

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 973 940

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national :

11 53114

51 Int Cl⁸ : H 01 L 23/02 (2012.01), H 01 L 51/52, 31/042, G 02 B
1/11, G 02 F 1/153

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 08.04.11.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.10.12 Bulletin 12/41.

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 :

71 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : THOUMAZET CLAIRE, PYTHON
MARTIN et LEYDER CHARLES.

73 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
Société anonyme.

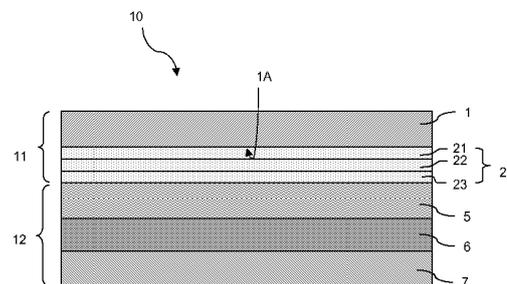
74 Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

54 ELEMENT EN COUCHES POUR L'ENCAPSULATION D'UN ELEMENT SENSIBLE.

57 Cet élément en couches (11) pour l'encapsulation
d'un élément (12) sensible à l'air et/ou l'humidité comprend
une couche organique polymère (1) et au moins un empilement
barrière (2). L'empilement barrière (2) comporte au
moins une séquence de couches consistant en une couche
de rétention (22) intercalée entre deux couches à haute
énergie d'activation (21, 23), où :

- pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation
(21, 23), la différence d'énergie d'activation pour la
perméation de la vapeur d'eau entre, d'une part, un substrat
de référence revêtu de la couche à haute énergie d'activation
et, d'autre part, ce même substrat de référence nu, est
supérieure ou égale à 5 kJ/mol, et

- le rapport de la diffusivité effective de la vapeur d'eau
dans la couche de rétention (22) sur un substrat de référen-
ce, sur la diffusivité de la vapeur d'eau dans ce même subs-
trat de référence nu, est strictement inférieur à 0,1.



FR 2 973 940 - A1



ELEMENT EN COUCHES POUR L'ENCAPSULATION D'UN ELEMENT SENSIBLE

5 La présente invention a trait à un élément en couches pour l'encapsulation d'un élément sensible à l'air et/ou l'humidité, tel qu'une diode électroluminescente organique ou une cellule photovoltaïque. L'invention a également trait à un dispositif, notamment un dispositif électronique à couches, comprenant un tel élément en couches, ainsi qu'à un procédé de fabrication
10 d'un tel élément en couches.

 Un dispositif électronique à couches comprend un élément fonctionnel constitué par une partie active et deux contacts électriquement conducteurs, également appelés électrodes, de part et d'autre de cette partie active. Des exemples de dispositifs électroniques à couches comprennent, notamment, les
15 dispositifs à diode électroluminescente organique (OLED), où l'élément fonctionnel est une OLED dont la partie active est propre à convertir de l'énergie électrique en un rayonnement ; les dispositifs photovoltaïques, où l'élément fonctionnel est une cellule photovoltaïque dont la partie active est propre à convertir l'énergie issue d'un rayonnement en énergie électrique ; les
20 dispositifs électrochromes, où l'élément fonctionnel est un système électrochrome dont la partie active est propre à passer de manière réversible entre un premier état et un deuxième état à propriétés de transmission optique et/ou énergétique différentes de celles du premier état ; les dispositifs d'affichage électronique, où l'élément fonctionnel est un système à encre
25 électronique comprenant des pigments chargés électriquement et propres à se déplacer en fonction de la tension appliquée entre les électrodes.

 De manière connue, quelle que soit la technologie mise en œuvre, les éléments fonctionnels d'un dispositif électronique à couches sont susceptibles
30 d'être dégradés sous l'effet de conditions environnementales, notamment sous l'effet d'une exposition à l'air ou à l'humidité. A titre d'exemple, pour des OLED ou des cellules photovoltaïques organiques, les matériaux organiques sont particulièrement sensibles aux conditions environnementales. Pour des systèmes électrochromes, des système à encre électronique ou des cellules

photovoltaïques à couches minces comprenant une couche d'absorbeur inorganique, les électrodes transparentes, formées à base d'une couche d'oxyde conducteur transparent (Transparent Conductive Oxide ou TCO) ou à base d'une couche métallique transparente, sont également susceptibles d'être
5 dégradées sous l'effet de conditions environnementales.

Afin de protéger les éléments fonctionnels d'un dispositif électronique à couches vis-à-vis de dégradations dues à une exposition à l'air ou à l'humidité, il est connu de fabriquer le dispositif avec une structure laminée, dans laquelle les éléments fonctionnels sont encapsulés avec un substrat de protection avant,
10 ainsi qu'éventuellement avec un substrat de protection arrière.

