

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 012 656

21 N° d'enregistrement national : 13 60620

51 Int Cl<sup>8</sup> : G 11 C 11/42 (2013.01), G 02 F 1/15, H 01 L 27/01

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30.10.13.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 01.05.15 Bulletin 15/18.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : STMICROELECTRONICS (CROLLES  
2) SAS Société par actions simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : CAUBET PIERRE et GROS-JEAN  
MICHAEL.

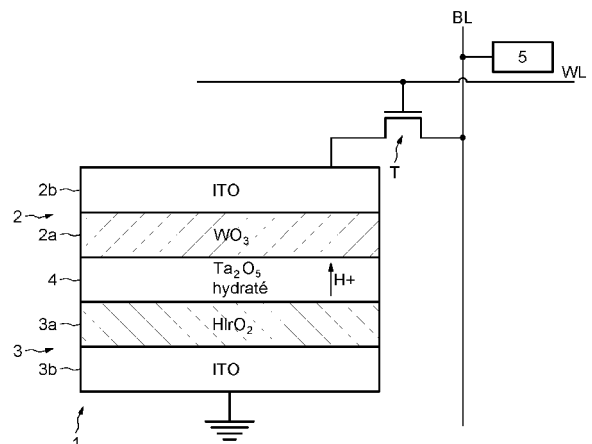
73 Titulaire(s) : STMICROELECTRONICS (CROLLES 2)  
SAS Société par actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : CASALONGA & ASSOCIES.

54 DISPOSITIF OPTOELECTRONIQUE, EN PARTICULIER DISPOSITIF DE MEMOIRE.

57 Dispositif de mémoire comprenant au moins une cellule-mémoire (1) comportant un transistor d'accès (T) et un moyen de stockage d'une information.

Le moyen de stockage (1) comprend deux électrodes (2 et 3) configurées pour posséder au moins deux états optoélectroniques différents correspondant respectivement à au moins deux valeurs de l'information et pour passer d'un état optoélectronique à un autre en présence d'un signal de commande externe au moyen de stockage, les états optoélectroniques étant naturellement stables en l'absence de signal de commande, et un électrolyte (4) solide compris entre les deux électrodes (2 et 3).



FR 3 012 656 - A1



### **Dispositif optoélectronique, en particulier dispositif de mémoire**

5 L'invention concerne les dispositifs optoélectroniques et plus particulièrement une cellule optoélectronique utilisable dans un dispositif de mémoire non volatile optoélectronique ou un dispositif optoélectronique à résistance variable.

10 Parmi les types de mémoire, on peut citer les mémoires volatiles qui perdent leurs informations en cas de coupure de leur alimentation électrique, et les mémoires non volatiles qui gardent l'information en cas de perte d'alimentation.

15 Parmi les mémoires volatiles, on peut citer les mémoires vives dynamiques appelées DRAM pour Dynamic Random Access Memory en anglais, et les mémoires vives statiques appelées SRAM pour Static Random Access Memory en anglais.

20 Une cellule-mémoire dynamique DRAM comprend un transistor d'accès et un condensateur de stockage. À cause de l'existence d'un courant de fuite dans l'isolant, le condensateur de la mémoire DRAM finit par se décharger, entraînant une diminution de sa tension, et au bout de quelques millisecondes, la charge stockée est presque entièrement perdue.

Pour éviter les pertes d'information dans une DRAM, il est par conséquent nécessaire de recharger le condensateur en rafraîchissant la cellule-mémoire.

25 Une cellule-mémoire statique SRAM comprend une bascule formée de deux inverseurs montés croisés et mémorisant la donnée ainsi que deux transistors d'accès.

La mémoire SRAM ne nécessite pas de rafraîchissement pour conserver la donnée mais occupe plus de place que la mémoire DRAM.

30 Pour les mémoires non volatiles, on peut citer les mémoires EEPROM (Electrically Erasable and Programmable Read Only Memory).

Selon un mode de réalisation, il est proposé un dispositif de mémoire non volatile dont l'encombrement est aussi réduit qu'une

DRAM et dont la capacité de stockage est aussi importante qu'une DRAM.

5 Selon un autre mode de réalisation, il est proposé en outre un dispositif de mémoire possédant un meilleur temps de réponse et un meilleur temps d'accès par rapport notamment à d'autres de type de mémoire comme les OXRAM ou les CBRAM.

10 Selon un mode de réalisation, il est également proposé un dispositif de mémoire supportant de fortes températures de fabrication et de fonctionnement, et insérable à n'importe quel endroit d'un circuit intégré.

Selon un autre mode de réalisation, il est aussi proposé un dispositif de mémoire offrant une meilleure endurance à long terme de part l'utilisation de principes physiques différents pour écrire la mémoire et pour la lire.

15 Il est également proposé, selon un autre aspect, un dispositif optoélectronique d'impédance variable.

Selon un premier aspect, il est proposé un dispositif de mémoire comprenant au moins une cellule-mémoire comportant un transistor d'accès et un moyen de stockage d'information.

20 Le moyen de stockage comprend deux électrodes configurées pour posséder au moins deux états optoélectroniques différents correspondant respectivement à au moins deux valeurs de l'information et pour passer d'un état optoélectronique à un autre en présence d'un signal de commande externe au moyen de stockage, les états optoélectroniques étant naturellement stables en l'absence de signal de commande, et un électrolyte solide compris entre les deux électrodes.

25 La cellule-mémoire est construite sur le même principe qu'une DRAM avec une capacité de stockage équivalente, tout en offrant un caractère non volatile à la mémoire.

30 Le transistor d'accès permet d'accéder au moyen de stockage pour autoriser un changement d'état optoélectronique du moyen de stockage, et plus particulièrement des électrodes, pour écrire ou effacer des informations dans le moyen de stockage.

Bien entendu, en fonction de l'intensité du signal de commande et/ou de sa durée d'application, on peut définir plus que deux états optoélectroniques pour la cellule-mémoire de façon à définir plus que deux valeurs pour l'information stockée.

5            Selon un mode de réalisation, le moyen de stockage comprend des électrodes électrochromes séparées par un électrolyte utilisé comme isolant. L'état de la cellule-mémoire, et notamment l'état des électrodes, ne change alors que lorsqu'une réaction d'oxydoréduction a lieu. La réaction d'oxydoréduction ne peut avoir lieu qu'en présence  
10 d'un champ électrique entre les deux électrodes, si bien que lors d'une coupure d'alimentation du dispositif de mémoire les informations stockées dans le moyen de stockage de la cellule-mémoire y sont maintenues.

De plus, le moyen de stockage n'a pas besoin d'un  
15 rafraîchissement pour conserver les informations en mémoire.

De préférence, les deux électrodes comprennent chacune une bicouche comportant une couche de matériau électrochrome et une couche de matériau conducteur.

Un matériau électrochrome est capable d'insérer de façon  
20 réversible des cations comme  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  ou  $Ag^+$  et des électrons. Leur couleur, et donc leur opacité, change selon que les cations sont absorbés ou désorbés, suite à un changement d'état d'oxydoréduction des centres métalliques. Divers matériaux électrochromes peuvent être utilisés tels que : des oxydes métalliques  
25 comme  $WO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $NiO_x$  ou  $IrO_2$ , des complexes métalliques comme les cyanométalates tels que le bleu de Prusse, des polymères utilisés comme conducteurs électroniques, ou des composés organiques comme le viologen.

