



(11)

EP 1 534 880 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.03.2007 Patentblatt 2007/13

(51) Int Cl.:
C25D 17/12 ^(2006.01) **C25D 9/00** ^(2006.01)
C25D 21/12 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01272605.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2001/003676

(22) Anmeldetag: **24.09.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/053806 (11.07.2002 Gazette 2002/28)

(54) **VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN BESCHICHTUNG**

ELECTROCHEMICAL COATING DEVICE AND METHOD

PROCEDE ET DISPOSITIF DE REVETEMENT ELECTROCHIMIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(74) Vertreter: **Reimann, Wolfgang et al**
Pekrunstrasse 62
12685 Berlin (DE)

(30) Priorität: **04.01.2001 DE 10100297**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-01/14618 WO-A-01/94656
US-A- 4 818 352 US-A- 5 156 730

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.06.2005 Patentblatt 2005/22

(73) Patentinhaber: **Gesimat GmbH,**
Gesellschaft für intelligente Materialien,
und Technologien
12555 Berlin (DE)

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 0164, Nr. 19
(C-0981), 3. September 1992 (1992-09-03) & **JP 4**
143299 A (FUJITSU LTD), 18. Mai 1992
(1992-05-18) -& **DATABASE WPI** Section Ch,
Week 199226 Derwent Publications Ltd., London,
GB; Class A85, AN 1992-213863 XP002305508 -&
JP JP4 143 299 A (FUJITSU LTD) 18. Mai 1992
(1992-05-18)

(72) Erfinder:
• **KRAFT, Alexander**
12557 Berlin (DE)
• **HECKNER, Karl-Heinz**
12557 Berlin (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 534 880 B1

Beschreibung

[0001] Es werden Vorrichtungen und Verfahren beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, dünne Schichten mit weitgehend homogener Schichtdicke auf großflächigen Substraten mit relativ hohen elektrischen Widerständen elektrochemisch abzuscheiden.

[0002] Oft müssen die abzuscheidenden dünnen Schichten eine hohe Homogenität ihrer Eigenschaften aufweisen, was in der Regel nur durch eine homogene Schichtdickenverteilung erreicht wird. Bei diesen dünnen Schichten handelt es sich zum Beispiel um elektro-optisch, opto-elektrisch oder elektromagnetisch aktive Schichten (beispielsweise elektrochrome Schichten, Schichten für die Photovoltaik, Magnetspeicherschichten, aber auch Metallisierungen von Halbleitern).

[0003] Solche dünnen Schichten werden häufig durch Vakuumverfahren abgeschieden. Vakuumverfahren weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf, zum Beispiel sind sie vergleichsweise kostenintensiv und verschiedene dünne Schichten sind prinzipiell nicht durch Vakuumverfahren herstellbar (beispielsweise Komplexverbindungen oder leitfähige Polymere).

[0004] Elektrochemische Abscheidungen sind preiswerter zu realisieren und ermöglichen auch Materialien, wie Komplexverbindungen und leitfähige Polymere, abzuscheiden. Die homogene Abscheidung von dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen Substraten durch elektrochemische Abscheidung ist Stand der Technik und problemlos möglich, wenn die zu beschichtenden Substrate Metalle sind und demzufolge eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

[0005] Der spezifische Widerstand der Metalle liegt im Bereich zwischen $1,5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ und $5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$. Einige charakteristische spezifische Widerstände von Metallen seien im folgenden genannt: Silber $1,49 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$, Kupfer: $1,55 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$, Aluminium: $2,41 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$, Nickel $6,05 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$, Blei $1,88 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ und Titan: $4,35 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$.

[0006] Wenn die zu beschichtenden Werkstücke jedoch eine Leitfähigkeit besitzen, die deutlich unterhalb der der Metalle liegt, erfolgt oft ein so hoher Spannungsabfall von der Kontaktierung des Werkstücks ausgehend, dass mit zunehmender Entfernung von dieser Kontaktierung die abgeschiedene Schichtdicke immer geringer wird, so dass bei solchen Materialien die kostengünstige und gut beherrschte elektrochemische Abscheidung nicht eingesetzt werden kann und dann oft durch wesentlich kompliziertere und meist auch teurere Verfahren, wie zum Beispiel durch Vakuumbeschichtungsverfahren abgelöst werden muss. Materialien mit solchen niedrigeren Widerständen sind vor allem die in der Mikroelektronik weitverbreitet angewendeten Halbleitermaterialien, wie zum Beispiel Germanium, Silizium, Galliumarsenid oder Indiumphosphid. Die spezifischen Widerstände dieser Halbleitermaterialien liegen im Bereich von $10^3 \Omega\text{cm}$ für sogenanntes semiisolierendes Material und bis zu $10^{-4} \Omega\text{cm}$ für hochdotierte Varianten.

[0007] Auch elektrisch leitfähige, optisch transparente Materialien, die zum Beispiel als Ansteuerelektroden für Flüssigkristallanzeigen, organische LED-Systeme und elektrochrome Anordnungen Verwendung finden, haben deutliche geringere elektrische Leitfähigkeiten als die Metalle. Solche Materialien sind zum Beispiel zinndotiertes Indiumoxid, auch ITO genannt (von ITO ... indium tin oxide), Fluor- oder Antimon-dotiertes Zinndioxid oder Aluminium-dotiertes Zinkoxid. Die spezifischen Widerstände dieser Materialien sind typischerweise 1 bis 2 Größenordnungen größer als die der Metalle. Diese transparenten leitfähigen Materialien werden üblicherweise in Schichtdicken kleiner $1 \mu\text{m}$ auf Glas- oder Kunststoffsubstrate aufgebracht, wodurch sich Flächenwiderstände ergeben, die meist deutlich größer als $1 \Omega/\square$ sind.

[0008] Aber auch beim Einsatz von dünnen Metallfilmen auf nichtleitenden Substraten kann trotz des geringen spezifischen Widerstandes der Metalle aufgrund der niedrigen Schichtdicke ein hoher Spannungsabfall auftreten.

[0009] Je größer der spezifische elektrische Widerstand solcher Materialien, je geringer ihre Schichtdicke, je höher die für die elektrochemische Abscheidung anzuwendenden Stromdichten und je größer die zu beschichtenden Flächen, umso größer wird der Spannungsabfall auf dem zu beschichtenden Substrat. Mit zunehmenden Spannungsabfall wird die Homogenität der abgeschiedenen Schichten immer schlechter. Besonders große Anforderungen an die Homogenität solcher elektrochemisch abgeschiedenen Schichten werden bei optisch aktiven Schichten, zum Beispiel bei elektrochromen oder photochromen Schichten gestellt.