En fonction de l'application du dispositif, les substrats avant et arrière peuvent être constitués en verre ou en matériau organique polymère. Une OLED ou une cellule photovoltaïque encapsulée avec un substrat polymère flexible, plutôt qu'un substrat en verre, a l'avantage d'être pliable, ultra-mince et
15 légère. Par ailleurs, dans le cas d'un système électrochrome ou d'une cellule photovoltaïque comportant une couche d'absorbeur à base de composé chalcopyrite, notamment comportant du cuivre, de l'indium et du sélénium, dite couche d'absorbeur CIS, éventuellement additionnée de gallium (couche d'absorbeur CIGS), d'aluminium ou de soufre, l'assemblage du dispositif
20 s'effectue classiquement par feuilletage à l'aide d'un intercalaire en matériau organique polymère. L'intercalaire de feuilletage, qui est positionné entre une électrode de l'élément fonctionnel et le substrat de protection correspondant, permet alors de garantir une bonne cohésion du dispositif.

Il a toutefois été constaté que, lorsqu'un dispositif électronique à couches
25 comprend un intercalaire de feuilletage organique polymère ou un substrat organique polymère positionné contre un élément fonctionnel sensible à l'air et/ou l'humidité, le dispositif présente un taux de dégradation important. En effet, la présence de l'intercalaire de feuilletage organique polymère, qui tend à stocker l'humidité, ou du substrat organique polymère, qui présente une
30 perméabilité importante, favorise la migration d'espèces polluantes telles que de la vapeur d'eau ou de l'oxygène vers l'élément fonctionnel sensible, et donc l'altération des propriétés de cet élément fonctionnel.

C'est à ces inconvénients qu'entend plus particulièrement remédier l'invention en proposant un élément en couches qui, lorsqu'il est intégré dans un dispositif électronique à couches, confère à ce dispositif une résistance améliorée, notamment à l'humidité, en assurant une protection efficace et sur un très long terme des éléments fonctionnels du dispositif dont au moins une partie est sensible à l'air et/ou l'humidité.

A cet effet, l'invention a pour objet un élément en couches pour l'encapsulation d'un élément sensible à l'air et/ou l'humidité, tel qu'une diode électroluminescente organique ou une cellule photovoltaïque, l'élément en couches comprenant une couche organique polymère et au moins un empilement barrière, caractérisé en ce que le ou chaque empilement barrière comporte au moins une séquence de couches consistant en une couche de rétention intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation, où :

- pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation, la différence d'énergie d'activation pour la perméation de la vapeur d'eau entre, d'une part, un substrat de référence revêtu de la couche à haute énergie d'activation et, d'autre part, ce même substrat de référence non revêtu, est supérieure ou égale à 5 kJ/mol, et

- le rapport de la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche de rétention sur un substrat de référence, sur la diffusivité de la vapeur d'eau dans ce même substrat de référence non revêtu, est strictement inférieur à 0,1.

A titre d'exemple non limitatif, le substrat de référence utilisé pour la comparaison des énergies d'activation et/ou des diffusivités est un film de polyéthylène téréphtalate (PET) ayant une épaisseur géométrique de 0,125 mm.

Selon des caractéristiques préférentielles de l'invention, prises isolément ou en combinaison :

- pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation, la différence d'énergie d'activation entre un substrat de référence revêtu de la couche à haute énergie d'activation et ce même substrat de référence non revêtu est supérieure ou égale à 10 kJ/mol, de préférence supérieure ou égale à 20 kJ/mol ;

- le rapport de la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche de rétention sur un substrat de référence, sur la diffusivité de la vapeur d'eau dans ce même substrat de référence non revêtu, est strictement inférieur à 0,01.

5 Au sens de l'invention, on entend par encapsulation d'un élément sensible, le fait de protéger au moins une partie de l'élément sensible de telle sorte que l'élément sensible n'est pas exposé aux conditions environnementales. En particulier, l'élément en couches peut venir recouvrir l'élément sensible, ou bien l'élément sensible peut être déposé sur l'élément en couches. Dans le cas de la protection des couches sensibles d'un élément
10 fonctionnel en couches minces, par exemple une OLED, l'empilement barrière peut être inclus dans l'élément fonctionnel, par exemple dans l'empilement constitutif de l'électrode de l'OLED. On note que, dans le cadre de l'invention, un élément en couches est un ensemble de couches agencées les unes contre les autres, sans préjuger d'un quelconque ordre de dépôt des couches
15 constitutives de l'élément les unes sur les autres.