Le matériau conducteur permet d'appliquer un potentiel  
30 électrique à l'électrode et ainsi de générer en combinaison avec l'autre électrode un champ électrique entre les deux électrodes.

Le matériau électrochrome permet de modifier la couleur et l'opacité de l'électrode en présence d'un champ électrique à partir d'une réaction d'oxydoréduction.

Une électrode comprend préférentiellement une bicouche ayant un matériau électrochrome cathodique et l'autre électrode comprend une bicouche ayant un matériau électrochrome anodique, les matériaux électrochromes cathodique et anodique étant des matériaux électrochromes réagissant aux protons H<sup>+</sup>.

Le matériau électrochrome cathodique peut-être du trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub>, d'une épaisseur de 30 à 5000 Å. Le trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub> est déposé dans sa forme hydratée HWO<sub>3</sub>. Le matériau électrochrome anodique peut-être du dioxyde d'iridium IrO<sub>2</sub>, d'une épaisseur de 30 à 5000 Å.

L'utilisation de cations H<sup>+</sup> pour l'oxydoréduction permet d'accélérer le temps de réponse du moyen de stockage de la cellule-mémoire et donc son temps d'accès. En effet, les protons H<sup>+</sup> sont les porteurs de charge les plus petits, et leur mobilité est idéale pour gagner en vitesse de traitement dans le dispositif de mémoire par rapport notamment à d'autres de type de mémoire comme les OXRAM utilisant des lacunes d'oxygène ou les CBRAM utilisant des atomes d'argent ou de cuivre plus gros que les protons et dont le transfert est par conséquent plus lent.

Avantageusement, l'électrolyte comprend une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté.

Le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté est un matériau très stable en température. Par ailleurs, comme le matériau est déposé à une température de 420°C qui est supérieure à toutes les températures des procédés de réalisation des niveaux d'interconnexion métalliques du circuit intégré (BEOL : Back End Of Line), la fabrication d'un circuit intégré comprenant un tel dispositif de mémoire ne va pas dégrader l'électrolyte.

L'utilisation du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté comme électrolyte, c'est-à-dire comme isolant, permet ainsi à la cellule-mémoire de supporter de fortes températures de fabrication et de fonctionnement, et permet d'insérer le dispositif de mémoire à n'importe quel endroit d'un circuit intégré par exemple.

L'épaisseur d'électrolyte solide utilisée dépend de la tension voulue pour que le matériau électrochrome de chaque électrode de la

cellule-mémoire passe d'un état coloré à un état décoloré ou transparent, c'est-à-dire d'un premier état d'opacité à un second état d'opacité différent du premier état, ou bien d'un premier état de coloration, ou d'opacité, à un autre état de coloration ou d'opacité, les électrodes de la cellule-mémoire comprenant une pluralité d'états de coloration.

La couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté peut avantageusement comporter une épaisseur comprise entre 30 Å et 2000 Å.

Par exemple, une épaisseur de 300 Å d'une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté correspond à une tension de basculement de la cellule comprise environ entre 1 à 5 V. La conductivité en cations H<sup>+</sup> est contrôlée par l'hydratation du film de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, elle-même contrôlée par la porosité du film et son procédé d'immersion dans une solution aqueuse.

De préférence, le dispositif de mémoire comprend des premiers moyens aptes à générer un champ électrique entre les deux électrodes pour modifier l'état opto-électronique des électrodes.

Sous l'application d'un champ électrique, entre l'anode et la cathode, l'anode incolore s'oxyde en cédant un proton H<sup>+</sup> selon la réaction d'oxydoréduction. La cession du proton H<sup>+</sup> entraîne un changement d'état de l'électrode anodique, se traduisant par une coloration de l'électrode, c'est-à-dire une augmentation de l'opacité du matériau électrochrome anodique de l'électrode, et une variation de l'impédance de l'électrode anodique par rapport à l'impédance initiale de l'anode lorsque que l'anode était incolore.

En l'absence de tensions appliquées entre l'anode et la cathode, aucune réaction d'oxydoréduction n'est plus possible dans la structure du moyen de stockage de la cellule-mémoire. Il n'est donc pas nécessaire de maintenir une tension pour maintenir la coloration, et donc l'opacité, de la structure.

Pour effacer le moyen de stockage de la cellule-mémoire, on repasse de la forme colorée, à la forme transparente, par application d'un champ électrique opposé au précédent.

Les électrodes du moyen de stockage de la cellule-mémoire repassent ainsi d'un état coloré, c'est-à-dire opaque, à l'état incolore, soit transparent, et les matériaux des électrodes reprennent leur résistivité initiale, et leur valeur initiale d'impédance.

5           Avantageusement, le dispositif de mémoire peut comprendre des moyens de lecture électrique aptes à mesurer l'impédance d'au moins une électrode.

10           Une fois le champ électrique d'écriture ou d'effaçage coupé, les électrodes de la cellule-mémoire sont électriquement neutres et conservent leur état optique, plus ou moins opaque ou coloré voire transparent, et leur impédance. L'électrolyte solide isole parfaitement les matériaux électrochromes anodique et cathodique. Par conséquent, aucune réaction d'oxydoréduction ne peut se produire. La cellule-mémoire est électriquement stable.

15           Le moyen de stockage de la cellule-mémoire peut être lue électriquement en mesurant l'impédance, et notamment la résistance, d'une des deux électrodes étant donné que la réaction d'oxydoréduction entraîne une modification de l'impédance et notamment une modification de la résistivité des matériaux électrochromes de chacune des électrodes.

20           La cellule-mémoire électrochrome ne comprend pas de charge électrique à lire contrairement à la capacité électrique d'une DRAM. Ainsi, contrairement à une mémoire DRAM qui est déchargée par la lecture électrique, la lecture électrique de la cellule-mémoire ne modifie pas son état électrique puisque seul un champ électrique entre l'anode et la cathode peut modifier l'état du moyen de stockage de la cellule-mémoire.

25           Les moyens de lecture peuvent comprendre par exemple un montage diviseur de tension comportant une impédance, et notamment une résistance, connue. En utilisant une des deux électrodes comme un barreau de résistance monté en série avec une résistance connue. L'application d'une tension connue permet de déterminer la valeur de la résistance de l'électrode mesurée de la cellule-mémoire.

30

Le dispositif de mémoire peut également comprendre des moyens de lecture optique aptes à émettre un faisceau lumineux et mesurer le faisceau réfléchi par le moyen de stockage de la cellule-mémoire.

5 Les moyens de lecture optique peuvent comprendre un module d'émission d'un faisceau lumineux tel qu'une diode électroluminescente ou une diode laser, et un capteur photovoltaïque tel qu'une photodiode, le module d'émission et le capteur photovoltaïque étant disposés en regard d'une même électrode de la  
10 cellule-mémoire.

Dans ce mode de réalisation, la couche de matériau conducteur de l'électrode exposée au faisceau lumineux est préférentiellement transparente.

