharge d'un accumulateur au plomb), un sel métallique résultant de la réduction d'un autre oxyde (par exemple  $\text{PbSO}_4$  formé par la réduction de  $\text{PbO}_2$  de l'électrode positive lors de la décharge d'un accumulateur au plomb), ou un gaz (par exemple le chlore dans un électrolyseur chlore-alcali), ou encore de solide  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  obtenu par intercalation électrochimique d'ions  $\text{Li}^+$  dans le réseau de trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ , ou encore le polythiophène dopé par injection électrochimique d'un dopant dans le polymère non dopé.

De telles réactions impliquant la formation d'une nouvelle phase solide présentent fréquemment une caractéristique unique : les caractéristiques courant-tension avant et après la formation de la nouvelle phase sont différentes : il est par exemple bien connu que la caractéristique courant-tension (courbe de polarisation) du dépôt cathodique de cuivre à partir d'une solution d'ions cuivre sur une électrode inerte de graphite est notablement différente de celle de la même réaction électrochimique si l'électrode de graphite est déjà recouverte d'une mince couche de cuivre. Cette situation résulte de ce que la formation d'une nouvelle phase exige la nucléation de germes de cette nouvelle phase, processus thermodynamiquement irréversible qui exige une énergie d'activation supplémentaire substantielle pour se produire, c'est-à-dire une surtension substantielle. Une fois ces germes ou noyaux formés, leur croissance peut se poursuivre sans exiger cette surtension.

Même lorsque la réaction électrochimique impliquant la transformation d'une phase en une nouvelle est thermodynamiquement réversible, cette formation initiale de la nouvelle phase, création de germes ou de noyaux, ne peut se produire sans une énergie d'activation qui se traduit par une surtension temporaire. Généralement, il s'agit de la création de noyaux, de germes ou de cristallites de la nouvelle phase. Mais quel que soit le mécanisme, on observe sur le plan électrochimique une surtension d'initiation de la nouvelle phase. Cette surtension est temporaire, puisqu'une fois la nouvelle phase initiée, la poursuite de sa croissance se fait par grossissement des noyaux ou germes créés selon un mécanisme qui n'exige plus cette surtension originelle, notamment parce que cette croissance se poursuit en relation épitaxiale avec la phase déjà présente, ou, s'il ne s'agit pas d'une relation épitaxiale véritable, avec une distorsion réduite ou minimale du réseau. L'électrolyse peut donc se poursuivre avec une tension aussi basse que la tension minimale d'électrolyse.

Divers mécanismes et de nombreux facteurs interviennent dans cette énergie d'activation qu'exige la nucléation de la nouvelle phase. Dans le cas d'une nouvelle phase solide, un rôle important est joué par la relation

entre sa structure cristalline, etc, et celle du conducteur électronique sur lequel ou dans lequel elle se forme. La formation initiale de noyaux ou germes de cette nouvelle phase s'effectue sur ou à l'intérieur d'une autre phase présentant une conductivité électronique : cette autre phase est généralement une électrode qui ne participe pas à la réaction électrochimique (par exemple de l'oxyde d'étain ou de l'oxyde mixte d'étain et d'indium utilisé comme électrode transparente dans les écrans plats) ; elle peut aussi être la phase solide à partir de et dans laquelle se développe la nouvelle phase (solides conducteurs électroniques tels que le trioxyde de tungstène ou polymères électroactifs tels que le polythiophène, la polyaniline, le polyacétylène, qui changent d'état d'oxydation avec insertion ou intercalation d'ions, etc, dans leur réseau ou inversement désinsertion ou désintercalation de ces ions ou etc). La nouvelle phase présente généralement une structure cristallographique et une morphologie différentes de celle à la surface ou à l'intérieur de laquelle elle se développe. Sa nucléation ne peut donc généralement pas s'effectuer en relation épitaxiale avec ce support ou en continuité avec le réseau à partir de laquelle elle se développe. Elle exige donc que les premiers germes se forment avec une distorsion de leur réseau, c'est-à-dire à un niveau énergétique plus élevé que le réseau normal ; la fourniture de cette énergie supplémentaire lors de la réaction électrochimique s'exprime par une surtension. Au fur et à mesure que les germes se développent, le réseau est de moins en moins déformé, et la croissance se poursuit sans exiger cette surtension. Plus la différence est grande entre les structures cristallines et d'une manière plus générale les morphologies de la nouvelle phase en formation et de la phase support, et plus la surtension de nucléation est élevée. La situation réelle est en réalité plus complexe et les facteurs influençant l'énergie et par conséquent la surtension de nucléation plus nombreux ; par exemple, un rôle très important est joué par les défauts de surface et les diverses singularités de texture de la phase support qui peuvent se comporter comme des lieux privilégiés de nucléation ; par ailleurs, certains noyaux formés peuvent ne pas se développer lors du passage du courant électrique.

L'électrolyse au cours de laquelle au moins une des deux réactions électrochimiques concernées implique la formation d'une nouvelle phase, notamment d'une nouvelle phase solide, ne peut commencer à se produire que si la tension appliquée est momentanément supérieure à un seuil. Ce seuil de tension d'électrolyse est au moins égal à la somme de la tension minimale d'électrolyse et de la surtension de nucléation de la (ou des) nouvelle(s) phase(s). Ce seuil peut être plus élevé, d'autres irréversibilités thermodynamiques momentanées contemporaines de la nucléation de la nouvelle phase pouvant affecter le déroulement de l'une et/ou de l'autre des deux réactions électrochimiques. Une fois la nucléation de la nouvelle phase obtenue, l'électrolyse peut se poursuivre avec une tension plus faible que le seuil, laquelle peut être aussi basse que la tension minimale d'électrolyse.

On a d'abord trouvé que dans un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse dans lesquelles une au moins des réactions électrochimiques produites par le passage d'un courant électrique comprend la formation d'une nouvelle phase solide, avec une surtension substantielle de nucléation, on peut utiliser l'existence de cette surtension de nucléation de la nouvelle phase pour la formation sélective de ladite nouvelle phase dans chaque cellule seulement d'une fraction sélectionnée des cellules du système, de façon à n'entraîner la croissance de cette nouvelle phase que dans les seules cellules sélectionnées. Selon l'invention, on applique à cet effet une tension supérieure au seuil d'électrolyse aux cellules sélectionnées, et une tension d'électrolyse inférieure au seuil d'électrolyse aux cellules non sélectionnées : on observe alors dans les seules cellules sélectionnées la formation et la croissance de la nouvelle phase.