[0010] Es sind nach dem Stand der Technik nur wenige Verfahren bekannt, mit denen versucht wird, den Spannungsabfall in elektrisch leitfähigen Substraten mit vergleichsweise geringen elektrischen Leitfähigkeiten zu kompensieren, um elektrochemische Beschichtungs-techniken einsetzen zu können. Diese im nachfolgenden beschriebenen Verfahren weisen jedoch alle eine Reihe von Nachteilen auf, die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen Verfahren überwunden werden.

[0011] Um Halbleiterscheiben mit möglichst homogenen Metallfilmen beschichten zu können, wird in der Patentschrift US6110346 vorgeschlagen, den Spannungsabfall über die Halbleiterscheibe in einem ersten Zeitbereich dadurch zu begrenzen, dass bei sehr geringen Stromdichten abgeschieden wird.

[0012] Der dabei erhaltene primäre Metallfilm stellt bei ausreichender Dicke eine elektrische Leitfähigkeit zur Verfügung, die auch bei höheren Stromdichten kaum noch zu einem lateralen Spannungsabfall über die Halbleiterscheibe führt. Deshalb kann in einem zweiten Zeitbereich bei den bei Metallabscheidungen üblichen höheren Stromdichten weiter abgeschieden werden. Dieses Verfahren ist jedoch nur anwendbar, wenn die abzuscheidenden Schichten einen niedrigen spezifischen Widerstand haben, wie es bei Metallen der Fall ist. Wenn

die abgeschiedenen dünnen Schichten Halbleiter oder andere schlecht leitfähige Schichten mit spezifischen Widerständen größer $5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$, wie zum Beispiel elektrochrome oder photochrome Schichten, sind, liefern sie keine signifikante Verbesserung des elektrischen Widerstandes des Substrats. Die Herabsetzung der Stromdichte in dem ersten Zeitbereich führt außerdem zu einer Verlängerung der Prozessdauer.

[0013] In der Patentschrift US 6132587 werden verschiedene Möglichkeiten angegeben, um die Homogenität der Metallabscheidung auf Halbleiterscheiben zu verbessern. Dazu dienen unter anderem die Erhöhung des Elektrolytwiderstandes zwischen Gegenelektrode und zu beschichtendem Werkstück durch Verringerung der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten, durch Vergrößerung des Elektrodenabstandes oder durch Einbringen eines porösen Separators. Auch die Verwendung einer kleineren Gegenelektrode und die periodische Stromumkehr (Polaritätswechsel) sollen zur Verbesserung der Homogenität der Abscheidung führen. Alle diese Maßnahmen führen jedoch nur bei relativ kleinflächigen Substraten zu einer substantiellen Verbesserung der Abscheidungshomogenität und sind deshalb für die vorliegende Aufgabenstellung nicht anwendbar.

[0014] In der US Patentschrift US 5110420 wird vorgeschlagen, homogene elektrochemische Abscheidungen auf Substraten mit relativ hohen Widerständen dadurch zu erreichen, dass die Gegenelektrode zum zu beschichtenden Substrat wesentlich schmaler gestaltet wird, als das zu beschichtende Substrat selbst und im Elektrolyten so positioniert wird, dass sie einen möglichst großen Abstand zum Kontaktierungsbereich oder den Kontaktierungsbereichen des zu beschichtenden Substrats aufweist. Es sind verschiedene technische Ausführungsformen dieses Verfahrens beschrieben. Es hat sich aber gezeigt, dass dieses Verfahren nur bei relativ kleinflächigen Substraten anwendbar ist, da im wesentlichen nur die Gebiete, die der schmalen Gegenelektrode direkt gegenüberliegen, elektrochemisch beschichtet werden. Bei grösserflächigen Substraten entstehen nach diesem Verfahren deshalb Bereiche mit nur sehr geringer Abscheidung, so dass das Verfahren nicht für die vorliegende Aufgabenstellung anwendbar ist.

[0015] In der Patentschrift US 4818352 wird ein Verfahren beschrieben, um elektrochrome Schichten, insbesondere Preussisch-Blau-Schichten auf großflächigen Substraten mit relativ hohen elektrischen Widerständen wie zum Beispiel dünnen ITO- oder dünnen dotierten Zinndioxidschichten auf Glas abzuscheiden. Eine Verbesserung der Homogenität wird dadurch erreicht, dass die zu beschichtende Glasscheibe nicht nur einseitig an einer Kante, sondern rundum an allen Kanten kontaktiert wird. Durch diese Rundumkontaktierung kann man die Homogenität der elektrochemischen Abscheidung etwas verbessern, da der Spannungsabfall jetzt nicht mehr nur von einer Kontaktierungsstelle aus über die gesamte zu beschichtende Fläche, sondern von allen 4 Seiten aus über die Fläche erfolgt. Wenn die so kontaktierte Fläche

eine bestimmte Größe überschreitet, wird aber die durch den Spannungsabfall erfolgende Inhomogenität der elektrochemischen Abscheidung wiederum zu groß für einen technischen Einsatz des Produkts. Deshalb wird in der genannten Patentschrift US4818352 bei Flächen, die eine bestimmte Größe überschreiten, das Aufkleben zusätzlicher Kontaktierungsstreifen quer über die zu beschichtende Fläche vorgeschlagen. Dadurch lässt sich das Problem des zu hohen Spannungsabfalls von den Kontaktierungsstellen aus verbessern, man erhält aber jetzt Werkstücke, die unbeschichtete Stellen in den Gebieten aufweisen, auf die zusätzliche Kontaktierungsstreifen aufgebracht wurden. Weiterhin ist nachteilig, dass die im Elektrolyten befindlichen Kontaktierungsstreifen in der Regel gegen den Elektrolyten elektrisch isoliert werden müssen. Diese Art der Rundumkontaktierung und des zusätzlichen Aufbringens von Kontaktierungsstreifen auf das zu beschichtende Substrat ist also auch nicht geeignet, dünne Schichten mit hohen Anforderungen an die Homogenität der Schichtdicke auf großflächigen Substraten mit geringer elektrischer Leitfähigkeit elektrochemisch aufzubringen.