15 Dans ce mode de réalisation, la lecture comprend une mesure de la quantité de lumière réfléchie par au moins une électrode du moyen de stockage de la cellule-mémoire, la mesure correspondant à l'état de coloration, ou d'opacité, de l'électrode sur laquelle s'est réfléchi un faisceau lumineux émis. La couche de matériau électrochrome d'une électrode étant disposée entre la couche de  
20 matériau conducteur et l'électrolyte solide, la transparence de la couche de matériau conducteur permet de s'assurer que la quantité de lumière réfléchie par l'électrode dont l'état de coloration ou d'opacité est mesurée, correspond bien principalement à la quantité de lumière réfléchie par la couche de matériau électrochrome de l'électrode.

25 Dans ce mode de réalisation, et si la cellule-mémoire est configurée pour comprendre seulement deux états binaires, l'état bas, de valeur binaire 0, est détecté lorsque la quantité de lumière mesurée par le capteur photovoltaïque est nulle ou faible, c'est-à-dire inférieure à un seuil de détection, et l'état haut, de valeur binaire 1,  
30 est détecté lorsque la quantité de lumière mesurée par le capteur photovoltaïque est non nulle ou élevé, c'est-à-dire supérieure au seuil de détection.

Dans un autre mode de réalisation, le dispositif de mémoire peut avantageusement comprendre des moyens de lecture optique aptes



à émettre un faisceau lumineux et mesurer le faisceau transmis par le moyen de stockage de la cellule-mémoire.

Les moyens de lecture optique peuvent comprendre un module d'émission d'un faisceau lumineux tel qu'une diode électroluminescente ou une diode laser en regard d'une électrode, et un capteur photovoltaïque tel qu'une photodiode en regard de l'autre électrode de sorte que le module d'émission et le capteur photovoltaïque soient disposés de part et d'autre du moyen de stockage de la cellule-mémoire par rapport à l'empilement.

De préférence, dans cet autre mode de réalisation, la couche de matériau conducteur de chaque électrode du moyen de stockage de la cellule-mémoire est transparente et l'électrolyte solide est transparent.

Dans cet autre mode de réalisation, la lecture comprend une mesure de la quantité de lumière transmise par le moyen de stockage de la cellule-mémoire, c'est-à-dire la quantité de lumière ayant traversée le moyen de stockage de la cellule-mémoire. La mesure correspond à l'état de coloration, ou d'opacité, des électrodes au travers desquelles un faisceau lumineux incident s'est propagé. La mesure correspondant à la quantité de lumière transmise par le moyen de stockage de la cellule-mémoire, la transparence de la couche de matériau conducteur de chaque électrode permet de s'assurer que la quantité de lumière non transmise par le moyen de stockage correspond bien à la quantité de lumière réfléchiée par les couches de matériau électrochrome des électrodes.

Dans cet autre mode de réalisation, et si la cellule-mémoire est configurée pour comprendre seulement deux états binaires, l'état haut, de valeur binaire 1, est détecté lorsque la quantité de lumière mesurée par le capteur photovoltaïque est nulle ou faible, c'est-à-dire inférieure à un seuil de détection, et l'état bas, de valeur binaire 0, est détecté lorsque la quantité de lumière mesurée par le capteur photovoltaïque est non nulle ou élevée, c'est-à-dire supérieure au seuil de détection.

En utilisant un mode de lecture différent du mode d'écriture électrique, comme un mode de lecture optique, le dispositif de

mémoire offre une meilleure endurance, et une meilleure rétention à long terme. L'endurance est la durée de vie d'une mémoire exprimée en nombre total de cycles écriture-effaçage. La rétention est la durée durant laquelle l'information stockée est conservée. Selon les types de mémoires, l'utilisation d'un même principe physique pour la lecture et l'écriture (inverse de l'effaçage) réduit l'endurance et la rétention.

De préférence, la couche de matériau conducteur transparent comprend un oxyde métallique ou une couche mince de métal, la couche de matériau transparent comprenant une épaisseur comprise entre 30 Å et 1000 Å.

Une épaisseur de couche d'oxyde métallique ou de métal inférieure à 1000 Å permet de conserver une bonne transparence à la lumière et de minimiser la quantité de lumière absorbée ou réfléchiée par la couche de matériau conducteur tout en permettant l'application d'un potentiel uniforme sur toute la couche et ainsi la génération d'un champ électrique uniformément réparti sur toute la surface de l'électrode.

Selon un autre aspect, il est proposé un circuit intégré comprenant un dispositif de mémoire tel que défini ci-dessus.

Selon encore un autre aspect, il est proposé un dispositif optoélectronique à impédance variable comprenant une cellule possédant deux électrodes configurées pour posséder plusieurs états optoélectroniques différents correspondant respectivement à des impédances différentes des électrodes, un électrolyte solide compris entre les deux électrodes, une entrée de commande pour recevoir un signal de commande destiné à placer lesdites électrodes dans un état donné, et des bornes de raccordement destinées à être couplées à un circuit électrique.

Le principe de variation de l'impédance des électrodes par une réaction d'oxydoréduction des couches électrochromes des électrodes peut être utilisé pour réaliser une impédance variable, notamment une résistance variable, dont la valeur est commandée par la proportion de matériau électrochrome qui sera transformé de la forme oxydée

possédant une forte résistivité vers la forme réduite qui possède une faible résistivité.

L'utilisation d'une impédance, notamment d'une résistance, variable dans un circuit, notamment intégré, permet entre autre de commander la vitesse de rotation d'un moteur électrique. Elle peut également servir à régler la constante de temps RC d'un circuit, ou à réaliser un filtre passe-bas ou passe-haut dont on peut sélectionner la fréquence de coupure. Les filtres sont des circuits de type RC série laissant passer certaines fréquences tout en atténuant les autres ou en réduisant l'amplitude. La fréquence de coupure est celle à partir de laquelle le filtre limite le passage du signal d'entrée. Il est possible de la choisir en fixant de manière appropriée la valeur de la résistance et/ou de la capacité du condensateur. En contrôlant le changement de matériau lors de la réaction d'oxydoréduction du matériau électrochrome, on peut jouer sur la résistance d'un barreau d'électrode. Le reste de la cellule constituant le dispositif de réglage de la valeur d'impédance, notamment de résistance.

De préférence, les deux électrodes comprennent chacune une bicouche composée d'une couche de matériau électrochrome et d'une couche de matériau conducteur de préférence transparent.

Une électrode comprend préférentiellement une bicouche ayant un matériau électrochrome cathodique et l'autre électrode comprend une bicouche ayant un matériau électrochrome anodique.

Avantageusement, l'électrolyte peut comprendre une couche de  $Ta_2O_3$  hydraté.

La couche de  $Ta_2O_3$  hydraté peut avoir une épaisseur comprise entre 30 Å et 2000 Å.

Avantageusement, le dispositif optoélectronique peut comprendre des moyens de commande aptes à générer un champ électrique entre les deux électrodes pour modifier l'état optoélectronique des électrodes et ainsi modifier leur impédance.