Selon l'invention, on a trouvé un procédé de formation sélective et de croissance différentielle d'une nouvelle phase solide dans une fraction choisie des cellules d'un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse, dans chacune desquelles une des réactions électrochimiques produites par le passage d'un courant électrique dans un des sens implique la formation de ladite nouvelle phase, dans lequel :

- 1) on applique, aux cellules sélectionnées, une impulsion de tension dite impulsion de sensibilisation supérieure au seuil de tension d'électrolyse,
- 2) et ultérieurement, on applique une même tension d'électrolyse à l'ensemble des cellules sensibilisées et non sensibilisées.

Le procédé permettant la formation et la croissance de la nouvelle phase dans les seules cellules sélectionnées dans le système et inversement, l'absence de formation et de développement de la nouvelle phase dans les cellules non sélectionnées dans le système.

Ainsi, dans un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse dans lesquelles une au moins des réactions électrochimiques produites par le passage d'un courant électrique comprend la formation d'une nouvelle phase solide avec une surtension substantielle de nucléation, on peut, selon l'invention, utiliser le caractère temporaire de cette surtension de nucléation pour obtenir la formation et la croissance sélectives de ladite nouvelle phase dans chaque cellule seulement d'une fraction sélectionnée des cellules du système, bien qu'appliquant une même tension d'électrolyse à toutes les cellules du système simultanément. A cet effet, on applique d'abord une impulsion de tension supérieure au seuil d'électrolyse aux seules cellules sélectionnées,

puis on applique à toutes les cellules une tension d'électrolyse inférieure au seuil d'électrolyse : on observe alors dans les seules cellules sélectionnées la formation et la croissance de la nouvelle phase. Selon la taille de la cellule, sa structure et sa composition, et la nature des réactions électrochimiques impliquées, la durée nécessaire de l'impulsion pour produire la sensibilisation peut varier de quelques microsecondes, voire moins, à plusieurs millisecondes.

On a trouvé ainsi, selon l'invention, qu'une tension d'électrolyse appliquée simultanément à des cellules sensibilisées et à des cellules non sensibilisées développe sélectivement la nouvelle phase dans les premières. Tout se passe comme si l'impulsion de sensibilisation sensibilisait les cellules de façon à permettre un développement sélectif ultérieur de la nouvelle phase. Pour bien comprendre l'invention, on peut établir un parallèle avec les procédés photographiques dans lesquels la sensibilisation d'un cliché photographique par une illumination de courte durée permet le développement sélectif ultérieur de l'image argentique dans les régions illuminées. L'impulsion de sensibilisation crée dans les cellules une "image latente" électrochimique "développable" par électrolyse, à rapprocher de l'image latente créée dans un cliché photographique par l'illumination et développable chimiquement par un réducteur. Cette "image latente" électrochimique est selon toute vraisemblance constituée par des noyaux ou germes de la nouvelle phase solide nucléés par l'impulsion de sensibilisation, l'invention n'étant toutefois pas liée à cette hypothèse.

Dans tout ce texte, les expressions "image latente" et "révélation" sont utilisées en faisant référence aux procédés photographiques et cela afin de bien faire comprendre la présente invention. Toutefois, il doit être entendu que le procédé selon l'invention est totalement différent des procédés photographiques dans lesquels il y a constitution d'une image latente puis révélation.

Selon l'invention, on a trouvé également qu'on pouvait moduler la tension de l'impulsion de sensibilisation pour obtenir une croissance différentielle de la nouvelle phase d'une cellule à l'autre. La susdite sensibilisation est à rapprocher là encore pour bien comprendre l'invention est uniquement à ce titre, à l'image latente en photographie : tout se passe en effet comme si le nombre de noyaux ou germes développables créés par l'impulsion de sensibilisation était fonction de la tension de cette impulsion, de même qu'en photographie il est fonction de l'illumination. En effet, en appliquant à des cellules ayant subi des impulsions de sensibilisation avec des tensions différentes une même tension d'électrolyse pendant une même durée, on observe une croissance différentielle de la nouvelle phase : la morphologie de la nouvelle phase apparaît différente d'une cellule à l'autre. On a donc trouvé que le procédé selon l'invention permettait une sensibilisation différentielle se traduisant par une croissance différentielle.

On a par ailleurs trouvé avec surprise que les cellules d'électrolyse dans lesquelles une au moins des réactions électrochimiques produites par le passage d'un courant électrique comprend la formation d'une nouvelle phase solide avec une surtension substantielle de nucléation présentaient une fois écrites une mémoire en circuit couplé. Cette mémoire en circuit couplé se développe lors de la mise en oeuvre des procédés décrits plus haut de formation et de croissance sélective d'une nouvelle phase solide dans une fraction sélectionnée d'une multiplicité des cellules et permet de maintenir cette nouvelle phase dans les cellules sélectionnées écrites sans décharge partielle dans les cellules non écrites : par exemple, on trouve qu'après application de l'impulsion de tension de sensibilisation aux cellules sélectionnées puis de la tension d'électrolyse à toutes les cellules, le maintien d'un couplage en parallèle entre les cellules ou des groupes de cellules par les connexions électriques ayant servi à appliquer la tension d'électrolyse n'entraîne pas la décharge partielle des cellules écrites dans les cellules non écrites, même lorsque les cellules écrites présentent une force électromotrice substantielle dont on pourrait penser qu'elle devrait forcer la décharge.

On a trouvé de manière encore plus surprenante que les susdites cellules présentent en outre une deuxième mémoire en circuit couplé qui se manifeste après sensibilisation des cellules sélectionnées, c'est-à-dire après la nucléation de la nouvelle phase : on a trouvé en effet que la connexion en parallèle électrique des cellules sensibilisées et non sensibilisées ne fait pas disparaître la sensibilisation au moins pendant une durée substantielle, et n'induit pas une sensibilisation parasite des cellules non sensibilisées. Toujours dans le cadre de l'hypothèse formulée plus haut sur la nature de "l'image latente" créée par la sensibilisation, il apparaît que malgré la quantité infinitésimale de charge représentée par les noyaux ou germes de la nouvelle phase, ceux-ci sont conservés malgré le couplage aux cellules non sensibilisées, suffisamment pour permettre ultérieurement la croissance de la nouvelle phase lors de l'application de la tension d'électrolyse. En fait, cette faible charge de nucléation s'affaiblit au cours du temps, mais on peut tolérer des délais entre la connexion en parallèle des cellules et l'application de la tension d'électrolyse sans perdre la capacité d'induire la croissance de la nouvelle phase.