Conformément aux objectifs de l'invention, la présence d'au moins un empilement barrière comprenant une structure en sandwich, dans laquelle une couche de rétention de vapeur d'eau est intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation pour la perméation de la vapeur d'eau, permet de limiter et
20 retarder la migration de vapeur d'eau depuis la couche polymère vers l'élément sensible. D'une part, les couches à haute énergie d'activation sont difficiles à pénétrer par la vapeur d'eau. D'autre part, la couche de rétention assure un stockage de la vapeur d'eau. L'agencement spécifique en sandwich de l'empilement barrière favorise fortement le piégeage de la vapeur d'eau dans la
25 couche de rétention. En effet, la vapeur d'eau qui parvient à traverser une première couche à haute énergie d'activation de l'empilement barrière passe dans la couche de rétention et, comme la deuxième couche à haute énergie d'activation de l'empilement barrière limite fortement les possibilités pour la vapeur d'eau de sortir de la couche de rétention, la vapeur d'eau est en grande
30 partie piégée dans la couche de rétention. La perméation de vapeur d'eau vers l'élément sensible est ainsi fortement réduite et retardée.

La perméation d'un gaz à travers un milieu solide est un processus activé thermiquement, qui peut être décrit par une loi d'Arrhenius :

$$P = P_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (1)$$

avec P la perméation,
 P_0 une constante de perméation propre au système,
 k la constante de Boltzmann,
 5 T la température,
 E_a l'énergie d'activation pour la perméation.

Il ressort de l'équation (1) qu'il est possible de déterminer l'énergie d'activation E_a en effectuant des mesures de la perméation P en fonction de la température T . On peut ainsi déterminer et comparer l'énergie d'activation d'un
 10 substrat nu et l'énergie d'activation d'un substrat revêtu d'une couche.

Par ailleurs, la perméation P est donnée par l'équation :

$$P = S \cdot D \quad (2)$$

avec
 S la solubilité, ou la solubilité effective dans le cas d'une
 15 couche sur un substrat,
 D la diffusivité, ou la diffusivité effective dans le cas d'une
 couche sur un substrat.

La solubilité décrit la propension du gaz à être dans le milieu solide, alors que la diffusivité décrit la cinétique de migration du gaz dans le milieu solide.
 20 Comme il ressort des équations (1) et (2) ci-dessus, l'énergie d'activation E_a intègre les deux effets de solubilité et de diffusivité. En pratique, dans le cas d'un film polymère seul ou d'une monocouche, l'effet de diffusivité est dominé par l'effet de solubilité. Toutefois, dans le cas d'un empilement multicouche, l'effet de diffusivité peut devenir important, voire prépondérant.

25 Selon l'invention, on fournit un empilement barrière ayant une haute énergie d'activation globale pour la perméation de la vapeur d'eau, et on augmente l'influence de la diffusivité grâce à la structure en sandwich dans laquelle la couche centrale est une couche de rétention à faible diffusivité de la vapeur d'eau. La diffusivité de la vapeur d'eau dans la couche de rétention peut
 30 avantageusement diminuer quand la concentration de la vapeur d'eau dans la couche de rétention augmente. Cet effet de rétention peut être dû à une affinité

particulière entre la vapeur d'eau et le matériau constitutif de la couche de rétention, par exemple une affinité chimique, une affinité polaire ou plus généralement électronique, notamment liée à des interactions de Van der Waals. Il est ainsi possible d'augmenter significativement le temps de diffusion de la vapeur d'eau dans l'empilement barrière.

Dans le cadre de l'invention, l'énergie d'activation E_a pour la perméation de la vapeur d'eau d'un substrat, nu ou revêtu d'une couche, est déterminée en effectuant des mesures du taux de transmission de la vapeur d'eau (Water Vapor Transfer Rate, ou WVTR) à travers le substrat, nu ou revêtu, pour différentes conditions de température et d'humidité. De manière connue, la perméation P est proportionnelle au WVTR. On utilise ensuite l'équation (1) pour déduire la valeur de l'énergie d'activation E_a , que l'on obtient à partir de la pente de la droite (ou la dérivée de la fonction) représentative de l'évolution de $\ln(\text{WVTR})$ en fonction de $\frac{1}{T}$. En pratique, les mesures de WVTR peuvent être effectuées en utilisant un système MOCON AQUATRAN. Lorsque les valeurs de WVTR sont en dessous de la limite de détection du système MOCON, elles peuvent être déterminées par un test classique au calcium.

Dans le cadre de l'invention, la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans une couche positionnée sur un substrat est déterminée en mesurant la quantité de vapeur d'eau qui diffuse dans la couche depuis le substrat à différents temps, pour une température donnée comprise dans la plage de fonctionnement du dispositif dans lequel l'élément en couches est destiné à être intégré. De même, la diffusivité de la vapeur d'eau dans un substrat est déterminée en mesurant la quantité de vapeur d'eau qui diffuse dans le substrat à différents temps, pour une température donnée comprise dans la plage de fonctionnement du dispositif. Ces mesures peuvent être effectuées, notamment, en utilisant un système MOCON AQUATRAN. Pour la comparaison entre deux diffusivités, les mesures pour la détermination des deux diffusivités doivent être effectuées dans les mêmes conditions de température et d'humidité.