Selon un autre aspect de l'invention, il est proposé un circuit intégré comprenant un dispositif optoélectronique à impédance variable tel que défini ci-dessus.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée d'un exemple de réalisation et de mise en œuvre, non limitatifs, et des dessins sur lesquels :

- 5           - la figure 1 représente schématiquement un dispositif de mémoire selon un mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 2 illustre le dispositif de la figure 1 muni de moyens de lecture électrique selon un mode de réalisation de l'invention ;
- 10          - la figure 3 présente schématiquement le dispositif de la figure 1 muni de moyens de lecture optique selon un premier mode de réalisation ;
- la figure 4 présente schématiquement le dispositif de la figure 1 muni de moyens de lecture optique selon un second
- 15          mode de réalisation ;
- la figure 5 illustre de manière schématique un circuit intégré comprenant un dispositif optoélectronique à impédance variable selon un mode de réalisation de l'invention.

20           Le dispositif de mémoire selon un mode de réalisation de l'invention comprend un plan mémoire comportant une pluralité de cellules-mémoire organisées en lignes et en colonnes.

          Sur la figure 1, pour simplifier le dessin, une seule cellule-mémoire a été représentée.

25           La cellule-mémoire comprend un moyen de stockage 1 comportant une électrode cathodique 2, une électrode anodique 3 et un électrolyte 4 solide situé entre les deux électrodes 2 et 3.

          Les électrodes 2 et 3 sont ici toutes les deux configurées pour posséder chacune deux états optoélectroniques binaires différents correspondant respectivement à deux valeurs binaires (0, 1) d'une

30           information destinée à être stockée dans la cellule-mémoire.

          L'électrode cathodique 2 comprend une bicouche comportant une couche de matériau électrochrome cathodique 2a comprenant, dans cet exemple illustré, du trioxyde de tungstène  $WO_3$  et une couche de matériau conducteur transparent 2b comportant un ITO, signifiant

« Indium-Tin-Oxide » en anglais, qui peut être par exemple du  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  ou du  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ .

La couche de matériau électrochrome cathodique 2a comportant du trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  possède une épaisseur comprise entre 30 à 5000 Å. Le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  est déposé dans la forme hydratée  $\text{HWO}_3$  par pulvérisation PVD (signifiant « Physical Vapour Deposition » en anglais pour dépôt physique en phase vapeur) d'une cible de tungstène ou d'oxyde de tungstène avec un plasma d'argon Ar et d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ou d'argon avec du dihydrogène  $\text{H}_2$  et du dioxygène  $\text{O}_2$ . Le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  peut aussi être obtenu par dépôt CVD (signifiant « Chemical Vapour Deposition » en anglais pour dépôt chimique en phase vapeur) d'une source de tungstène W comme le  $\text{WF}_6$ , et un plasma d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ou un plasma de dihydrogène  $\text{H}_2$  et de dioxygène  $\text{O}_2$ . Le trioxyde de tungstène hydraté  $\text{HWO}_3$  peut aussi être obtenu par traitement après dépôt de tungstène W par un plasma d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  ou de dioxygène  $\text{O}_2$  et de dihydrogène  $\text{H}_2$ .

L'électrode anodique 3 comprend une bicouche comportant une couche de matériau électrochrome anodique 3a comprenant, dans cet exemple illustré, du dioxyde d'iridium hydraté  $\text{HIrO}_2$  et une couche de matériau conducteur transparent 2b comportant également un ITO.

La couche de matériau électrochrome anodique 3a comportant du dioxyde d'iridium hydraté  $\text{HIrO}_2$ , possède une épaisseur de 30 à 5000 Å. Le dioxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$  peut être déposé par pulvérisation réactive d'argon et de dioxygène  $\text{Ar} + \text{O}_2$  d'une cible d'iridium Ir ou par pulvérisation simple à l'argon d'une cible d'oxyde d'iridium.

La couche de matériau conducteur 2b de la cathode 2 possède une épaisseur comprise entre 30 à 1000 Å.

L'ITO de la couche de matériau conducteur 2b et 3b de chaque électrode 2 et 3 peut être déposée par pulvérisation réactive à l'oxygène d'une cible d'indium-étain ou par pulvérisation simple d'une cible d'oxyde d'indium-étain.

L'ITO de la couche de matériau conducteur 2b et 3b des deux électrodes 2 et 3 peut être remplacé par de l'oxyde de ruthénium, un sous-oxyde de titane  $\text{TiO}_x$ , une couche mince de nitrure de titane TiN,

un sous-oxyde de nitrure de titane  $TiNO_x$ , de l'oxyde d'argent  $Ag_2O$ , de l'oxyde de zinc  $ZnO$ , ou du  $V_2O_5$ .

Dans ce mode de réalisation, la couche de matériau conducteur 3b de l'anode peut être d'une épaisseur quelconque. Mais, de  
5 préférence, pour obtenir un champ électrique uniforme et un fonctionnement réversible symétrique de la cellule, l'épaisseur de la couche de matériau conducteur 3b de l'anode 3 est identique à l'épaisseur de la couche de matériau conducteur 2b de la cathode 2.

Les matériaux choisis pour la couche de matériau  
10 électrochrome cathodique 2a, le trioxyde de tungstène  $WO_3$ , et la couche de matériau électrochrome anodique 3a, le dioxyde d'iridium hydraté  $HfIrO_2$ , réagissent aux protons  $H^+$ . En effet, le trioxyde de tungstène  $WO_3$  est incolore alors qu'il est bleu sous sa forme hydratée  $HWO_3$ , et le dioxyde d'iridium est jaune alors qu'il est transparent  
15 sous sa forme hydratée  $HfIrO_2$ .

L'électrolyte 4 comprend une couche de  $Ta_2O_5$  hydraté qui offre de préférence une grande résistance aux températures élevées pour la cellule-mémoire. La couche de  $Ta_2O_5$  hydraté possède dans cet  
20 exemple illustré sur la figure 1, une épaisseur de 300 Å de sorte que la tension de basculement d'état des électrodes 2 et 3 corresponde à une tension comprise environ entre 1 à 5 V.

Pour écrire une information dans le moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire et effacer le contenu du moyen de stockage 1, on applique une différence de potentiels entre les deux électrodes 2 et 3  
25 afin de générer un champ électrique entre les deux électrodes 2 et 3 pour modifier l'état opto-électronique des électrodes.

Dans un exemple de mode de réalisation, la grille d'un transistor d'accès  $T$  de la cellule-mémoire peut être couplée à une  
30 ligne de commande  $WL$  nommée « word line » en anglais commandant l'accès au moyen de stockage de la cellule-mémoire, tandis que le drain du transistor d'accès  $T$  est couplée à la couche de matériau conducteur d'une des électrodes, la couche de matériau conducteur de l'autre électrode étant couplée à la masse, et la source du transistor est couplée à une ligne de potentiel  $BL$  nommée « bit line » en anglais,

permettant à des moyens de génération de tension 5 d'appliquer un potentiel positif ou négatif pour générer le champ électrique entre les deux électrodes et permettre ainsi l'écriture ou l'effaçage d'une information sur le moyen de stockage de la cellule-mémoire lorsque le transistor d'accès autorise l'accès au moyen de stockage.