On peut formuler l'hypothèse suivante (à la validité de laquelle n'est pas liée l'invention) en ce qui concerne le mécanisme de la mémoire en circuit couplé des cellules écrites : pour qu'une cellule écrite puisse se décharger dans une cellule non écrite qui lui est connectée en parallèle électrique, il faudrait qu'elle puisse y nucléer cette nouvelle phase ; cela exigerait qu'elle présente une tension supérieure au seuil de tension d'élec-

trolyse, et qui est au moins la somme de la tension minimale d'électrolyse et de la surtension de nucléation de la nouvelle phase solide. La tension ou f.e.m. générée par une cellule écrite est au maximum égale à la tension minimale d'électrolyse (dans le cas où les réactions électrochimiques impliquées sont thermodynamiquement réversibles, et lui est inférieure en cas d'irréversibilité). Elle est donc inférieure à la tension qui serait nécessaire d'au moins la valeur de la surtension de nucléation de la nouvelle phase. Les cellules écrites ne peuvent donc pas induire la nucléation de la nouvelle phase solide dans les cellules non écrites auxquelles elles sont couplées en parallèle et donc ne peuvent s'y décharger partiellement. On n'a pas pu trouver d'hypothèse satisfaisante en ce qui concerne la mémoire en circuit couplé des cellules sensibilisées.

On a encore trouvé avec surprise qu'on pouvait augmenter la vitesse de croissance de la nouvelle phase solide dans une cellule sensibilisée couplée en parallèle électrique avec une cellule non sensibilisée en appliquant une tension d'électrolyse supérieure au seuil d'électrolyse sans pour autant induire cette croissance dans la cellule non sensibilisée, si on amène la tension d'électrolyse jusqu'à sa valeur choisie progressivement selon une rampe croissante préférentiellement linéaire et non abruptement selon un front raide.

On a encore trouvé que les processus découverts étaient particulièrement bien caractérisés lorsque la réaction électrochimique comprenant la formation d'une nouvelle phase est l'électrocristallisation d'un métal ou d'un alliage par réduction cathodique d'ions en solution et lorsque l'électrocristallisation du métal ou de l'alliage s'effectue sur une électrode semi-conductrice, notamment une électrode d'oxyde d'étain et d'oxyde mixte d'étain et d'indium en couche mince transparente. On a par exemple observé que dans une cellule génératrice de point-image dans laquelle la densité optique est créée par un métal ou alliage ayant ainsi électrocristallisé, la densité optique obtenue par le passage d'une même charge électrique lors de l'électrolyse était une fonction croissante de la hauteur de l'impulsion de tension de sensibilisation préalablement appliquée. C'est ainsi qu'en augmentant la tension de sensibilisation, on passe progressivement d'un gris léger à un noir dense.

Selon une première variante préférentielle de l'invention, la nouvelle phase électrocristallisée est du bismuth ou un alliage de bismuth.

Selon une seconde variante préférentielle de l'invention, la nouvelle phase électrocristallisée est du cuivre ou un alliage de cuivre.

Les cellules d'électrolyse considérées dans l'invention peuvent présenter des pertes, par exemple des pertes internes telles que la rétrodiffusion de l'oxydant formé à une des électrodes vers l'autre électrode où il peut réoxyder chimiquement le réducteur formé à celle-ci, par exemple un métal qui s'y est déposé par électrocristallisation : dans ce cas la charge d'écriture s'affaiblit au cours du temps ; il y a affaiblissement progressif de la mémoire. On a trouvé selon l'invention que, dans le cas particulier des cellules d'électrolyse dont la force électromotrice est fonction de la charge d'écriture, ce qui est par exemple le cas des cellules selon FR-A-2 618 566 et FR-A-2 669 121, lorsqu'une cellule écrite est couplée en parallèle électrique à une cellule non écrite, on pouvait maintenir de manière sélective la charge d'écriture des cellules écrites en maintenant la force électromotrice de la cellule écrite à la valeur correspondante par application asservie d'impulsions de tension à l'ensemble des deux cellules : de manière surprenante, la charge d'écriture de la cellule écrite se trouve ainsi maintenue sans que la cellule non écrite s'écrive. Tout se passe comme si la cellule écrite présentait une impédance plus faible que la cellule non écrite. On appelle ce processus selon l'invention de compensation des pertes et de maintien de l'état d'écriture de cellules écrites à l'aide d'une source extérieure de tension appliquée à la fois aux cellules écrites et non écrites d'une multiplicité de cellules : mémoire assistée différentielle.

Les cellules d'électrolyse considérées ici dans lesquelles une au moins des réactions électrochimiques produites par le passage d'un courant électrique comprend la formation d'une nouvelle phase solide avec une surtension substantielle de nucléation peuvent en particulier être les cellules élémentaires génératrices des points-image d'un écran d'affichage électrochromique ou électrochimique. On trouve selon l'invention notamment que le seuil de tension d'électrolyse est un seuil de tension d'écriture pour ces cellules et permet de discriminer entre les cellules devant être écrites et les autres ; que l'impulsion de tension supérieure au seuil de tension d'électrolyse est une impulsion de sensibilisation qui offre un deuxième mécanisme de discrimination entre les cellules devant être écrites et les autres, mécanisme de discrimination différentielle permettant d'induire et de développer des niveaux de gris et de noir ; que la tension minimale d'électrolyse est une tension minimale d'écriture pour un point-image déjà sensibilisé ; que la densité optique des cellules écrites se maintient sans décharge dans les cellules non écrites couplées électriquement en parallèle avec elles ; que l'état sensibilisé des cellules sensibilisées se maintient sans provoquer la sensibilisation parasite des cellules non sensibilisées couplées électriquement en parallèle avec elles et permet l'écriture sélective des premières ; et que la vitesse d'écriture des points-image sélectionnés peut être encore accrue en utilisant des tensions d'écriture supérieures au seuil appliquées progressivement selon une rampe.

A titre d'exemple de mise en oeuvre de l'invention, on a construit des cellules de 3 millimètres de diamètre selon l'exemple 8 version 8.3.3 décrit dans les documents FR-A-2 669 121 et US-07/910 090. Dans ces cellules, le passage du courant dans le sens de l'écriture produit par réduction cathodique d'ions Bi (III) dissous

dans une solution aqueuse gélifiée l'électrocristallisation du bismuth sur une électrode d'oxyde d'étain ou d'oxyde mixte d'indium et d'étain, et l'oxydation conjuguée de l'ion bromure en brome à la contre-électrode. On procède avec ces cellules aux essais suivants :

5 1) On écrit une de ces cellules avec une tension de 1,2 Volts jusqu'à passage du blanc d'origine au noir ; cette cellule, qui présente une force électromotrice de 0,82 Volt générée par le couple bismuth-brome qui y a été développé par le passage du courant d'électrolyse (courant d'écriture), est connectée en parallèle à une cellule non écrite : aucun transfert de densité optique de la première cellule à la seconde ne se produit.