[0016] In JP4143299 wird ein Verfahren zur elektrochemischen Beschichtung eines Halbleiter-Wafers beschrieben. Der zu beschichtende Halbleiterwafer ist mit einer elektrisch leitfähigen Schicht und einer darauf befindlichen Photomaske versehen. Das durch die Photomaske definierte Muster soll homogen elektrochemisch beschichtet werden. Eine homogene Abscheidung auf diesem Substrat wird erhalten, indem die Anode in separate Anodenchips geteilt wird. Die Anodenchips werden durch unabhängige Spannungsquellen angesteuert.

[0017] In der US Patentschrift US5156730 wird ein Elektrodenarray aus Anodensegmenten beschrieben, die individuell elektrisch angesteuert werden. Dieses Array dient zum Beispiel dazu, die Anodengröße einfach an unterschiedlich grosse, zu beschichtende Werkstücke anpassen zu können.

[0018] Mit den in JP4143299 und US5156730 beschriebenen Anordnungen ist es prinzipiell möglich, auch grössere Substrate mit höheren Widerständen homogener zu beschichten, als bei Verwendung einer nichtsegmentierten Gegenelektrode und nur einer Spannungsquelle. Diese Anordnungen sind insbesondere zur homogenen elektrochemischen Beschichtung von Halbleiterwafern geeignet.

[0019] Wenn der Spannungsabfall über das zu beschichtende Substrat aber ein bestimmtes Maß übersteigt (z.B. bei Formaten grösser $0,1 \text{ m}^2$ und Widerständen grösser $1 \Omega/\square$) wird im Bereich der Dreiphasengrenze - Elektrolyt / Luft / grossflächiges Substrat - bei Verwendung der oben beschriebenen segmentierten Gegenelektroden allein zuviel Material auf dem Substrat abgeschieden, so dass keine homogene Schichtdickenverteilung mehr erreicht wird. Solche Verhältnisse liegen zum Beispiel bei der elektrochemischen Beschichtung von mit transparenten leitfähigen Schichten versehenen Glas- oder Kunststoffscheiben bei Formaten grösser $0,1$

m² vor.

[0020] Alle diese nach dem Stand der Technik vorgeschlagenen Verfahren und Vorrichtungen sind nicht geeignet, den Spannungsabfall bei großflächigen Substraten soweit zu vermindern oder zu kompensieren, dass es zur homogenen elektrochemischen Abscheidung der gewünschten dünnen Schichten kommt.

[0021] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung und ein Verfahren anzugeben, mit denen es ermöglicht wird, großflächige Substrate mit vergleichsweise hohen elektrischen Widerständen durch elektrochemische Abscheidung mit dünnen Schichten weitgehend homogener Schichtdicke zu versehen. Insbesondere soll auch die großflächige elektrochemische Abscheidung elektro-optischer und opto-elektrischer dünner Schichten, vorzugsweise elektrochromer oder photochromer Schichten, möglich werden, an deren Qualität besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Die Erfindung soll insbesondere auch geeignet sein, Flächen größer 1 m², beispielsweise Wärmeschutzgläser für Isolierglasfenster mit Größen von 1,20 m x 2,00 m, elektrochemisch mit dünnen Schichten zu versehen, so dass die damit hergestellten Produkte in der Gebäudeverglasung einsetzbar sind.

[0022] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Vorrichtung gemäß Anspruch 1 gelöst, wobei die Gegenelektrode in mehrere Elektrodensegmente aufgeteilt wird und zwischen jedem einzelnen Elektrodensegment und dem zu beschichtenden Substrat voneinander verschiedene Spannungen angelegt werden können. Bei Verwendung einer auf diese Weise segmentierten Gegenelektrode werden im wesentlichen von jedem Elektrodensegment die diesem gegenüberliegenden Teile des großflächigen Substrats beschichtet. Dadurch wird gewährleistet, dass eine weitgehend homogene Stromdichteverteilung über das gesamte zu beschichtende Substrat erreicht wird. Diese Stromdichteverteilung ist die Voraussetzung für eine gute Homogenität der abgeschiedenen Schichten.

[0023] Zum besseren Verständnis werden anhand von 2 Figuren mögliche Ausführungsvarianten schematisch dargestellt.

[0024] **Figur 1** zeigt ein Beispiel für die erfindungsgemäße segmentierte Gegenelektrode.

[0025] **Figur 2** zeigt eine Elektrolysezelle mit dem zu beschichtenden Substrat und segmentierter Gegenelektrode.

[0026] Oft ist es günstig, die einzelnen segmentierten Gegenelektroden als schmale Streifen auszuführen. Diese können bevorzugterweise alle im gleichen Abstand vom zu beschichtenden Substrat im Elektrolyten positioniert werden. Zu diesem Zweck können sie beispielsweise auf einer Kunststoffplatte befestigt werden, wie das in **Figur 1** schematisch dargestellt ist.

[0027] Mit **1** ist hierbei die Kunststoffplatte bezeichnet, auf der die Elektrodenstreifen **2** mittels Befestigungsschrauben **3** fixiert sind. Zur Kontaktierung dienen Metallschienen **4**, beispielsweise aus Titan, die auf der

Rückseite der Kunststoffplatte **1** nach oben geführt werden und unter Verwendung von Metallschrauben **5**, die ebenfalls in Titan ausgeführt sein können, mit den jeweiligen Elektrodenstreifen **2** verbunden sind. Die Anzahl und Größe der Elektrodenstreifen können, abhängig von der Größe des zu beschichtenden Substrats und von den in ihm auftretenden Spannungsabfällen unterschiedlich dimensioniert werden. Als Elektrodenmaterialien können aktivierte Titanelektroden, Graphitelektroden oder andere nach dem Stand der Technik übliche Materialien eingesetzt werden.

[0028] **Figur 2** zeigt den Schnitt durch eine Elektrolysezelle mit der erfindungsgemäßen segmentierten Gegenelektrode, wobei mit **6** das Elektrolysegefäß, mit **7** das zu beschichtende großflächige Substrat mit vergleichsweise großem Widerstand, mit **8** die Kontaktierung des Substrats und mit **9** die Oberkante der Elektrolytflüssigkeit bezeichnet sind.

[0029] Die in den Figuren dargestellten Formen stellen Beispiele für die erfindungsgemäße Segmentierung der Gegenelektrode dar. Selbstverständlich können auch andere Varianten zur Gestaltung der Segmentierung genutzt werden, beispielsweise durch Anbringen der Segmente direkt an der Wand des Elektrolysegefäßes oder durch die Erzeugung einer Segmentstruktur auf einer Glas- oder Kunststofffläche durch Bedampfen.