D'autres caractéristiques avantageuses de l'invention sont décrites ci-dessous, qui peuvent être prises isolément ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles.

5 Selon une caractéristique avantageuse, pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation, le rapport de la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche de rétention sur un substrat de référence, sur la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche à haute énergie d'activation sur ce même substrat de référence, est strictement inférieur à 1, de préférence strictement inférieur à 0,1, encore de préférence strictement inférieur à 0,01. Un
10 stockage de la vapeur d'eau dans la couche de rétention est alors privilégié.

Selon une caractéristique avantageuse, pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation, l'énergie d'activation pour la perméation de la vapeur d'eau du substrat de référence revêtu de la couche à haute énergie d'activation est supérieure à l'énergie d'activation du substrat de référence
15 revêtu de la couche de rétention. Cela favorise le piégeage dans la couche de rétention de la vapeur d'eau qui parvient à traverser une première couche à haute énergie d'activation de l'empilement barrière, la deuxième couche à haute énergie d'activation de l'empilement barrière limitant fortement les possibilités pour la vapeur d'eau de sortir de la couche de rétention.

20 Selon une caractéristique avantageuse, l'épaisseur géométrique de la couche de rétention est supérieure ou égale à l'épaisseur géométrique de chacune des deux couches à haute énergie d'activation. En particulier, pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation, le rapport de l'épaisseur géométrique de la couche de rétention sur l'épaisseur géométrique
25 de la couche à haute énergie d'activation est avantageusement supérieur ou égal à 1,2. Dans le cas où l'empilement barrière est optimisé pour constituer un filtre interférentiel, une valeur du rapport de l'épaisseur géométrique de la couche de rétention sur l'épaisseur géométrique de la couche à haute énergie d'activation inférieure à 1,2 peut toutefois être imposée d'un point de vue
30 optique.

Selon une caractéristique, chaque couche du ou de chaque empilement barrière a une épaisseur géométrique comprise entre 5 nm et 200 nm, de

préférence comprise entre 5 nm et 100 nm, encore de préférence comprise entre 5 nm et 70 nm.

Chaque couche du ou de chaque empilement barrière est inorganique et peut être, en particulier, une couche de métal, d'oxyde, de nitrure ou d'oxynitrure. Lorsqu'il s'agit d'une couche d'oxyde, de nitrure ou d'oxynitrure, celui-ci peut être dopé. A titre d'exemple, des couches de ZnO, Si₃N₄ ou SiO₂ peuvent être dopées à l'aluminium, notamment afin d'améliorer leur conductivité électrique. Les couches du ou de chaque empilement barrière peuvent être déposées par des procédés classiques de dépôt de couches minces, tels que, à titre d'exemples non limitatifs, la pulvérisation cathodique magnétron ; le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en particulier assisté par plasma (PECVD) ; l'Atomic Layer Deposition (ALD) ; ou une combinaison de ces procédés, le procédé de dépôt choisi pouvant être différent d'une couche à une autre couche de l'empilement barrière.

Selon une caractéristique avantageuse, l'élément en couches comprend une couche interfaciale positionnée entre la couche polymère et l'empilement barrière. Cette couche interfaciale est une couche organique, par exemple de type résine acrylique ou époxy, ou hybride organique-inorganique, notamment dans laquelle la partie inorganique, qui peut par exemple être de la silice SiO_x, représente entre 0% et 50% en volume de la couche. Cette couche interfaciale joue notamment le rôle d'une couche de lissage ou de planarisation.

Selon une caractéristique avantageuse, les couches constitutives du ou de chaque empilement barrière ont des indices de réfraction alternativement plus faibles et plus forts. Pour des épaisseurs géométriques adaptées de ses couches constitutives, l'empilement barrière peut alors constituer un filtre interférentiel et jouer le rôle d'un revêtement antireflet. Ceci est particulièrement avantageux lorsque l'élément en couches sert à l'encapsulation avant d'un élément fonctionnel collecteur ou émetteur de rayonnement, tel qu'une OLED ou une cellule photovoltaïque. En effet, on assure alors que le flux lumineux qui est extrait de l'élément fonctionnel ou qui parvient à l'élément fonctionnel est important, ce qui, dans le cas d'une OLED ou une cellule photovoltaïque, permet d'obtenir un rendement de conversion d'énergie élevé. Les valeurs

adaptées des épaisseurs géométriques des couches de l'empilement barrière peuvent être sélectionnées, notamment, au moyen d'un logiciel d'optimisation.