10 2) On applique à une de ces cellules une impulsion de tension de 1,5 Volts d'une durée de 1 milliseconde, puis on la connecte en parallèle électrique à une autre cellule n'ayant pas subi cette impulsion ; on applique ensuite à l'ensemble pendant une durée d'une seconde une tension d'écriture de 0,9 Volt : on observe que la densité optique de la cellule sensibilisée s'accroît tandis que celle de l'autre reste inchangée (aspect blanc) ; on peut noter qu'après sensibilisation, aucun changement de densité optique n'est perceptible sur la cellule sensibilisée ; après retrait de la source de tension d'électrolyse, et bien que la cellule écrite présente alors une force électromotrice de 0,78 Volt, elle ne subit aucune décharge même partielle dans la cellule non écrite qui lui transférerait une partie de sa densité optique.

15 3) On applique à une de ces cellules une impulsion de tension de 1,5 Volts d'une durée de 1 milliseconde, on la connecte en parallèle électrique à une autre cellule n'ayant pas subi cette impulsion, puis on applique à l'ensemble une tension d'écriture qu'on fait croître linéairement de 0 à 1,4 Volts pendant 50 millisecondes (selon la rampe déjà citée) et qu'on maintient ensuite à 1,4 Volts pendant 300 millisecondes : la cellule sensibilisée noircit tandis que la cellule non sensibilisée reste blanche.

20 4) On applique à une cellule une impulsion de sensibilisation d'une durée de 1 milliseconde en variant la tension d'un essai à l'autre d'une série d'essais dans un intervalle de 1 Volt à 1,8 Volts, la tension et le temps d'écriture étant les mêmes que dans (3) : on obtient des densités optiques qui se placent sur une échelle de gris.

25 Un mode de mise en oeuvre de l'invention particulièrement important par ses applications de l'invention est un procédé rapide d'adressage matriciel multiplexé d'un écran d'affichage matriciel électrochromique ou électrochimique formé d'une matrice de mp cellules placées aux intersections de deux réseaux orthogonaux de conducteurs électriques, m lignes et p colonnes. Ce procédé, qui permet d'atteindre des fréquences nota-  
30 bles de renouvellement de l'image de l'écran comporte la succession des étapes suivantes :

1°) on procède, par passage du courant électrique dans le sens d'écriture d'un point-image, au développement d'une réaction électrochimique impliquant la formation d'une nouvelle phase solide, la formation et la croissance d'une telle phase solide étant utilisées pour moduler la densité optique par réflexion ou transmission ou sont conjuguées à la formation et à la croissance d'une autre espèce utilisée pour une telle modulation ;  
35

2°) on réalise la séquence des phases d'un cycle complet d'écriture d'une image, de maintien de ladite image ainsi affichée et d'effacement de ladite image par la succession des phases suivantes :

a) phase de sensibilisation multiplexée de l'écran  
- on réalise l'adressage des lignes l'une après l'autre ;  
40 - alors que cette ligne est adressée, on applique une impulsion de tension dite de sensibilisation entre ladite ligne et les colonnes définissant à l'intersection avec ladite ligne les points-image de ladite image, on applique aux autres colonnes par rapport à ladite ligne une tension inférieure au seuil d'écriture, préférentiellement une tension nulle ou la mise en circuit ouvert des dites colonnes ; la tension de l'impulsion de sensibilisation d'un point-image est modulée selon le niveau de gris ou de noir que  
45 doit présenter le point-image considéré.  
- on procède ensuite de même avec la ligne suivante et ainsi de suite jusqu'à la dernière ligne.

On forme ainsi sur l'ensemble de l'écran une "image latente" en un temps égal à la durée de l'impulsion de sensibilisation multiplié par le nombre de lignes.

b) phase d'écriture de l'image  
50 on "révèle" l'image latente" en appliquant une tension d'écriture entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique jusqu'à l'obtention du contraste voulu par rapport au reste de l'écran.

Les points-image sensibilisés noircissent simultanément et atteignent le niveau de gris ou de noir correspondant à leur niveau de sensibilisation ; les points-image non sensibilisés n'apparaissent pas. On "révèle" ainsi l'image "latente" en un temps égal à celui nécessaire pour écrire un seul point-image.  
55

c) phase de maintien de l'image  
on maintient l'image écrite pendant la durée d'affichage. Tant que l'information affichée ne doit pas être changée, elle peut être maintenue sans affaiblissement par la mémoire intrinsèque des cellules. Ce-

pendant, s'il existe une cause quelconque de perte de la charge qui affaiblirait trop rapidement le contraste, on peut, dans le cas particulier où la cellule présente une force électromotrice qui est fonction de la charge d'écriture, maintenir l'image telle quelle au niveau de densité optique atteint en compensant les pertes internes grâce à la procédure de maintien assisté différentiel : on applique entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique des impulsions de tension dont la délivrance est commandée par la différence de tension lue entre les deux réseaux de conducteurs et une tension de référence égale à cette tension (ou f.e.m.) lorsque la densité optique (ou le contraste de l'image) est celle qu'on a avant toute perte ; lorsque cette différence est annulée ou inversée les impulsions de tension cessent, et elles reprennent lorsque l'écart se manifeste de nouveau. Seuls les points-image écrits ont leurs pertes compensées ; les points-image non écrits ne subissent aucun changement de densité optique de la part de ces impulsions de maintien bien qu'ils leur soient également soumis. L'image se conserve sans scintillement aussi longtemps qu'on souhaite la maintenir. Une variante de cette procédure de maintien assisté différentiel consiste à appliquer entre lignes et colonnes non des impulsions de tension, mais une tension permanente égale à la f.e.m. avant toute perte.

Selon l'invention, on maintient l'image écrite pendant la durée d'affichage soit par sa mémoire intrinsèque, soit en appliquant entre les colonnes toutes connectées en parallèle électrique et les lignes toutes connectées en parallèle électrique des impulsions de tension commandées par la différence entre la tension mesurée entre lignes et colonnes et une tension de référence correspondant au noir de l'image.

Selon l'invention, on compense tout affaiblissement de la charge d'écriture des points-image écrits pendant la période de maintien de l'information affichée par application entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique, soit d'impulsions de tension commandées par la différence entre la tension entre les deux réseaux de conducteurs électriques et une tension de référence, soit d'une tension continue égale à une tension de référence, la tension de référence étant égale à la force électromotrice des cellules écrites avant toute perte.

d) phase d'effacement de l'image

on efface l'image écrite en appliquant une tension d'effacement et/ou en réalisant un court-circuit entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique.