[0030] Erfindungsgemäß wird jedes dieser Gegenelektrodensegmente von einer eigenen Spannungsquelle angesteuert, wobei ein Pol dieser Spannungsquelle mit dem entsprechenden Gegenelektrodensegment und der andere Pol einer jeden Spannungsquelle mit dem zu beschichtenden Substrat verbunden wird. Auf diese Weise kann zwischen jedem Gegenelektrodensegment und dem Substrat eine eigene individuelle Spannung angelegt werden.

[0031] Bei Realisierung einer homogenen Stromdichte über das Substrat steigt im allgemeinen die Spannung von der obersten Segmentelektrode ausgehend zur untersten Segmentelektrode hin an.

[0032] In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführung werden alle Gegenelektrodensegmente von einer Spannungsquelle angesteuert und zwischen dieser Spannungsquelle und jeder einzelnen Segmentgegenelektrode wird ein geeigneter,

hinsichtlich der elektrischen Parameter angepasster elektrischer Widerstand geschaltet. Die detaillierte Anpassung des jeweiligen Widerstandes zwischen der Spannungsquelle und den einzelnen Gegenelektrodensegmenten, erlaubt es, zwischen diesen Gegenelektrodensegmenten und dem zu beschichtenden Substrat die jeweils für eine homogene Abscheidung nötigen Spannungen zu realisieren.

[0033] Bei Realisierung einer homogenen Stromdichte über das Substrat steigt im allgemeinen die Spannung von der obersten Segmentelektrode ausgehend zur untersten Segmentelektrode hin an.

[0034] In einer erfindungsgemäßen Ausführung werden als Spannungsquellen Gleichrichter verwendet. Der

Einsatz von Gleichrichtern ist die einfachste Möglichkeit, die nötigen individuellen Spannungen zur Verfügung zu stellen. Mit Gleichrichtern ist ein selbstregulierender Elektrolysebetrieb möglich, bei dem die für die einzelnen Segmente vorgegebenen Ströme durch die sich an den Gleichrichtern einstellenden unterschiedlichen Spannungen realisiert werden.

[0035] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführung können als Spannungsquellen auch elektrochemische Spannungsquellen verwendet werden. Auch durch den Einsatz von elektrochemischen Spannungsquellen, wie Batterien oder Akkumulatoren, kann die Spannungs- und Stromversorgung der erfindungsgemäßen Vorrichtung erfolgen.

[0036] In einer erfindungsgemäßen Ausführung weisen die einzelnen Elektrodensegmente der Gegenelektrode eine einheitliche Größe und geometrische Form auf. Eine solche Ausführungsform ist in **Figur 1** dargestellt und wurde in den unten beschriebenen Ausführungsbeispielen eingesetzt.

[0037] Erfindungsgemäß wird der zur Erzielung der gewünschten Schicht erforderliche Gesamtstrom gleichmäßig auf die einzelnen Gegenelektrodensegmente aufgeteilt. Bei gleicher Stromstärke an jedem Gegenelektrodensegment ergibt sich für jede dieser Gegenelektrodensegmente eine andere Spannung. Diese unterschiedlichen Spannungen werden durch die jeweils zu dem entsprechenden Gegenelektrodensegment gehörende Spannungsquelle oder bei Verwendung nur einer Spannungsquelle durch unterschiedliche zwischen Spannungsquelle und Gegenelektrodensegment geschaltete Widerstände realisiert. Es ist aber auch die Einstellung eines individuellen für jedes Segment unterschiedlichen Stromes möglich, zum Beispiel bei Beschichtung nichtrechteckiger Substrate.

[0038] In einigen Fällen, insbesondere bei der Abscheidung von dünnen Schichten mit relativ hohem Widerstand, wie beispielsweise Preussisch Blau oder Polyanilin, treten im Phasengrenzbereich zwischen Elektrolytlösung und Luft erhöhte Schichtdicken auf. Überraschenderweise wurde gefunden, dass beim Einsatz einer erfindungsgemäßen im oberen Bereich des Elektrolyten nahe der Dreiphasengrenze Elektrolyt/Luft/grossflächiges Substrat eingesetzten Hilfselektrode, die mit allen Spannungsquellen verbunden und dabei elektrisch parallel zum zu beschichtenden grossflächigen Substrat geschaltet ist, die erforderliche Homogenität erreicht wird. Durch die Hilfselektrode kann eine ohne diese Maßnahme am Übergangsbereich Elektrolyt/Luft auf dem zu beschichtenden Substrat auftretende Schichtdickenerhöhung vermieden werden.

[0039] Das dort ohne Einsatz der erfindungsgemäßen Hilfselektrode zusätzlich abgeschiedene Material wird nun praktisch ausschließlich auf der Hilfselektrode abgeschieden und kann von dieser bei Bedarf entfernt werden. In **Figur 2** ist eine solche Hilfselektrode dargestellt (10).

[0040] Die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung

und dem erfindungsgemäßen Verfahren elektrochemisch abgeschiedenen dünnen Schichten sind bevorzugterweise optisch aktive Schichten. Für die Herstellung optisch aktiver Schichten ist das neuartige Verfahren der elektrochemischen Abscheidung von dünnen Schichten besonders vorteilhaft, da an solche Schichten hinsichtlich der Homogenität der Schichtdickenverteilung besonders hohe Ansprüche gestellt werden.

[0041] Erfindungsgemäß sind die optisch aktiven Schichten insbesondere elektro-optisch oder opto-elektrisch aktive Schichten. Opto-elektrisch aktive Schichten werden beispielsweise in Dünnschichtsolarzellen verwendet. Das betrifft vorzugsweise Materialien wie Cadmiumtellurid, Kupfer-Indium-Diselenid bzw. Kupfer-Indium-Disulfid. Diese können auf dünnen Metall- oder Metalloxidschichten mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Vorrichtung elektrochemisch homogen abgeschieden werden.

[0042] Zu den dünnen Schichten gehören erfindungsgemäß auch elektromagnetisch aktive Schichten. Elektromagnetisch aktive Schichten finden zum Beispiel als Informationsspeicherschichten Verwendung.

[0043] Erfindungsgemäß gehören zu den dünnen Schichten auch Metall- oder Metalloxidschichten. Beispielsweise können das lötbare Metallschichten auf Halbleiterbauelementen sein.