5 Selon une caractéristique avantageuse, la couche polymère et le ou chaque empilement barrière sont transparents. Dans le cadre de l'invention, une couche ou un empilement de couches est considéré comme transparent lorsqu'il est transparent au moins dans les domaines de longueurs d'onde utiles pour l'application visée. A titre d'exemple, dans le cas d'un dispositif photovoltaïque comprenant des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin, chaque couche transparente est avantageusement transparente 10 dans le domaine de longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 1200 nm, qui sont les longueurs d'onde utiles pour ce type de cellule. En particulier, le ou chaque empilement barrière peut être un empilement de couches minces dont l'épaisseur géométrique est adaptée pour maximiser la transmission d'un rayonnement à travers l'élément en couches, vers ou depuis l'élément sensible, 15 par un effet antireflet. Au sens de l'invention, on entend par couche mince une couche d'épaisseur inférieure à 1 micromètre.

Selon une caractéristique, le ou chaque empilement barrière comporte au moins une première et une deuxième séquences de couches consistant chacune en une couche de rétention intercalée entre deux couches à haute 20 énergie d'activation, l'une des couches à haute énergie d'activation appartenant à la fois à la première séquence de couches et à la deuxième séquence de couches. Cette configuration correspond au cas où l'empilement barrière comprend deux structures en sandwich imbriquées l'une dans l'autre, avec une couche à haute énergie d'activation qui est commune aux deux structures en sandwich. 25

Selon une caractéristique, l'élément en couches comprend, à partir de la couche polymère, au moins deux empilements barrière séparés par une couche intermédiaire organique ou hybride organique-inorganique. Cette couche intermédiaire, qui peut par exemple être une couche de polyacrylate, joue un 30 double rôle. D'une part, elle permet d'améliorer le comportement mécanique de l'empilement global en découplant mécaniquement les deux empilements barrière inorganiques, ce qui empêche la propagation de fissures. D'autre part, elle permet de limiter la croissance de défauts correspondants d'un empilement

barrière inorganique à l'autre, et ainsi d'augmenter la longueur effective des chemins de perméation de la vapeur d'eau dans l'empilement global.

Dans le cadre de l'invention, l'élément en couches peut comprendre au moins un empilement barrière du côté de la face de la couche polymère qui est destinée à être dirigée vers l'élément sensible et/ou au moins un empilement barrière du côté de la face de la couche polymère qui est destinée à être dirigée à l'opposé de l'élément sensible.

La couche polymère de l'élément en couches peut être un substrat, notamment une couche à base de polyéthylène téréphtalate (PET), de polyéthylène naphtalate (PEN), de polycarbonate, de polyuréthane, de polyméthacrylate de méthyle, de polyamide, de polyimide, de polymère fluoré tel que l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), l'éthylène de chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), les copolymères éthylène-propylène fluorés (FEP).

En variante, la couche polymère de l'élément en couches peut être un intercalaire de feuillette assurant une liaison avec un substrat rigide ou flexible. Cet intercalaire de feuillette polymère peut être, notamment, une couche à base de polybutyral de vinyle (PVB), d'éthylène vinylacétate (EVA), de polyéthylène (PE), de polychlorure de vinyle (PVC), d'uréthane thermoplastique, de ionomère, d'adhésif à base de polyoléfine, de silicone thermoplastique.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un élément en couches tel que décrit ci-dessus pour l'encapsulation d'un élément sensible à l'air et/ou l'humidité, tel qu'une diode électroluminescente organique ou une cellule photovoltaïque.

L'invention a également pour objet un dispositif comprenant un élément sensible à l'air et/ou l'humidité et un élément en couches tel que décrit ci-dessus en tant qu'élément d'encapsulation avant et/ou arrière de l'élément sensible.

A titre d'exemples non limitatifs, l'élément sensible est tout ou partie d'une cellule photovoltaïque, d'une diode électroluminescente organique, d'un

système électrochrome, d'un système d'affichage à encre électronique, d'un système électroluminescent inorganique.

Enfin, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un élément en couches tel que décrit ci-dessus, dans lequel on dépose au moins une partie
5 des couches du ou de chaque empilement barrière par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ou par dépôt chimique en phase vapeur, notamment assisté par plasma, ou par Atomic Layer Deposition, ou par une combinaison de ces techniques.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans la
10 description qui va suivre de plusieurs modes de réalisation d'un élément en couches selon l'invention, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une coupe transversale schématique d'un dispositif
15 OLED comprenant un élément en couches conforme à un premier mode de réalisation de l'invention ;

- la figure 2 est une coupe analogue à la figure 1 pour un module solaire photovoltaïque comprenant l'élément en couches de la figure 1 ;

- la figure 3 est une vue à plus grande échelle de l'élément en couches
des figures 1 et 2 ;

20 - la figure 4 est une vue analogue à la figure 3 pour un élément en couches conforme à un deuxième mode de réalisation de l'invention ;

- la figure 5 est une vue analogue à la figure 3 pour un élément en couches conforme à un troisième mode de réalisation de l'invention ;