Les points-image écrits s'effacent simultanément ; les points-image non écrits, qui subissent également la tension d'effacement, ne sont pas affectés. On efface ainsi la totalité de l'image de l'écran en un temps égal à celui nécessaire pour effacer un seul point-image.

e) phase éventuelle de restandardisation de l'écran

On réalise la restandardisation de l'écran en mettant en court-circuit les lignes toutes connectées en parallèle électrique avec les colonnes toutes connectées en parallèle électrique.

Cette étape, qui est optionnelle, mais souhaitable notamment dans le cas d'une fréquence rapide de changement de l'image, consiste, avant de reprendre la procédure de sensibilisation, à annuler rapidement toutes les charges résiduelles qui peuvent encore exister juste après effacement, notamment dans les cellules non écrites. Cela est obtenu en mettant en court-circuit les lignes et les colonnes. La cellule revient alors à son état interne de base, état qu'elle présentait avant la mise en oeuvre du procédé qui vient d'être décrit. Une procédure plus rapide consiste à combiner cette mise en court-circuit avec l'application entre lignes et colonnes d'une tension inférieure et notamment pouvant aller jusqu'à environ la moitié du seuil d'écriture. La cellule ne revient pas ici à son état de base mais à un état de référence, reproductible, autre que l'état de base et qu'on a constaté ne pas dériver lorsqu'on poursuit le cycle de la cellule.

Pour un changement de l'image affichée, on peut alors reprendre la procédure à la première étape.

Selon un mode préféré de l'invention, le processus électrochimique générateur de densité optique est l'électrocristallisation d'un métal ou alliage par réduction cathodique d'ions en solution, notamment l'électrocristallisation de bismuth ou d'un alliage de bismuth ou de cuivre ou d'un alliage de cuivre, sur une électrode vitreuse ou amorphe notamment l'oxyde d'étain, l'oxyde d'indium, l'oxyde mixte d'indium et d'étain.

Ce procédé préféré d'adressage matriciel multiplexé d'une matrice de cellules électrochromiques ou électrochimiques selon l'invention présente en combinaison les particularités suivantes :

- "L'image latente" n'est généralement pas perceptible par l'observateur, en raison du caractère ténu de la microcharge impliquée ;
- Le temps total d'écriture d'un écran est défini par la somme de la durée de l'impulsion de sensibilisation multipliée par le nombre de lignes, et de la durée d'écriture d'un unique point-image, cela quel que soit le nombre de lignes de l'écran ;
- L'écriture de l'écran se fait une image à la fois en appliquant à tous les points-image sans discrimination la même tension pendant le même temps et non pas ligne par ligne ;
- Il en est de même pour le maintien assisté : il est effectué à l'aide d'une différence de potentiel appliquée

globalement à l'ensemble des colonnes par rapport à l'ensemble des lignes, sans considération pour la répartition réelle des points-image écrits et non écrits sur l'écran ; il faut noter que ce processus de mémoire différentielle assistée, qui agit sur la totalité des points-image connectés en parallèle électrique, maintient l'uniformité d'aspect et compense des défauts éventuels de fabrication qui pourraient résulter

5 - Il en est de même pour l'effacement de l'écran : il s'effectue globalement pour tout l'écran à la fois sans discrimination entre les points-image écrits et les autres ; il ne prend donc, quelle que soit la taille de l'écran, que le temps nécessaire pour effacer un seul point-image ; il en est encore de même pour la restandardisation de l'écran.

10 - Le contraste est le même que celui qu'on obtiendrait en adressage direct, et il est indépendant du nombre de lignes.

Une des conséquences marquantes de ces caractéristiques est la possibilité d'atteindre des fréquences de renouvellement d'image autorisant l'animation de celles-ci.

15 L'invention est maintenant décrite à l'aide d'un exemple non limitatif faisant référence aux figures 1 et 2 annexées.

On construit un afficheur matriciel de 35 points-image (7 lignes (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>,... , L<sub>7</sub>) et 5 colonnes (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>,..., C<sub>5</sub>)) de 7,5 mm dans un pas de 10 mm tel que représenté de façon schématique par la figure 1.

Sur cette figure 1, les points noirs et blancs aux intersections des colonnes et des lignes représentent respectivement les points-image sélectionnés et non sélectionnés.

20 Cet afficheur matriciel est construit selon l'exemple 8 version 8.3.3 des documents FR-A-2 669 121 et US-07/ 910 090 :

On prépare la composition formatrice fluide suivante :

25	Bromure de lithium	5,0	parties en poids
	Chlorure de bismuth(III)	1,4	parties en poids
	Chlorure de cuivre(II)	0,04	parties en poids
	Chlorure de fer(III)	0,04	parties en poids
30	Acide chlorhydrique	0,7	parties en poids
	Triton X 100	0,2	parties en poids
	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	1,0	parties en poids
35	Dioxyde de titane "Rex" de "Titafrance"	16,0	parties en poids
	Eau	91,0	parties en poids

40 qui correspond au matériau amélioré dont la composition en équilibre avec une humidité relative atmosphérique de 50 % est :

45	Bromure de lithium	16,3	parties en poids
	Chlorure de bismuth(III)	4,6	parties en poids
	Chlorure de cuivre(II)	0,13	parties en poids
	Chlorure de fer(III)	0,13	parties en poids
50	Acide chlorhydrique	<0,1	parties en poids
	Triton X 100	0,7	parties en poids
	Hydroxyéthylcellulose "Natrosol 250 HHXR" de "Aqualon"	3,3	parties en poids
	Dioxyde de titane "Rex" de "Titafrance"	52,1	parties en poids
55	Eau	22,7	parties en poids

Le rapport dans ce matériau amélioré entre le poids des sels hydrosolubles et celui de l'eau est 0,93, le

rapport entre le poids du sel de cation non électrodéposable et celui des métaux électrodéposables à partir d'une solution aqueuse est 3,35, et les anions halogénure représentent 100 % des anions présents.

On applique à l'aide d'un barreau à fil hélicoïdal des couches successives, suivies de séchages, de la composition formatrice fluide sur l'électrode transparente d'une plaque de verre recouverte d'une électrode d'"ITO" jusqu'à obtention d'une couche du matériau amélioré correspondant d'une épaisseur totale d'une quarantaine de microns recouvrant la totalité de l'électrode transparente à l'exception d'une bande périphérique ; cette couche est blanche et opaque.