[0044] An diesen lötbaren Metallschichten erfolgt üblicherweise die Kontaktierung von Halbleiterbauelementen.

[0045] Dünne Schichten sind erfindungsgemäß auch Halbleiterschichten. Dazu gehören die schon genannten Verbindungshalbleiter Cadmiumtellurid, Kupfer-Indium-Diselenid und Kupfer-Indium-Disulfid aber auch sensorisch aktive Oxide.

[0046] Als dünne Schichten werden erfindungsgemäß auch Metalloxide, Komplexverbindungen oder leitfähige Polymere abgeschieden. In den beiden letztgenannten Fällen ist die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung besonders vorteilhaft und auch notwendig, da dünne Schichten aus diesen Materialien nicht mit den bekannten Vakuumtechnologien erzeugt werden können. Solche dünne Schichten eignen sich insbesondere für elektrochrome Elemente, wie auch in den unten beschriebenen Ausführungsbeispielen belegt wird. Auch Bauelemente zur organischen Elektrolumineszenz können unter Zwischenschaltung von leitfähigen organischen Polymeren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung abgeschieden werden, hinsichtlich ihrer Effizienz und optischen Qualität wesentlich verbessert werden.

[0047] Erfindungsgemäß sind die optisch aktiven Schichten elektrochrome und/oder photochrome Schichten. Elektrochrome Schichten sind Schichten deren elektro-optische Eigenschaften durch Oxidation oder Reduktion geändert werden können. Dazu gehören Schichten aus folgenden Materialien: Metalloxide, leitfähige Polymere und Komplexverbindungen. Photochrome Schichten

ten sind Schichten deren elektro-optische Eigenschaften durch Lichteinstrahlung geändert werden können.

[0048] Typische Beispiele für die erfindungsgemäßen elektrochromen Schichten sind Wolframoxid, Nickeloxid, Preussisch Blau oder Polyanilin. Wolframoxid ist ein katodisch elektrochromes Material, dass heißt es wird bei katodischer Reduktion (blau) gefärbt und bei anodischer Oxidation entfärbt. Farbwechsel von transparent zu farbig bei anodischer Oxidation sind auf Basis von Nickeloxid, Preussisch Blau und Polyanilin möglich.

[0049] Erfindungsgemäß sind die grossflächigen elektrisch leitfähigen Substrate mit relativ hohen Widerständen transparente leitfähige Oxidschichten auf transparenten Substraten.

[0050] Transparente leitfähige Oxidschichten sind beispielsweise Zinn-dotiertes Indiumoxid, Antimon- oder Fluor-dotiertes Zinndioxid oder Aluminium-dotiertes Zinkoxid. Transparente Substrate sind Glas- oder Kunststoffsubstrate. Als Kunststoffsubstrate können zum Beispiel Polycarbonate verwendet werden.

1. Ausführungsbeispiel:

[0051] Auf eine mit einer Fluor-dotierten Zinndioxid-schicht beschichteten 4 mm dicken Glasplatte (K-Glas der Firma Pilkington) der Größe 30 x 50 cm² erfolgte die Abscheidung eines Wolframoxidfilms. Der Flächenwiderstand des Substrats betrug 17 Ω/□. Die Abscheidung erfolgte aus einer 0,05 molaren wässrigen Peroxywolframsäurelösung. Diese Lösung wurde durch Auflösen der entsprechenden Menge Wolfram in einer überschüssigen Menge Wasserstoffperoxid und nachfolgender Verdünnung hergestellt. Bei der Herstellung nicht verbrauchtes Wasserstoffperoxid wurde durch Eintauchen einer platinieren Titanelektrode in die Lösung katalytisch zersetzt. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten betrug etwa 6 mS/cm.

[0052] Die elektrochemische Beschichtung erfolgte in einem Behälter mit den Maßen: Höhe x Breite x Tiefe = 30 cm x 55 cm x 4 cm. Die zu beschichtende Glasscheibe wurde so in den Behälter gestellt, dass ein 1 cm breiter Streifen aus der Lösung herausragte. Auf diesen Streifen wurde zur Kontaktierung auf der vollen Breite von 50 cm ein Kupferleitband (Band 1181 der Firma 3M) geklebt. Parallel zu der zu beschichtenden Glasscheibe wurde eine PVC-Platte, auf der die 6 Einzelelektroden befestigt wurden, im Abstand von 3 cm in die Elektrolytlösung eingebracht. Jede der 6 Elektrodenstreifen war 50 cm lang entsprechend der Breite der zu beschichtenden Glasplatte und 4 cm breit. Der Abstand zwischen den einzelnen Streifen betrug jeweils 0,7 cm. Die Elektrodenstreifen bestanden aus 1 mm dicken Rutheniumoxidbeschichteten Titan.

[0053] Am oberen Teil der zu beschichtenden Glasplatte wurde ein 1 mm-dicker beidseitig platinierter Titanstreifen mit einer Länge von 50 cm und mit einer Breite von 4 cm befestigt und etwa 0,5 cm tief in die Elektrolytlösung eingetaucht. Dieser Streifen diente als Hilfselek-

trode.

[0054] Zur elektrolytischen Wolframabscheidung wurden 6 Gleichrichter mit maximal 40 V und 3 A des Typs PS-2403D (Fa. Conrad) eingesetzt. Die Minuspole alle 6 Gleichrichter wurden mit der zu beschichtenden Glasplatte und der Hilfselektrode verbunden, während jeder Pluspol der 6 verschiedenen Gleichrichter mit einer anderen der 6 einzelnen Gegenelektrodensegmente verbunden wurde. An jedem der 6 Gleichrichter wurde eine Stromstärke von 80 mA eingestellt, so dass die Gesamtstromstärke der Abscheidung 480 mA betrug. Die benötigte Spannung konnte sich an jedem Gleichrichter selbstregulierend einstellen.

[0055] Unter diesen Bedingungen erfolgte eine 10-minütige katodische Abscheidung der Wolframoxidschicht aus der Wolframperoxysäurelösung. Es wurde dabei eine Wolframoxidschicht mit großer Homogenität der Schichtdicke von 180 nm erhalten. Abweichungen in der optischen Homogenität betrugen weniger als 5 %.

[0056] In Vorversuchen, welche ohne Einsatz der erfindungsgemäßen Hilfselektrode durchgeführt wurden, wurden Schichten erhalten, die in einem oberen etwa 4 cm breiten Streifen wesentlich höhere Schichtdicken von bis zu 225 nm aufwiesen. Die Abweichungen der optischen Homogenität betrugen hier bis zu 25 %.