25 - la figure 6 est une coupe analogue à la figure 1 pour un module solaire photovoltaïque comprenant un élément en couches conforme à un quatrième mode de réalisation de l'invention ;

- la figure 7 est une coupe analogue à la figure 6 pour un dispositif électrochrome comprenant l'élément en couches de la figure 6 ;

30 - la figure 8 est une vue à plus grande échelle de l'empilement barrière des dispositifs des figures 1, 2, 6, 7 pour une première variante de structure de l'empilement barrière ;

- la figure 9 est une vue analogue à la figure 8 pour une deuxième variante de structure de l'empilement barrière ; et

- la figure 10 est une vue analogue à la figure 8 pour une troisième variante de structure de l'empilement barrière.

Dans un souci de visibilité, les épaisseurs relatives des couches n'ont pas été respectées sur les figures 1 à 10.

5 Le dispositif OLED 10 représenté sur la figure 1 comprend un substrat avant 1 à fonction verrière et une OLED 12 formée par la juxtaposition d'une électrode avant 5, d'un empilement 6 de couches organiques électroluminescentes et d'une électrode arrière 7. L'OLED 12 est l'élément fonctionnel du dispositif 10. Le substrat avant 1 est agencé du côté d'extraction
10 du rayonnement hors du dispositif 10 et est constitué en un polymère transparent, notamment, à titre d'exemple, en polyéthylène téréphtalate (PET) ou en polyéthylène naphthalate (PEN) ayant une épaisseur géométrique de quelques centaines de micromètres.

L'électrode avant 5 comporte un revêtement électro-conducteur transparent, tel qu'à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), ou un
15 empilement à l'argent. L'empilement de couches organiques 6 comprend une couche centrale électroluminescente intercalée entre une couche de transport d'électrons et une couche de transport de trous, elles-mêmes intercalées entre une couche d'injection d'électrons et une couche d'injection de trous.
20 L'électrode arrière 7 est constituée en un matériau électriquement conducteur, en particulier en un matériau métallique du type argent ou aluminium ou, notamment lorsque le dispositif OLED 10 est à émission à la fois par l'avant et par l'arrière, en un TCO. Les couches organiques 6 et les électrodes 5 et 7 sont des couches sensibles, dont les propriétés sont susceptibles d'être dégradées
25 sous l'effet d'une exposition à l'air ou à l'humidité. En particulier, en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène, les propriétés de luminescence des couches organiques 6 et les propriétés de conductivité des électrodes 5 et 7 peuvent être dégradées.

En vue de protéger ces couches sensibles vis-à-vis des conditions
30 environnementales extérieures, le dispositif 10 comprend un empilement barrière 2, qui est intercalé entre le substrat avant 1 et l'électrode avant 5. L'ensemble du substrat 1 et de l'empilement barrière 2 superposés, où l'empilement barrière 2 est agencé contre la face 1A du substrat 1 destinée à

être dirigée vers l'intérieur du dispositif OLED, forme un élément en couches 11 qui est montré à plus grande échelle sur la figure 3. En pratique, les couches de l'empilement barrière 2 sont déposées successivement sur une face 1A du substrat polymère 1, notamment par pulvérisation cathodique magnétron. Le dépôt de l'électrode avant 5, des couches organiques 6 et de l'électrode arrière 7 est réalisé ultérieurement.

Dans ce mode de réalisation, l'empilement barrière 2 consiste en un empilement de trois couches minces transparentes 21, 22, 23, comprenant une couche de rétention 22 intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation 21 et 23. Conformément à l'invention, l'empilement barrière 2 permet de protéger les couches sensibles 5, 6, 7 en limitant et retardant la migration d'espèces polluantes vers ces couches, notamment la migration de vapeur d'eau. De préférence, l'empilement barrière 2 est également optimisé pour garantir une bonne extraction de rayonnement à partir de l'OLED 12, par un effet antireflet à l'interface entre le substrat 1 et l'électrode avant 5. Une perte du rayonnement émis par l'OLED 12 peut se produire à cette interface par réflexion, du fait de la différence d'indices de réfraction entre les matériaux constitutifs du substrat 1 et de l'électrode avant 5. Or, en prévoyant des indices de réfraction alternativement plus faibles et plus forts des couches minces 21, 22, 23, et pour des épaisseurs géométriques adaptées de ces couches, l'empilement barrière 2 peut constituer un filtre interférentiel et assurer une fonction antireflet à l'interface entre le substrat 1 et l'électrode avant 5. Ces valeurs adaptées des épaisseurs géométriques des couches de l'empilement barrière 2 peuvent notamment être sélectionnées au moyen d'un logiciel d'optimisation.