On découpe un disque de 6 mm de diamètre dans des contre-électrodes composites avec substrat conducteur, en forme de feuille mince et flexible, du type feuille de polyisobutylène chargé de graphite recouverte d'une couche d'encre à base de graphite "Electrodag 5406" de Acheson,

On dépose au verso de chacun des disques une couche de laque d'argent "200" de Demetron. Ces disques sont alors appliqués (avec un intervalle entre eux) sur la couche de matériau amélioré. Enfin, on relie le verso de chaque disque à un bord de la plaque de verre à l'aide d'un ruban de cuivre autocollant "EZ" de Bishop reposant sur un ruban de polyester autocollant qui l'isole de la couche de matériau amélioré et de l'électrode transparente ; ce ruban de cuivre, qu'on peut connecter facilement à partir du bord de la plaque à une source extérieure de tension, est solidarisé électriquement avec la contre-électrode à l'aide d'une goutte de laque d'argent "200". Enfin, on applique sur la périphérie de l'électrode transparente un cordon périphérique de laque d'argent qui permet de connecter l'électrode transparente à la source extérieure de tension. Ni les contre-électrodes ni les connexions ne sont visibles ou perceptibles à travers la couche blanche opaque de matériau amélioré.

Les disques ainsi appliqués présentent une certaine adhérence à la couche de matériau amélioré, mais cette adhérence est variable d'un disque à l'autre et irrégulière d'un point à un autre d'un même disque (ce qui se traduit en fonctionnement par des hétérogénéités de densité optique). On exerce alors une pression sur chaque disque pour obtenir et maintenir un contact électrique satisfaisant.

On applique alors aux cellules de modulation de la lumière par réflexion ainsi constitués une différence de potentiel de 1,5 Volt entre chaque contre-électrode en forme de disque et l'électrode transparente, cette dernière étant polarisée négativement par rapport à la contre-électrode : on observe par réflexion un noircissement de chaque cellule selon une aire exactement délimitée par la projection du disque constituant la contre-électrode. La densité optique est uniforme à l'intérieur de chaque aire et on peut la faire varier selon une échelle continue de gris en modulant le temps selon lequel on fait passer le courant. On remarque qu'à saturation, on obtient un noir d'encre d'imprimerie de tonalité particulièrement profonde. En appliquant une différence de potentiel de sens opposé également de 1,5 Volt, on efface la densité optique créée et on restitue l'aspect blanc initial. On observe qu'on peut prolonger l'application de la tension d'effacement au-delà de l'effacement total sans inconvénient visible.

On applique à cet afficheur matriciel, le schéma d'adressage de la figure 2 qui représente, sous la forme de chronogrammes, la séquence d'événements d'un cycle complet d'écriture d'une information, de maintien de ladite information et d'effacement de ladite information, s'opérant sur un écran matriciel de 7 lignes ( $L_1, L_2, \dots, L_7$ ) et 5 colonnes ( $C_1, C_2, \dots, C_5$ ), tel que représenté par la figure 1.

Le graphe de la figure 2 fait partie intégrante de la description et illustre la mise en oeuvre du procédé tel que décrit ci-dessus.

Ces chronogrammes représentent graphiquement, pour chaque ligne et chaque colonne, les valeurs de la tension (V) (axe des ordonnées) au cours des différentes phases d'un cycle complet :

- A : sensibilisation ;
  - B : écriture ;
  - C : maintien ;
  - D : effacement ;
  - E : court-circuit,
- se succédant dans le temps (T) (axe des abscisses).

Les paramètres du chronogramme de la figure 2 sont définis comme suit :

- $T_p$  : durée d'un cycle du micro-processeur
- $T_i$  : largeur de l'impulsion de sensibilisation
- $T_w$  : temps d'écriture
- $T_{SR}$  : durée de la rampe croissante de la composante ligne de la tension d'écriture
- $T_{SC}$  : durée de la rampe croissante de la composante colonne de la tension d'écriture ;
- $T_E$  : temps d'effacement
- $T_{CC}$  : durée du court-circuit
- $V_p$  : tension de prépolarisation d'une ligne
- $V_l$  : composante ligne de l'impulsion de sensibilisation

- $V_L$  : composante colonne de l'impulsion de sensibilisation
- $V_X$  : potentiel de la ligne après sensibilisation.
- $V_W$  : composante ligne de la tension d'écriture
- $V_{L1}$  : composante colonne de l'origine de la tension d'écriture
- 5 -  $V_{L2}$  : composante colonne de la tension d'écriture
- $V_M$  : composante colonne de la tension de référence de maintien
- $V_E$  : composante ligne de la tension d'effacement, la composante colonne étant nulle

on a trouvé selon l'invention qu'on pouvait répartir la tension de l'impulsion de sensibilisation en une composante ligne  $V_{\text{ligne}}$  et une composante colonne  $V_{\text{col}}$  par rapport à la tension des lignes déjà adressées prises comme référence, telles que  $V_{\text{ligne}}$  et  $V_{\text{col}}$  soient chacune inférieure au seuil d'écriture tandis que la somme  $V_{\text{ligne}} + V_{\text{col}}$  soit supérieure à ce seuil et en ce qu'on applique une tension  $V_{\text{col}}$  aux colonnes sélectionnées et une tension nulle aux colonnes non sélectionnées.

Le tableau 1 donne une liste typique des valeurs de temps et de tension utilisées pour un dispositif d'affichage matriciel à 35 points-image (7 lignes et 5 colonnes) de 7,5 mm dans un pas de 10 mm. On comprend que ces cas de figure peuvent quelquefois varier avec d'autres dispositifs d'affichage réalisés avec des matériaux différents et/ou dans des conditions différentes, et doivent être réajustées expérimentalement.