Dans l'exemple illustré sur la figure 1, lorsqu'un champ électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, l'anode 3 de dioxyde d'iridium hydraté  $\text{HIrO}_2$  qui est incolore s'oxyde en dioxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$  de couleur jaune en cédant un proton  $\text{H}^+$  selon la réaction :



Le proton  $\text{H}^+$  cédé par l'anode migre vers la cathode 2 à travers l'électrolyte 4 solide de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  hydraté. Au même moment, des anions  $\text{OH}^-$ , présent dans le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  hydraté, se déplacent en sens inverse.

Puis, à la cathode 2, le proton  $\text{H}^+$  réduit l'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  incolore en trioxyde de tungstène hydraté  $\text{HWO}_3$  de couleur bleue selon la réaction :



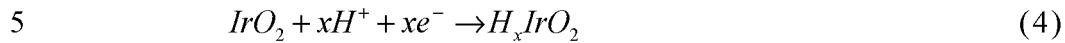
En l'absence de tensions appliquées entre l'anode 3 et la cathode 2, aucune réaction d'oxydoréduction n'est plus possible dans la structure du moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire. Il n'est donc pas nécessaire de maintenir une tension pour maintenir la coloration, et donc l'opacité, de la structure.

Pour effacer la cellule-mémoire, on repasse de la forme colorée, à la forme transparente, par application d'un champ électrique opposé au précédent.

Dans l'exemple illustré sur la figure 1, lors de l'application d'un champ électrique configuré pour effacer le moyen de stockage 1 la cellule-mémoire, la cathode 2 comprenant du trioxyde tungstène hydraté  $\text{HWO}_3$  de couleur bleue perd son proton  $\text{H}^+$  en s'oxydant en trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  incolore, c'est-à-dire transparent, selon la réaction :



En parallèle, lors de l'application du même champ électrique, l'anode 3 comprenant du dioxyde d'iridium  $\text{IrO}_2$  de couleur jaune se réduit en dioxyde d'iridium hydratée  $\text{HIrO}_2$  incolore, c'est-à-dire transparente, en récupérant le proton  $\text{H}^+$  selon la réaction :



Le moyen de stockage 1 la cellule-mémoire repasse ainsi de l'état coloré, c'est-à-dire opaque, à l'état incolore, soit transparent, et les matériaux des électrodes 2 et 3 reprennent leur résistivité initiale.

10 Les électrodes 2 et 3 électrochromes du moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire étant séparées par un électrolyte 4 comme isolant, l'état de la mémoire ne change que lorsqu'une réaction d'oxydoréduction a lieu, c'est-à-dire qu'en présence d'un champ électrique entre les deux électrodes 2 et 3. Ainsi, En cas de coupure de courant de l'alimentation d'un circuit intégré comprenant le dispositif  
15 de mémoire par exemple, les informations contenues dans la mémoire sont maintenues dans la cellule-mémoire.

Sur la figure 2 est représenté schématiquement le dispositif de la figure 1 muni de moyens de lecture électrique 6 selon un mode de réalisation de l'invention.

20 Une fois le champ électrique d'écriture ou d'effaçage coupé, les électrodes 2 et 3 du moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire sont électriquement neutres et conservent leur état électro-optique et donc leur impédance. L'électrolyte 4 solide isole parfaitement les matériaux électrochromes anodique et cathodique 2a et 3a. Par  
25 conséquent, aucune réaction d'oxydoréduction ne peut se produire. La cellule-mémoire possède donc un caractère non volatile.

Les moyens de lecture électrique 6 sont réalisés et configurés pour mesurer l'impédance de la cathode 2.

30 Les moyens de lecture électrique 6 comprennent un montage diviseur de tension comportant une résistance de valeur connue,  $R_{connue}$ , montée en série avec la cathode 2, utilisée comme barreau de résistance, et un transistor MOS de lecture 7 dont la grille est raccordée à la borne cathode 3 couplée à la résistance connue,  $R_{connue}$ . La résistance  $R_{connue}$  est connectée entre la source et la grille du



transistor de lecture 7 et une unité de calcul 8 est couplée au drain du transistor MOS de lecture 7. On mesure la tension  $V_{DS}$  entre les bornes de la source et du drain du transistor de lecture 7 afin de déterminer la tension  $V_{GS}$  entre la grille et la source du transistor de lecture 7 qui correspond à la tension aux bornes de la résistance connue  $R_{connue}$ . On passe de l'une à l'autre de ces deux tensions par le gain  $G_{tension}$  en tension du transistor MOS :

$$G_{tension} = \frac{V_{DS}}{V_{GS}} = -g_m \cdot R_D$$

où  $g_m$  est la transconductance et  $R_D$  la résistance du drain qui sont connus par construction du transistor MOS.

En appliquant une tension d'alimentation  $V_{alim}$  connue entre la résistance électrochrome variable en série avec la résistance connue, et la source du transistor de lecture 7, via la borne 2c du moyen de stockage 1 non connectée à la masse, on a bien un montage diviseur de tension où :

$$R_{\text{électrochrome}} = \frac{V_{a\text{lim}} - V_{GS}}{V_{a\text{lim}}}$$

$$\text{Soit } R_{\text{électrochrome}} = \frac{V_{a\text{lim}} - \left[ \frac{V_{DS}}{-g_m \cdot R_D} \right]}{V_{a\text{lim}}}$$

$V_{DS}$  étant mesuré par l'unité de calcul 8, et les autres variables étant connues par construction.

L'application d'une tension connue entre l'autre borne de la cathode 3 et la masse permet ainsi à l'unité de calcul 8 de déterminer la valeur de la résistance de la cathode 3. L'unité de calcul 8 compare ensuite la valeur de la résistance à un seuil de résistance, et détermine l'état binaire haut ou bas de la cellule-mémoire.

Sur la figure 3 est représenté schématiquement le dispositif de la figure 1 muni de moyens de lecture optique 9 selon un premier mode de réalisation de l'invention.

Les moyens de lecture optique 9 sont réalisés et configurés pour émettre un faisceau lumineux et mesurer la quantité de faisceau réfléchi par le moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire.

Les moyens de lecture optique 9 comprennent une diode laser 10 configurée pour émettre lors d'une phase de lecture un faisceau lumineux incident et une photodiode 11 configurée pour mesurer l'intensité de faisceau réfléchi par le moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire, et notamment par la couche de matériau électrochrome cathodique 2a.

La diode laser 10 et la photodiode 11 sont disposées en regard de la cathode 2 de sorte que le faisceau émis par la diode laser 10 et réfléchi par la cathode 2 soit reçu par la photodiode 11.

La couche de matériau conducteur 2b de la cathode comprend une couche d'ITO d'une épaisseur comprise entre 30 et 1000 Å de sorte que la couche de matériau conducteur soit la plus transparente possible.

Les moyens de lecture optique 9 comprennent un module de lecture 12 apte à commander la diode laser 10 et la photodiode 11 lors d'une phase de lecture.