La figure 2 illustre le cas où l'élément en couches 11 de la figure 1 équipe un module solaire photovoltaïque 20 à couches minces. Le substrat polymère 1 de l'élément en couches 11 forme le substrat avant du module 20, agencé du côté d'incidence du rayonnement solaire sur le module, et l'empilement barrière 2 est dirigé vers l'intérieur du module. De manière connue, le module 20 comprend également un substrat arrière 18 à fonction support, qui est constitué en tout matériau approprié, transparent ou non.

Le substrat arrière 18 porte, sur sa face dirigée vers l'intérieur du module 20, c'est-à-dire du côté d'incidence du rayonnement solaire sur le module, une couche 17 électriquement conductrice qui forme une électrode arrière de la cellule photovoltaïque 13 du module 20. A titre d'exemple, la couche 17 est une
5 couche métallique, notamment en argent ou en aluminium. La couche 17 formant électrode arrière est surmontée par une couche d'absorbeur 16 est à base de silicium amorphe, propre à assurer la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. La couche d'absorbeur 16 est elle-même surmontée par une couche 15 électriquement conductrice et sensible à l'humidité, par exemple
10 à base d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), qui forme une électrode avant de la cellule 13. La cellule photovoltaïque 13 du module 20 est ainsi formée par l'empilement des couches 15, 16 et 17.

Comme pour le dispositif OLED 10, l'élément en couches 11 intégré dans le module 20 assure à la fois une protection efficace des couches
15 sensibles sous-jacentes 15, 16 et 17, grâce à l'empilement barrière 2 qui limite et retarde la migration d'espèces polluantes vers ces couches, et une transmission de rayonnement optimale depuis l'extérieur du module 20 vers la couche d'absorbeur 16.

Dans le deuxième mode de réalisation d'élément en couches représenté
20 sur la figure 4, les éléments analogues à ceux du premier mode de réalisation portent des références identiques augmentées de 100. L'élément en couches 111 conforme à ce deuxième mode de réalisation est destiné à équiper un dispositif comprenant un élément sensible à l'air et/ou l'humidité, par exemple un module photovoltaïque ou un dispositif OLED. L'élément en couches
25 111 comprend un substrat 101 constitué en un polymère transparent, notamment, à titre d'exemple, en polyéthylène téréphtalate (PET) ou en polyéthylène naphthalate (PEN) ayant une épaisseur géométrique de quelques centaines de micromètres, et un empilement barrière 102 sur la face 101B du substrat destinée à être dirigée à l'opposé de l'élément sensible. Ainsi, l'élément en
30 couches 111 se distingue de l'élément en couches 11 du premier mode de réalisation en ce que l'empilement barrière est agencé sur la face du substrat destinée à être dirigée à l'opposé de l'élément sensible, et non sur la face du substrat destinée à être dirigée du côté de l'élément sensible.

De manière analogue au premier mode de réalisation, l'empilement barrière 102 consiste en un empilement de trois couches minces transparentes 121, 122, 123, comprenant une couche de rétention 122 intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation 121 et 123. Conformément à l'invention, l'empilement barrière 102 permet de limiter et retarder la migration d'espèces polluantes, notamment la vapeur d'eau. De manière avantageuse, l'empilement barrière 102 est également conçu avec des épaisseurs géométriques et des indices de réfraction des couches 121, 122, 123 adaptés de sorte que l'empilement barrière 102 assure une fonction antireflet à l'interface entre le substrat polymère 101 et l'air. La présence de l'empilement barrière 102 à cette interface est d'autant plus efficace pour maximiser la transmission de rayonnement à travers l'élément en couches que, du fait d'une forte différence d'indices de réfraction entre le matériau polymère constitutif du substrat 101 et l'air, la réflexion à cette interface est importante.

Dans le troisième mode de réalisation d'élément en couches représenté sur la figure 5, les éléments analogues à ceux du premier mode de réalisation portent des références identiques augmentées de 200. L'élément en couches 211 conforme à ce troisième mode de réalisation est destiné à équiper un dispositif comprenant un élément sensible à l'air et/ou l'humidité, par exemple un module photovoltaïque ou un dispositif OLED. L'élément en couches 211 comprend un substrat 201 constitué en un polymère transparent, notamment, à titre d'exemple, en polyéthylène téréphtalate (PET) ou en polyéthylène naphthalate (PEN) ayant une épaisseur géométrique de quelques centaines de micromètres, et se distingue des éléments en couches 11 et 111 des modes de réalisation précédents en ce qu'il comprend deux empilements barrière tricouches 202 et 202', déposés respectivement sur la face 201A du substrat 201 destinée à être dirigée du côté de l'élément sensible et sur la face 201B du substrat 201 destinée à être dirigée à l'opposé de l'élément sensible.