2. Ausführungsbeispiel :

[0057] Auf eine mit einer Fluor-dotierten Zinndioxid-schicht beschichteten 4 mm dicken Glasplatte (K-Glas der Firma Pilkington) der Größe 30 x 50 cm² erfolgte die Abscheidung eines Preussisch-Blau-Films. Der Flächenwiderstand des Substrats betrug 17 Ω/□. Die Abscheidung erfolgte aus einer wässrigen Lösung, die 0,5 mol/l Kaliumhydrogensulfat, 0,005 mol/l Eisen(III)-sulfat und 0,005 mol/l Kaliumhexacyanoferrat (III) enthielt. Die Leitfähigkeit dieser Lösung betrug etwa 114 mS/cm.

[0058] Die zu beschichtende Glasscheibe wurde so in den Behälter gestellt, dass ein 1 cm breiter Streifen aus der Lösung herausragte.

[0059] Auf diesen Streifen wurde zur Kontaktierung auf der vollen Breite von 50 cm ein Kupferleitband (Band 1181 der Firma 3M) geklebt. Die Abscheidung erfolgte in einer Anordnung mit 6 Gegenelektrodensegmenten, wie sie in Ausführungsbeispiel 1 beschreiben ist.

[0060] Zur elektrolytischen Preussisch-Blau-Abscheidung wurden ebenfalls 6 Gleichrichter eingesetzt, deren Minuspole wiederum alle mit der zu beschichtenden Glasplatte und der Hilfselektrode verbunden wurden, während jeder Pluspol der 6 verschiedenen Gleichrichter mit einer anderen der 6 einzelnen Gegenelektroden verbunden wurde. An jedem der 6 Gleichrichter wurde eine Stromstärke von 3,5 mA eingestellt, so dass die Gesamtstromstärke der Abscheidung 21 mA betrug. Die benötigte Spannung konnte sich an jedem Gleichrichter selbstregulierend einstellen. Unter diesen Bedingungen erfolgte die 20-minütige katodische Abscheidung einer Preussisch-Blau-Schicht. Es wurde eine Preussisch-

Blau-Schicht mit großer Homogenität der Schichtdicke von 110 nm erhalten. Abweichungen in der optischen Homogenität betragen weniger als 3 %.

3. Ausführungsbeispiel :

[0061] Auf eine mit einer Fluor-dotierten Zinndioxidschicht beschichteten 4 mm dicken Glasplatte (K-Glas der Firma Pilkington) der Größe 80 x 120 cm² erfolgte die Abscheidung eines Wolframoxidfilms. Der Flächenwiderstand des Substrats betrug 17 Ω/\square . Die Abscheidung erfolgte aus einer Lösung, wie sie in Ausführungsbeispiel 1 beschrieben ist.

[0062] Die elektrochemische Beschichtung erfolgte in einem Plexiglas-Behälter mit den Maßen: Höhe x Breite x Tiefe = 100 cm x 130 cm x 5 cm. Die zu beschichtende Glasscheibe wurde so in das Beschichtungsbad gestellt, dass ein 1 cm breiter Streifen aus der Lösung herausragte. Auf diesen Streifen wurde zur Kontaktierung auf der vollen Breite von 120 cm ein Kupferleitband (Band 1181 der Firma 3M) geklebt. Parallel zu der zu beschichtenden Glasscheibe wurden 17 Einzelelektroden, welche auf einer Plexiglas-Platte befestigt wurden, im Abstand von 3 cm von der Substratscheibe in die Elektrolytlösung eingebracht. Jede der 17 Elektrodenstreifen war 120 cm lang entsprechend der Breite der zu beschichtenden Glasplatte und 4 cm breit. Der Abstand zwischen den einzelnen Streifen betrug jeweils 0,7 cm. Die Elektrodenstreifen bestanden aus 1 mm dicken Iridiumoxid-beschichtetem Titan. Am oberen Teil der zu beschichtenden Glasplatte wurde ein 1 mm-dicker platinierter Titanstreifen mit einer Länge von 120 cm und mit einer Breite von 4 cm befestigt und etwa 0,5 cm tief in die Elektrolytlösung eingetaucht. Dieser Streifen diente als Hilfselektrode.

[0063] Zur elektrolytischen Wolframabscheidung wurden 17 Gleichrichter eingesetzt. Die Minuspole alle 17 Gleichrichter wurden mit der zu beschichtenden Glasplatte und der Hilfselektrode verbunden, während jeder Pluspol der 17 verschiedenen Gleichrichter mit einer anderen der 17 einzelnen Gegenelektroden verbunden wurde. An jedem der 17 Gleichrichter wurde eine Stromstärke von 190 mA eingestellt, so dass die Gesamtstromstärke der Abscheidung 3,23 A betrug. Die benötigte Spannung konnte sich an jedem Gleichrichter selbstregulierend einstellen. Unter diesen Bedingungen erfolgte die 10-minütige katodische Abscheidung einer Wolframoxidschicht. Es wurde eine Wolframoxidschicht mit einer Schichtdicke von 180 nm erhalten. Abweichungen in der optischen Homogenität betragen weniger als 5 %.

Bezugszeichen

[0064]

1. Kunststoffplatte
2. Elektrodenstreifen
3. Befestigungsschrauben

4. Metallschienen
5. Metallschrauben
6. Elektrolysegefäß
7. Zu beschichtende großflächige Substrat
8. Kontaktierung des Substrates
9. Oberkante der Elektrolytflüssigkeit
10. Hilfselektrode