La photodiode 11 mesure la quantité de lumière réfléchie par la cathode 2, la quantité de lumière réfléchie dépendant du niveau de coloration, c'est-à-dire d'opacité, de la cathode sur laquelle se réfléchit le faisceau lumineux incident émis par la diode laser 10.

La mesure est transmise au module de lecture 12 qui reçoit également l'intensité du faisceau émis par la diode laser 10. Le module de lecture 12 calcul le rapport des intensités et le compare à un seuil d'état.

L'état bas de valeur binaire 0 est détecté lorsque la quantité de lumière mesurée par la photodiode 11 est nulle ou faible, c'est-à-dire lorsque le rapport des intensités calculé par le module de lecture 12 est inférieur au seuil d'état. L'état haut de valeur binaire 1 est détecté lorsque la quantité de lumière mesurée par la photodiode 11 est non nulle ou élevée, c'est-à-dire lorsque le rapport des intensités calculé par le module de lecture 12 est supérieur au seuil d'état.

Sur la figure 4 est représenté schématiquement le dispositif de la figure 1 muni de moyens de lecture optique 13 selon un second mode de réalisation de l'invention.

Les moyens de lecture optique 13 sont réalisés et configurés pour émettre un faisceau lumineux et mesurer la quantité de faisceau transmis par le moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire.

5 Les moyens de lecture optique 13 comprennent une diode électroluminescente 14 configurée pour émettre lors d'une phase de lecture un faisceau lumineux et disposée en regard de la cathode 2, et une photodiode 15 configurée pour mesurer l'intensité de faisceau transmise par le moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire et disposée en regard de l'anode 3 de sorte que la diode  
10 électroluminescente 14 et la photodiode 15 soient de part et d'autre du moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire par rapport à l'empilement.

La couche de matériau conducteur 2b et 3b respectivement de la cathode et de l'anode comprennent une couche d'ITO d'une épaisseur comprise entre 30 et 1000 Å de sorte que chaque couche de  
15 matériau conducteur soit la plus transparente possible.

Dans ce mode de réalisation, l'électrolyte 4 solide est configuré de manière à être transparent, et comprend pour cela une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté possédant une épaisseur comprise entre 30 et  
20 2000 Å

Les moyens de lecture optique 13 comprennent un module de lecture 16 apte à commander la diode électroluminescente 14 et la photodiode 15 lors d'une phase de lecture.

La photodiode 15 mesure la quantité de lumière transmise par le moyen de stockage 1 de la cellule-mémoire, c'est-à-dire l'intensité  
25 du faisceau lumineux traversant entièrement le moyen de stockage 1, la quantité de lumière transmise dépendant du niveau de coloration, c'est-à-dire d'opacité, de la cathode 2 et de l'anode 3 au travers desquelles traverse le faisceau lumineux incident émis par la diode électroluminescente 14.

30 La mesure est transmise au module de lecture 16 qui reçoit également l'intensité du faisceau émis par la diode électroluminescente 12. Le module de lecture 12 calcule le rapport des intensités et le compare à un autre seuil d'état.

L'état haut de valeur binaire 1 est détecté lorsque la quantité de lumière mesurée par la photodiode 15 est nulle ou faible, c'est-à-dire lorsque le rapport des intensités calculé par le module de lecture 16 est inférieur au seuil d'état. L'état bas de valeur binaire 0 est  
5 détecté lorsque la quantité de lumière mesurée par la photodiode 15 est non nulle ou élevée, c'est-à-dire lorsque le rapport des intensités calculé par le module de lecture 16 est supérieur au seuil d'état.

Sur la figure 5 est illustré de manière schématique un circuit intégré comprenant un dispositif optoélectronique à impédance  
10 variable programmable selon un mode de réalisation de l'invention. Le dispositif optoélectronique possède un caractère programmable en ce que la résistance peut être fixée par une action volontaire à une ou plusieurs valeurs désirées.

Le dispositif optoélectronique comprend une cellule 21  
15 possédant une électrode cathodique 22 et une électrode anodique 23 configurées pour posséder plusieurs états optoélectroniques différents correspondant respectivement à des impédances différentes des électrodes 22 et 23, un électrolyte 24 solide compris entre les deux électrodes 22 et 23, une entrée de commande 30 pour recevoir un  
20 signal de commande *SC* (tension) destiné à placer les électrodes 2 et 3 dans un état donné par application d'un champ électrique, et des bornes de raccordement 31 et 32 destinées à être couplées au reste du circuit électrique du circuit intégré.

Le principe de variation de l'impédance des électrodes par une  
25 réaction d'oxydoréduction des couches électrochromes des électrodes explicité ci-dessus dans le cadre de la cellule-mémoire électrochrome peut être utilisé pour réaliser une impédance variable programmable, notamment une résistance variable programmable. La valeur de la résistance de la cellule 21 est commandée par la proportion de  
30 matériau électrochrome des électrodes 22 et 23 qui sera transformé de la forme oxydée possédant une forte résistivité vers la forme réduite qui possède une faible résistivité.

L'électrode cathodique 22 et l'électrode anodique 23 comprennent chacune une bicouche composée d'une couche de

matériau électrochrome respectivement 22a et 23a et d'une couche de matériau conducteur respectivement 22b et 23b.

L'électrolyte 24 comprend une couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_3$  hydraté possédant une épaisseur comprise entre 30 Å et 2000 Å.

## REVENDICATIONS

1. Dispositif de mémoire comprenant au moins une cellule-mémoire (1) comportant un transistor d'accès (T) et un moyen de stockage d'une information, caractérisé en ce que le moyen de  
5 stockage (1) comprend deux électrodes (2 et 3) configurées pour posséder au moins deux états optoélectroniques différents correspondant respectivement à au moins deux valeurs de l'information et pour passer d'un état optoélectronique à un autre en  
10 présence d'un signal de commande externe au moyen de stockage, les états optoélectroniques étant naturellement stables en l'absence de signal de commande, et un électrolyte (4) solide compris entre les deux électrodes (2 et 3).

2. Dispositif de mémoire selon la revendication 1, dans lequel les deux électrodes (2 et 3) comprennent chacune une bicouche  
15 comportant une couche de matériau électrochrome (2a, 3a) et une couche de matériau conducteur (2b, 3b).

3. Dispositif de mémoire selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel une électrode (2) comprend une bicouche ayant un  
20 matériau électrochrome cathodique (2a) et l'autre électrode (3) comprend une bicouche ayant un matériau électrochrome anodique (3a), les matériaux électrochromes cathodique (2a) et anodique (3a) étant des matériaux électrochromes réagissant aux protons H<sup>+</sup>.

4. Dispositif de mémoire selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'électrolyte (4) comprend une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté.  
25

5. Dispositif de mémoire selon la revendication 4, dans lequel la couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydraté a une épaisseur comprise entre 30 Å et 2000 Å.

6. Dispositif de mémoire selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant des premiers moyens aptes à générer un champ électrique  
30 entre les deux électrodes (2 et 3) pour modifier l'état optoélectronique des électrodes (2 et 3).

7. Dispositif de mémoire selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant des moyens de lecture électrique (6) aptes à mesurer l'impédance d'au moins une électrode (2, 3).