20

25

30

35

40

45

50

55

**TABLEAU 1**

5

**TENSION (en millivolts) :**

10

$V_L$  : - 600  
 $V_M$  : + 350  
 $V_W$  : + 700  
 $V_{ER}$  : - 1 500  
 $V_I$  : + 700  
 $V_R$  : - 110  
 $V_X$  : + 135  
 $V_{L1}$  : 0  
 $V_{L2}$  : - 535

15

20

**TEMPS :**

25

DUREE DE LA RAMPE DE  
 LA COMPOSANTE COLONNE  $T_{SC}$  : 0 (direct)  
 (temps de  $V_{L1}$  à  $V_{L2}$ )

30

DUREE DE LA RAMPE DE  
 LA COMPOSANTE LIGNE  $T_{SR}$  : 500 msecondes  
 (temps de  $V_X$  à  $V_W$ )

35

LARGEUR DE L'IMPULSION DE  
 SENSIBILISATION : 1 msecondes  
 $T_I$

TEMPS D'ECRITURE  $T_W$  : 2 secondes

TEMPS DE MAINTIEN  $T_M$  : au choix

40

TEMPS D'EFFACEMENT  $T_E$  : 600 msecondes

DUREE DU COURT-CIRCUITAGE  $T_{CC}$  : 2 secondes

45

**Revendications**

50

1. Procédé de formation sélective et de croissance différentielle d'une nouvelle phase solide dans une fraction choisie des cellules d'un système comprenant une multiplicité de cellules d'électrolyse, dans chacune desquelles une des réactions électrochimiques produites par le passage d'un courant électrique dans un des sens implique la formation de ladite nouvelle phase, dans lequel :

55

- 1) on applique, aux cellules sélectionnées, une impulsion de tension dite impulsion de sensibilisation supérieure au seuil de tension d'électrolyse,
- 2) et ultérieurement, on applique une même tension d'électrolyse à l'ensemble des cellules sensibilisées et non sensibilisées ;

le procédé permettant la formation et la croissance de la nouvelle phase dans les seules cellules sélectionnées dans le système et inversement, l'absence de formation et de développement de la nouvelle

phase dans les cellules non sélectionnées dans le système.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on applique la tension d'électrolyse progressivement selon une rampe croissante préférentiellement linéaire.
- 5 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on module la tension de l'impulsion de sensibilisation pour obtenir une croissance différentielle de la nouvelle phase d'une cellule à l'autre.
- 10 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction électrochimique comprenant la formation d'une nouvelle phase est l'électrocristallisation d'un métal ou d'un alliage par réduction cathodique d'ions en solution.
- 15 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on effectue l'électrocristallisation du métal ou de l'alliage sur une électrode semi-conductrice, notamment une électrode d'oxyde d'étain (TO) ou d'oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO) en couche mince transparente.
- 20 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la nouvelle phase électrocristallisée est du bismuth ou un alliage de bismuth.
7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la nouvelle phase électrocristallisée est du cuivre ou un alliage de cuivre.
- 25 8. Procédé d'adressage matriciel multiplexé d'un écran d'affichage électrochromique ou électrochimique comprenant une matrice de cellules élémentaires génératrices de points-image placées aux intersections de deux réseaux orthogonaux de conducteurs électriques, caractérisé en ce qu'il comporte la succession des étapes suivantes :
  - 1°) on procède, par passage du courant électrique dans le sens d'écriture d'un point-image, au développement d'une réaction électrochimique impliquant la formation d'une nouvelle phase solide, la formation et la croissance d'une telle phase solide étant utilisées pour moduler la densité optique par réflexion ou transmission ou sont conjuguées à la formation et à la croissance d'une autre espèce utilisée pour une telle modulation ;
  - 30 2°) on réalise la séquence des phases d'un cycle complet d'écriture d'une image, de maintien de ladite image ainsi affichée et d'effacement de ladite image par la succession des phases suivantes :
    - a) phase de sensibilisation multiplexée de l'écran
      - 35 - on réalise l'adressage des lignes l'une après l'autre ;
      - alors que cette ligne est adressée, on applique une impulsion de tension dite de sensibilisation entre ladite ligne et les colonnes définissant à l'intersection avec ladite ligne les points-image de ladite image, on applique aux autres colonnes par rapport à ladite ligne une tension inférieure au seuil d'écriture, préférentiellement une tension nulle ou la mise en circuit ouvert desdites colonnes ;
      - 40 - on procède ensuite de même avec la ligne suivante et ainsi de suite jusqu'à la dernière ligne ; on forme ainsi sur l'ensemble de l'écran une "image latente" en un temps égal à la durée de l'impulsion de sensibilisation multiplié par le nombre de lignes ;
    - b) phase d'écriture de l'image
      - 45 on "révèle" l'image "latente" en appliquant une tension d'écriture entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique jusqu'à l'obtention du contraste voulu par rapport au reste de l'écran;
    - c) phase de maintien de l'image
      - on maintient l'image écrite pendant la durée d'affichage ;
    - d) phase d'effacement de l'image
      - 50 on efface l'image écrite en appliquant une tension d'effacement et/ou en réalisant un court-circuit entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique ;
    - e) phase éventuelle de restandardisation de l'écran
      - 55 On réalise la restandardisation de l'écran en mettant en court-circuit les lignes toutes connectées en parallèle électrique avec les colonnes toutes connectées en parallèle électrique.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le processus électrochimique générateur de densité optique est l'électrocristallisation d'un métal ou alliage par réduction cathodique d'ions en solution,

notamment l'électrocristallisation de bismuth ou d'un alliage de bismuth ou de cuivre ou d'un alliage de cuivre.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le processus électrochimique générateur de densité optique est l'électrocristallisation d'un métal ou alliage par réduction cathodique d'ions en solution sur une électrode vitreuse ou amorphe notamment l'oxyde d'étain (TO), l'oxyde d'indium, l'oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO).
  11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'on module la tension de l'impulsion de sensibilisation d'un point-image selon le niveau de gris ou de noir que doit présenter le point-image considéré.
  12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on choisit les couples redox impliqués dans les réactions électrochimiques des cellules de manière à présenter une différence de leurs potentiels redox, de sorte que les cellules présentent une force électromotrice quand les points-image qu'elles génèrent sont écrits.
  13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on compense tout affaiblissement de la charge d'écriture des points-image écrits pendant la période de maintien de l'information affichée par application entre les lignes toutes connectées en parallèle électrique et les colonnes toutes connectées en parallèle électrique, soit d'impulsions de tension commandées par la différence entre la tension entre les deux réseaux de conducteurs électriques et une tension de référence, soit d'une tension continue égale à une tension de référence, la tension de référence étant égale à la force électromotrice des cellules écrites avant toute perte.
  14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on maintient l'image écrite pendant la durée d'affichage soit par sa mémoire intrinsèque, soit en appliquant entre les colonnes toutes connectées en parallèle électrique et les lignes toutes connectées en parallèle électrique des impulsions de tension commandées par la différence entre la tension mesurée entre lignes et colonnes et une tension de référence correspondant au noir de l'image.
  15. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on répartit la tension de l'impulsion de sensibilisation en une composante ligne  $V_{\text{ligne}}$  et une composante colonne  $V_{\text{col}}$  par rapport à la tension des lignes déjà adressées prises comme référence, telles que  $V_{\text{ligne}}$  et  $V_{\text{col}}$  soient chacune inférieure au seuil d'écriture tandis que la somme  $V_{\text{ligne}} + V_{\text{col}}$  soit supérieure à ce seuil et en ce qu'on applique une tension  $V_{\text{col}}$  aux colonnes sélectionnées et une tension nulle aux colonnes non sélectionnées.