10 Patentansprüche

1. Vorrichtung zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser 0,15 m² mit Widerständen grösser 1 Ω/\square , **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gegenelektrode in mehrere Elektroden-segmente (2) aufgeteilt wird und zwischen jedem einzelnen Elektrodensegment und dem zu beschichtenden Substrat (7) voneinander verschiedene Spannungen angelegt werden können und im oberen Bereich des Elektrolyten an der Dreiphasengrenze - Elektrolyt / Luft / grossflächiges Substrat eine Hilfselektrode (10) eingesetzt wird, die mit allen Spannungsquellen verbunden und elektrisch parallel zum zu beschichtenden grossflächigen Substrat (7) geschaltet wird, wobei die Hilfselektrode 0,5 cm tief in den Elektrolyten eintaucht.
2. Vorrichtung zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser 0,15 m² mit Widerständen grösser 1 Ω/\square nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** jedes dieser Gegenelektroden-segmente (2) von einer eigenen Spannungsquelle angesteuert wird, wobei ein Pol dieser Spannungsquelle mit dem entsprechenden Gegenelektroden-segment (2) und der andere Pol einer jeden Spannungsquelle mit dem zu beschichtenden Substrat (7) und der Hilfselektrode (10) verbunden wird.
3. Vorrichtung zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser 0,15 m² mit Widerständen grösser 1 Ω/\square nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** alle Gegenelektroden-segmente (2) von einer Spannungsquelle angesteuert werden und zwischen der Spannungsquelle und jeder einzelnen Segmentgegenelektrode (2) ein geeigneter, hinsichtlich der elektrischen Parameter angepasster elektrischer Widerstand geschaltet wird.
4. Vorrichtung zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser 0,15 m² mit Wider-

ständen grösser $1 \Omega/\square$ nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die einzelnen Elektrodensegmente der Gegenelektrode (2) jeweils die gleiche Grösse und geometrische Form aufweisen.

5. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser $0,15 \text{ m}^2$ mit Widerständen grösser $1 \Omega/\square$ unter Verwendung der Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dünnen Schichten optisch aktive Schichten sind.
6. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser $0,15 \text{ m}^2$ mit Widerständen grösser $1 \Omega/\square$ nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die optisch aktiven Schichten elektrochrome und/oder photochrome Schichten sind.
7. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser $0,15 \text{ m}^2$ mit Widerständen grösser $1 \Omega/\square$ unter Verwendung der Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als dünne Schichten Metalloxidschichten, Komplexverbindungen oder leitfähige Polymere abgeschieden werden.
8. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser $0,15 \text{ m}^2$ mit Widerständen grösser $1 \Omega/\square$ nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrochrome Schichten Wolframoxid, Preussisch Blau oder Polyanilin abgeschieden werden.
9. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von homogenen dünnen Schichten auf elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) grösser $0,15 \text{ m}^2$ mit Widerständen grösser $1 \Omega/\square$ unter Verwendung der Vorrichtung nach Anspruch 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die grossflächigen elektrisch leitfähigen transparenten Materialien auf Glas- oder Kunststoffsubstraten (7) mit relativ hohen Widerständen transparente leitfähige Oxidschichten auf transparenten Substraten sind.

Claims

1. Device for the electrochemical deposit of homoge-

nous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger than 0.15 m^2 with resistances greater than $1 \Omega/\square$, **characterized in that** the counter-electrode is divided into several electrode segments (2) and different voltages can be applied between each individual electrode segment and the substrate (7) to be coated and an auxiliary electrode (10) is utilized in the upper area of the electrolyte on the three phase boundary - electrolyte / air / large substrate, which is connected to all voltage sources and connected electrically parallel to the large substrate (7) to be coated, whereas the auxiliary electrode is submerged 0.5 cm deep into the electrolyte.

2. Device for the electrochemical deposit of homogeneous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger than 0.15 m^2 with resistances greater than $1 \Omega/\square$ in accordance with Claim 1, **characterized in that** each of these counter-electrode segments (2) is energized by its own voltage source, whereas one pole of this voltage source is connected to the appropriate counter-electrode segment (2) and the other pole of each voltage source is connected to the substrate (7) to be coated and the auxiliary electrode (10).
3. Device for the electrochemical deposit of homogeneous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger than 0.15 m^2 with resistances greater than $1 \Omega/\square$ in accordance with Claim 1, **characterized in that** all counter-electrode segments (2) are energized by one voltage source and a suitable electrical resistance that is adapted to the electrical parameters is connected between the voltage source and each individual segment counter-electrode (2).
4. Device for the electrochemical deposit of homogeneous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger than 0.15 m^2 with resistances greater than $1 \Omega/\square$ in accordance with Claims 1 to 3, **characterized in that** the individual electrode segments of the counter-electrode (2) are of the same size and geometrical form.
5. Procedure for the electrochemical deposit of homogeneous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger than 0.15 m^2 with resistances greater than $1 \Omega/\square$ using the device in accordance with Claims 1 - 4, **characterized in that** the thin layers are optically active layers.
6. Procedure for the electrochemical deposit of homogeneous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger

than 0.15 m² with resistances greater than 1 Ω/□ in accordance with Claim 5 **characterized in that** the optically active layers are electrochromic and/or photochromic layers.

7. Procedure for the electrochemical deposit of homogeneous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger than 0.15 m² with resistances greater than 1 Ω/□ using the device in accordance with Claims 1 - 4, **characterized in that** metal oxide layers, complex compounds, or conductive polymers are deposited as thin layers.
8. Procedure for the electrochemical deposit of homogeneous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger than 0.15 m² with resistances greater than 1 Ω/□ in accordance with Claim 6, **characterized in that** tungsten oxide, Prussian blue, or polyaniline are deposited as electrochromic layers.
9. Procedure for the electrochemical deposit of homogeneous thin layers on electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) larger than 0.15 m² with resistances greater than 1 Ω/□ using the device in accordance with Claims 1 - 4, **characterized in that** the large electrically conductive transparent materials on glass or plastic substrates (7) with relatively high resistances are transparent conductive oxide layers on transparent substrates.

Revendications

1. Dispositif pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□, **caractérisé en ce que** la contre-électrode est divisée en plusieurs segments d'électrode (2), **en ce que** des tensions différentes entre elles peuvent être appliquées entre chaque segment d'électrode et le substrat (7) à revêtir, et **en ce qu'**une électrode auxiliaire (10) est mise en place dans la partie supérieure de l'électrolyte, à la limite des trois phases électrolyte/air/substrat de grande surface, laquelle est reliée à toutes les sources de tension et est électriquement connectée parallèlement au substrat (7) de grande surface à revêtir, l'électrode auxiliaire plongeant à 0,5 cm sous le niveau de l'électrolyte.
2. Dispositif pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats

(7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□ selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** chacun des segments de contre-électrode (2) est commandé par une source de tension propre, un pôle de ladite source de tension étant relié au segment de contre-électrode (2) correspondant, et l'autre pôle de chacune des sources de tension au substrat (7) à revêtir et à l'électrode auxiliaire (10).