5 8. Dispositif de mémoire selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant des moyens de lecture optique (9) aptes à émettre un faisceau lumineux et mesurer le faisceau réfléchi par le moyen de stockage (1).

10 9. Dispositif de mémoire selon les revendications 2 et 8, dans lequel la couche de matériau conducteur (2b) de l'électrode (2) exposée au faisceau lumineux est transparente.

10. Dispositif de mémoire selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant des moyens de lecture optique (13) aptes à émettre un faisceau lumineux et mesurer le faisceau transmis par le moyen de stockage (1).

15 11. Dispositif de mémoire selon les revendications 2 et 10, dans lequel la couche de matériau conducteur (2b, 3b) de chaque électrode (2, 3) du moyen de stockage (1) est transparente et l'électrolyte (4) solide est transparent.

20 12. Dispositif de mémoire selon l'une des revendications 9 ou 11, dans lequel la couche de matériau conducteur transparent comprend un oxyde métallique ou une couche mince de métal, la couche de matériau transparent comprenant une épaisseur comprise entre 30 Å et 1000 Å.

25 13. Circuit intégré comprenant un dispositif de mémoire selon l'une des revendications 1 à 12.

30 14. Dispositif optoélectronique à impédance variable comprenant une cellule (21) possédant deux électrodes (22 et 23) configurées pour posséder plusieurs états optoélectroniques différents, les différents états optoélectroniques étant naturellement stables en l'absence de champ électrique et correspondant respectivement à des impédances différentes des électrodes (22 et 23), un électrolyte (24) solide compris entre les deux électrodes (22 et 23), une entrée de commande (30) pour recevoir un signal de commande destiné à placer lesdites électrodes (22 et 23) dans un état donné, et des bornes de

raccordement (31 et 32) destinées à être couplées à un circuit électrique.

5 15. Dispositif optoélectronique selon la revendication 14, dans lequel les deux électrodes (22, 23) comprennent chacune une bicouche composée d'une couche de matériau électrochrome (22a, 23a) et d'une couche de matériau conducteur (22b, 23b).

10 16. Dispositif optoélectronique selon l'une des revendications 14 ou 15, dans lequel une électrode (22) comprend une bicouche ayant un matériau électrochrome cathodique (22a) et l'autre électrode (23) comprend une bicouche ayant un matériau électrochrome anodique (23a).

15 17. Dispositif optoélectronique selon l'une des revendications 14 à 16, dans lequel l'électrolyte (24) comprend une couche de  $Ta_2O_3$  hydraté.

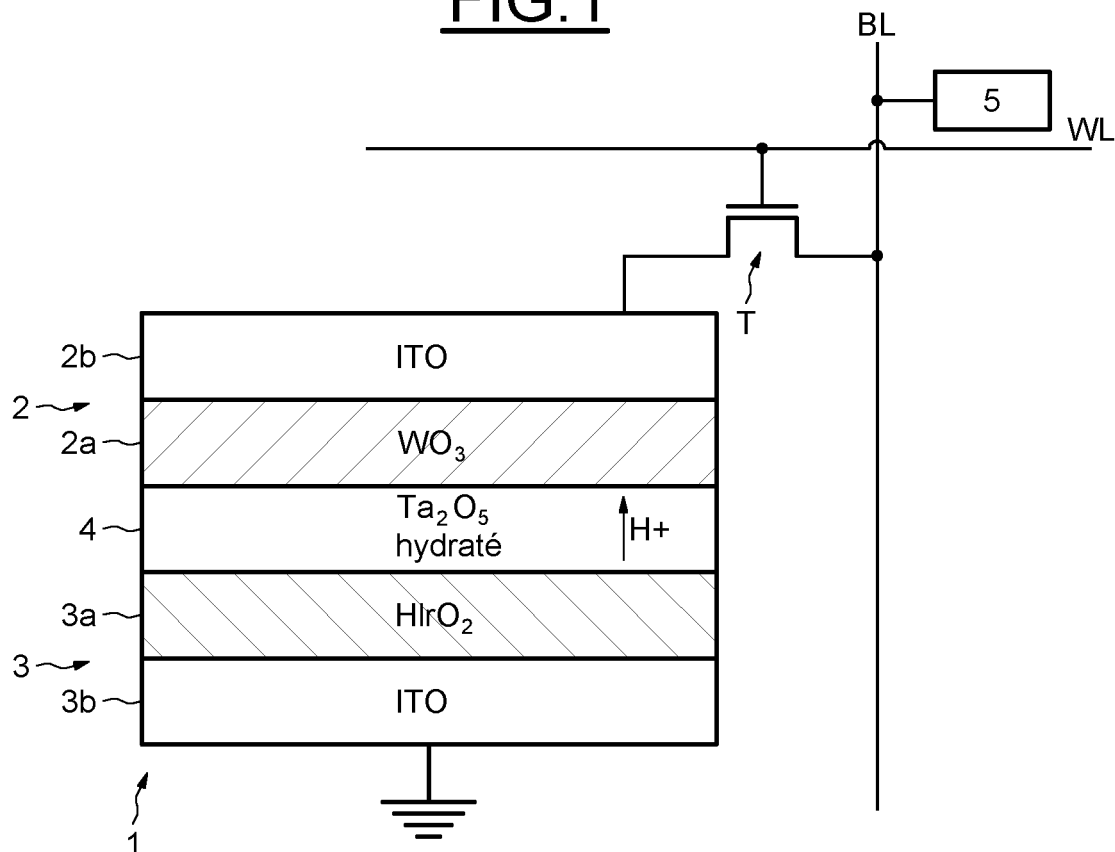
18. Dispositif optoélectronique selon la revendication 17, dans lequel la couche de  $Ta_2O_3$  hydraté a une épaisseur comprise entre 30 Å et 2000 Å.

20 19. Dispositif optoélectronique selon l'une des revendications 14 à 18, comprenant des moyens de commande aptes à générer un champ électrique entre les deux électrodes (2, 3) pour modifier l'état optoélectronique des électrodes (2, 3) et ainsi modifier leur impédance.

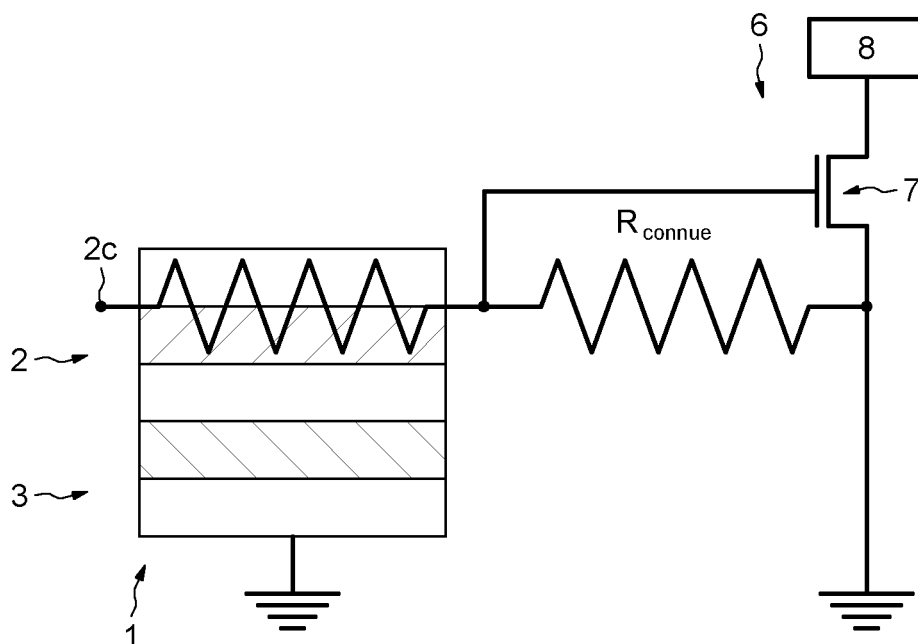
20. Circuit intégré comprenant un dispositif optoélectronique à impédance variable selon l'une des revendications 14 à 19.