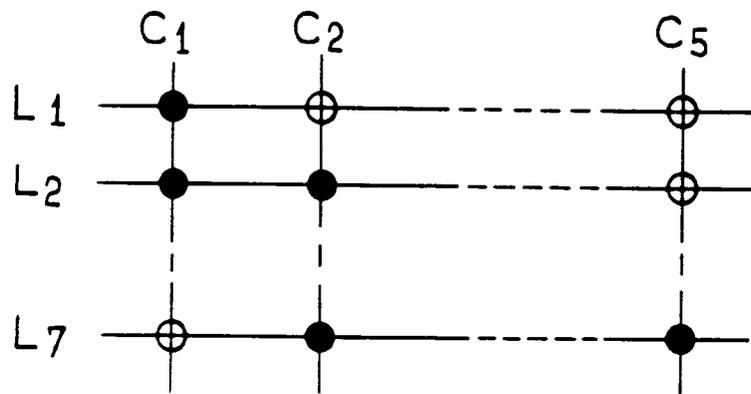


FIG.1

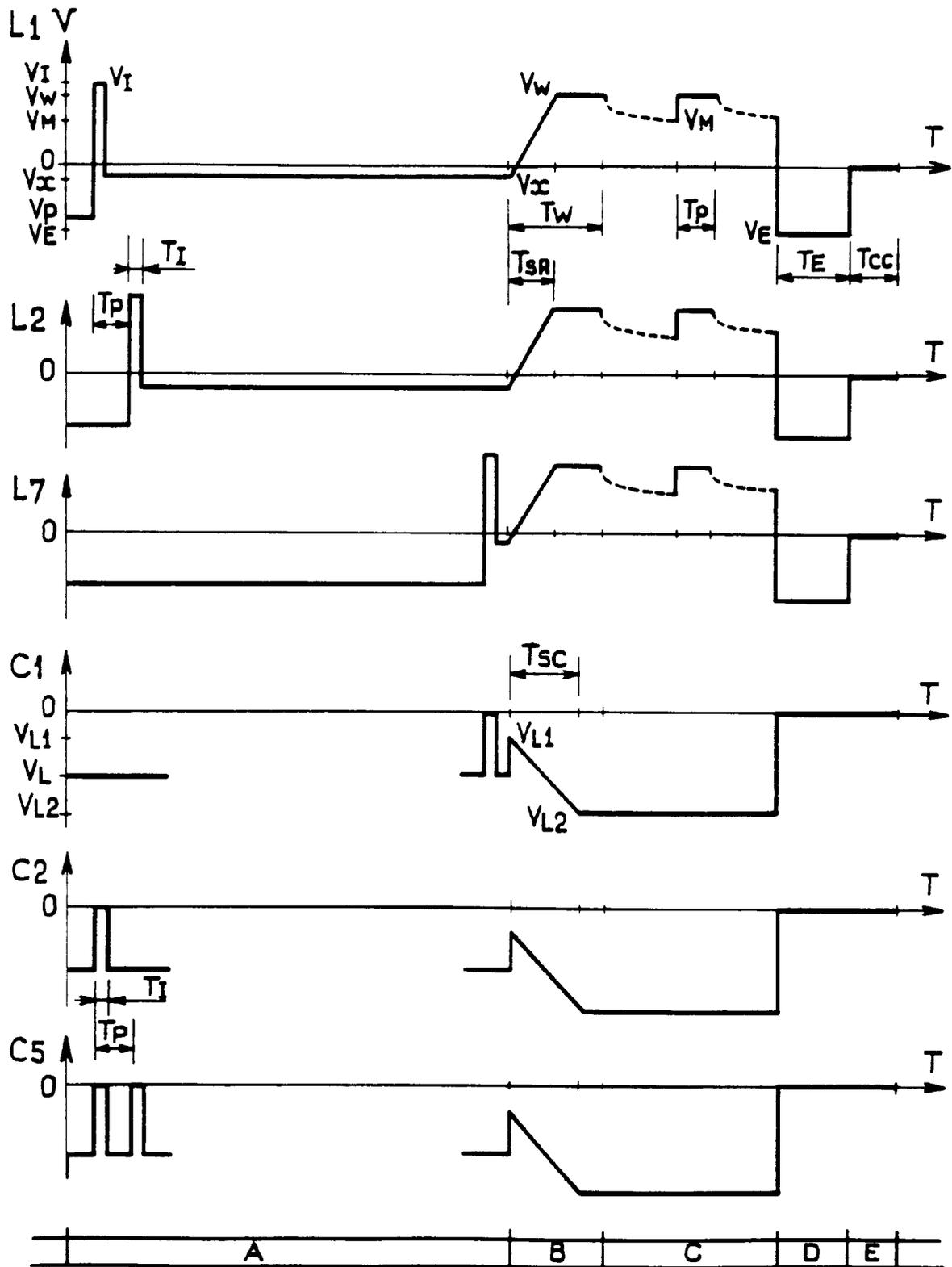


FIG. 2



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 93 40 2488

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
4 Y A	US-A-4 175 836 (REDMAN ET AL.) 27 Novembre 1979  * colonne 1, ligne 1 - colonne 2, ligne 7 * * colonne 3, ligne 4 - ligne 8 * * colonne 3, ligne 46 - colonne 5, ligne 18 * * colonne 5, ligne 49 - colonne 6, ligne 2 * * colonne 6, ligne 18 - ligne 20 * * figure 2 *  ---	1,3-7  8	G09G3/38
9 D,Y D,A	WO-A-92 09004 (ALPINE POLYVISION INC.) 29 Mai 1992  * page 7, ligne 15 - page 8, ligne 5 * * page 14, ligne 22 - page 15, ligne 19 * * page 19, ligne 14 - ligne 16 * * page 20, ligne 26 - page 21, ligne 8 * * page 23, ligne 24 - ligne 29 * * page 50, ligne 21 - page 51, ligne 9 * * page 62, ligne 11 - page 64, ligne 5 * * page 90, ligne 1 - ligne 25 *  ---	1,3-7  8-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)  G09G G02F
4 A	EP-A-0 084 603 (AMERICAN CYANAMID CO.) 3 Août 1983  * page 3, ligne 23 - ligne 34 * * page 6, ligne 19 - page 7, ligne 2 * * figure 2 *  -----	8	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>29 Novembre 1993</b>	Examineur <b>Farricella, L</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		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	

EPO FORM 1503 03.82 (F04C02)