3. Dispositif pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□ selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** tous les segments de contre-électrode (2) sont commandés par une seule source de tension et **en ce qu'**une résistance électrique adaptée eu égard aux paramètres électriques est montée entre la source de tension et chaque contre-électrode segmentée (2).
4. Dispositif pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□ selon les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les différents segments d'électrode de la contre-électrode (2) présentent la même grandeur et la même forme géométrique.
5. Procédé pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□, recourant au dispositif selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les couches minces sont des couches optiquement actives.
6. Procédé pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□ selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** les couches optiquement actives sont des couches électrochromes et/ou photochromes.
7. Procédé pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□, recourant au dispositif selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** des couches

d'oxyde métallique, des composés complexes ou des polymères conducteurs sont séparés comme couches minces.

8. Procédé pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□ selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** de l'oxyde de tungstène, du bleu de Prusse ou de la polyaniline sont séparés comme couches électrochromes. 5
10

9. Procédé pour la séparation électrochimique de couches homogènes minces sur des matériaux transparents conducteurs électriques, sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique de surface supérieure à 0,15 m² avec des résistances supérieures à 1 Ω/□, recourant au dispositif selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les matériaux transparents conducteurs électriques de grande surface sur des substrats (7) en verre ou en matière plastique avec des résistances relativement élevées sont des couches d'oxyde transparentes conductrices sur des substrats transparents. 15
20
25

30

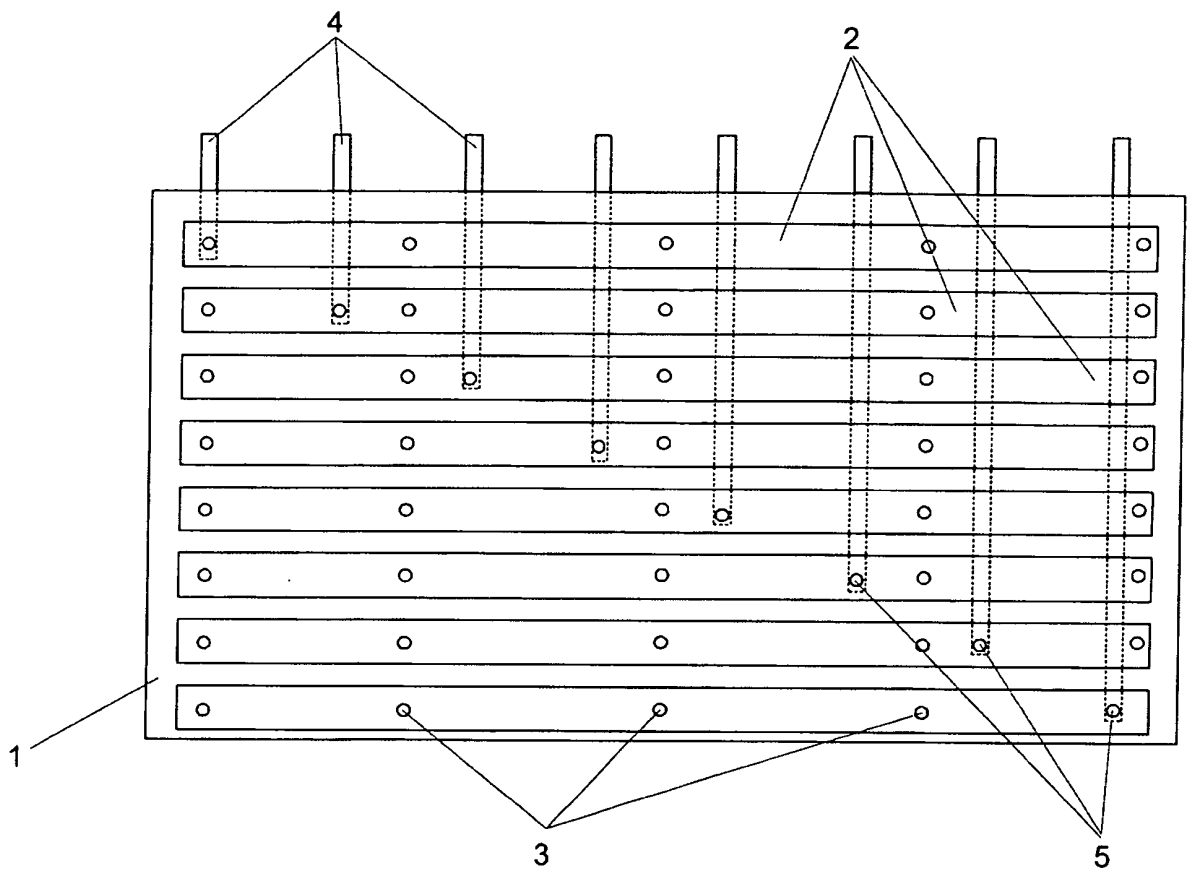
35

40

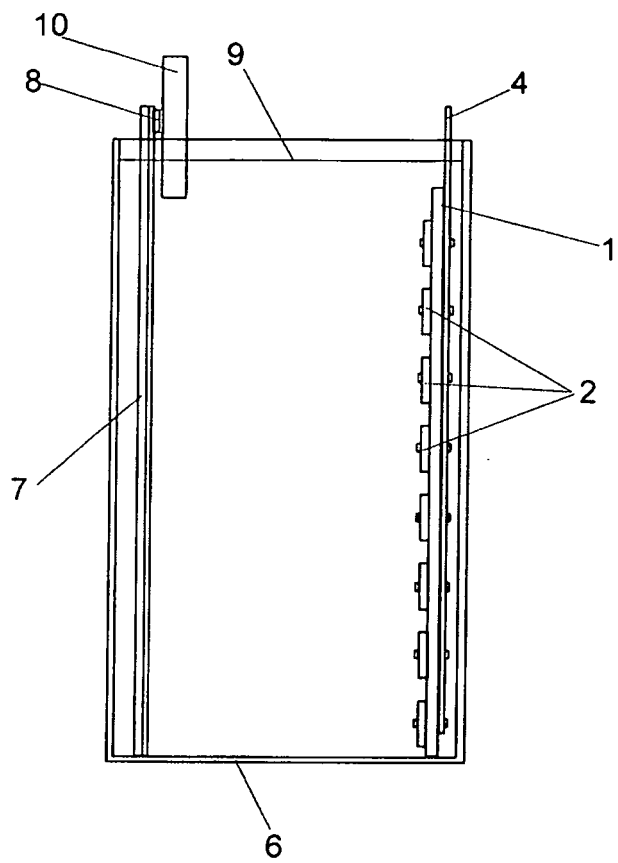
45

50

55



Figur 1



Figur 2