1/3  
**FIG.1**



**FIG.2**



2/3  
FIG.3

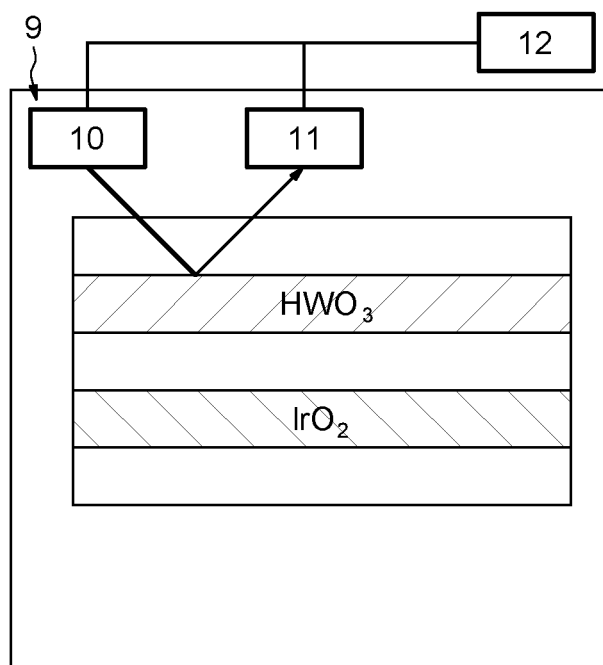
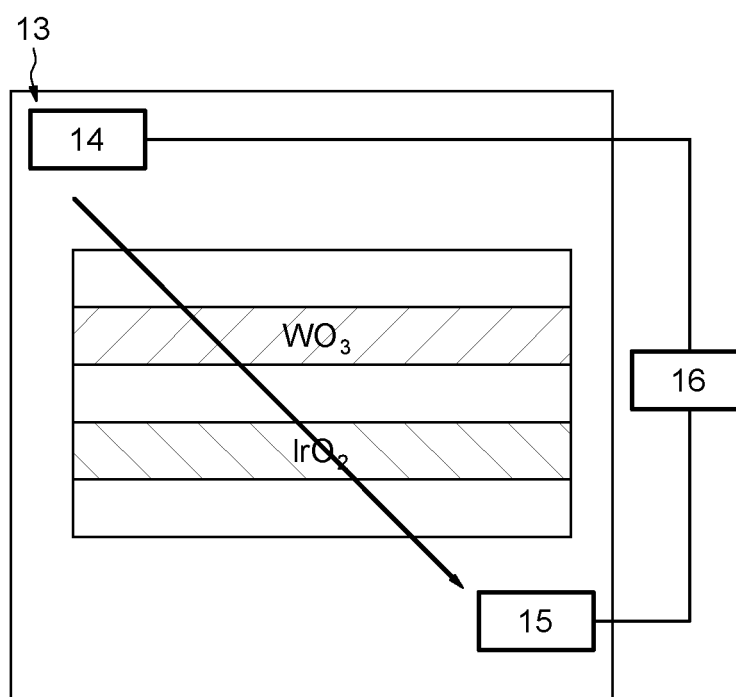
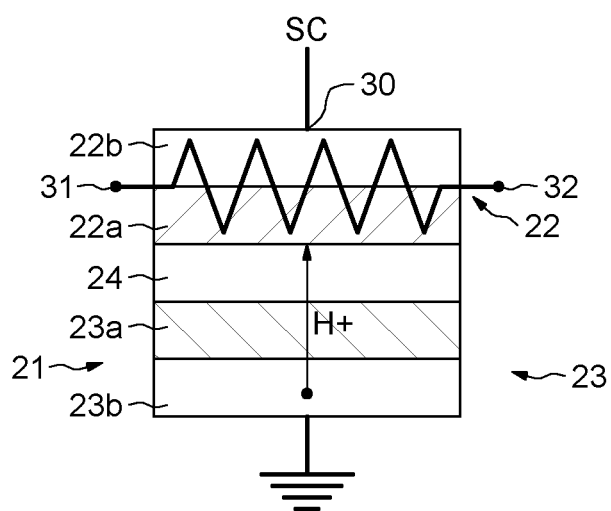


FIG.4



3/3  
**FIG.5**





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 786434  
FR 1360620

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	JP 2009 076670 A (PANASONIC CORP) 9 avril 2009 (2009-04-09)	1,4-7, 13,14, 17-20	G11C11/42 G02F1/15 H01L27/01
Y	* alinéa [0045] - alinéa [0082]; figure 1 * * alinéa [0123] - alinéa [0139]; figure 10 * * alinéa [0006] - alinéa [0007]; figure 11 * * alinéas [0066], [0043] *	2,3, 8-12,15, 16	
Y	US 2009/225022 A1 (TOLBERT WILLIAM H [SE]) 10 septembre 2009 (2009-09-10) * alinéa [0072] - alinéa [0074]; figure 7 *	2,3,15, 16	
Y	US 4 498 156 A (PIZZARELLO FRANK A [US]) 5 février 1985 (1985-02-05) * colonne 1, ligne 10 - colonne 4, ligne 65; figure 1 *	8-12	
A	FR 2 882 828 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 8 septembre 2006 (2006-09-08) * page 1 - page 8 *	8-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  G11C G02F H01L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 mars 2014		Colling, Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1360620 FA 786434**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **31-03-2014**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2009076670	A	09-04-2009	AUCUN	
-----				
US 2009225022	A1	10-09-2009	CN 101971278 A	09-02-2011
			EP 2248143 A1	10-11-2010
			JP 2011514984 A	12-05-2011
			KR 20100132492 A	17-12-2010
			TW 200948024 A	16-11-2009
			US 2009225022 A1	10-09-2009
			WO 2009109813 A1	11-09-2009
-----				
US 4498156	A	05-02-1985	AUCUN	
-----				
FR 2882828	A1	08-09-2006	AT 406596 T	15-09-2008
			CN 101133358 A	27-02-2008
			EP 1859319 A2	28-11-2007
			ES 2313641 T3	01-03-2009
			FR 2882828 A1	08-09-2006
			JP 2008532080 A	14-08-2008
			KR 20070108885 A	13-11-2007
			US 2008212160 A1	04-09-2008
			WO 2006092532 A2	08-09-2006
-----				