Chacun des deux empilements barrière 202 et 202' est un empilement de trois couches minces transparentes 221, 222, 223 ou 221', 222', 223', comprenant à chaque fois une couche de rétention 222, 222' intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation 221, 221' et 223, 223'. L'élément en couches 211 à deux empilements barrière assure une protection efficace de

couches sensibles sous-jacentes contre des espèces polluantes, notamment la vapeur d'eau, et une minimisation de la réflexion de rayonnement, à la fois à l'interface entre l'élément en couches et l'air et à l'interface entre l'élément en couches et la couche sous-jacente d'un dispositif dans lequel l'élément en couches est intégré.

Dans le quatrième mode de réalisation d'élément en couches illustré sur les figures 6 et 7, les éléments analogues à ceux du premier mode de réalisation portent des références identiques augmentées de 300.

Le module solaire photovoltaïque 320 montré sur la figure 6 diffère du module 20 de la figure 2 en ce que sa couche d'absorbeur 316 est à base de composé chalcopyrite, notamment CIS ou CIGS. De manière connue, un module photovoltaïque à couches minces dont l'absorbeur est à base de silicium ou de tellure de cadmium est fabriqué en mode superstrat, c'est-à-dire par dépôt successif des couches constitutives du dispositif à partir du substrat avant, alors qu'un module photovoltaïque à couches minces dont l'absorbeur est à base de composé chalcopyrite est fabriqué en mode substrat, c'est-à-dire par dépôt successif des couches constitutives de la cellule sur le substrat arrière. L'assemblage du module à absorbeur chalcopyrite s'effectue alors classiquement par feuilletage, à l'aide d'un intercalaire polymère positionné entre l'électrode avant et le substrat avant du module.

Sur la figure 6, le module solaire photovoltaïque 320 comprend un substrat avant 301 constitué indifféremment en verre ou en polymère transparent. Le module 320 comprend également un substrat arrière 318 qui porte, sur sa face dirigée vers l'intérieur du module 320, une couche 317 électriquement conductrice formant une électrode arrière de la cellule photovoltaïque 313 du module. A titre d'exemple, la couche 317 est à base de molybdène.

La couche 317 formant électrode arrière est surmontée par la couche d'absorbeur 316 à composé chalcopyrite, notamment CIS ou CIGS. La couche d'absorbeur 316 est elle-même surmontée par une couche de sulfure de cadmium CdS, non représentée, qui est éventuellement associée à une couche de ZnO intrinsèque non dopé également non représentée, puis par une couche 315 électriquement conductrice et sensible à l'humidité, par exemple à base

d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), qui forme une électrode avant de la cellule 313. La cellule photovoltaïque 313 du module 320 est ainsi formée par l'empilement des couches 315, 316 et 317.

5 Un intercalaire de feuillette polymère 304 en EVA, prévu pour assurer le maintien des couches fonctionnelles du module 320 entre les substrats avant 301 et arrière 318, est positionné au-dessus de l'électrode 315, contre le substrat avant 101. En variante, l'intercalaire de feuillette 304 peut être constitué en PVB, ou en tout autre matériau de propriétés adaptées. Afin de protéger la couche 315 en AZO, qui est une couche sensible à l'humidité, par rapport à l'humidité éventuellement stockée dans l'intercalaire de feuillette 10 304, le module 320 comprend un empilement barrière 302 intercalé entre les couches 304 et 315.

La couche d'intercalaire de feuillette 304 et l'empilement barrière 302 superposés forment un élément en couches 311, où l'empilement barrière 302 15 est positionné contre la face 304A de la couche 304 destinée à être dirigée vers l'intérieur du module. Comme dans le premier mode de réalisation, l'empilement barrière 302 consiste en un empilement de trois couches minces transparentes 321, 322, 323, comprenant une couche de rétention 322 intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation 321 et 323, où l'épaisseur géométrique de 20 chaque couche mince de l'empilement 302 est optimisée d'un point de vue optique pour obtenir un effet antireflet à l'interface entre la couche d'intercalaire de feuillette 304 en EVA et la couche 315 en AZO formant électrode avant. On note que la diminution de la réflexion susceptible d'être obtenue dans cet exemple grâce à l'empilement barrière 302 est particulièrement importante, du fait de la forte différence d'indice de réfraction entre l'intercalaire de feuillette 25 et l'AZO.

La figure 7 illustre le cas où l'élément en couches 311 de la figure 6 équipe un dispositif électrochrome 330. Sur la figure 7, les éléments analogues à ceux de la figure 6 portent des références identiques. Le dispositif 230 30 comprend deux substrats 301' et 318' constitués en tout matériau transparent approprié. Un système électrochrome 314 est disposé entre les substrats 301' et 318'. Le système électrochrome 314 peut être de tout type approprié. Il peut s'agir notamment d'un système électrochrome dit mixte, dans lequel deux

couches électrochromes minérales sont séparées par un électrolyte organique, ou d'un système électrochrome tout solide, dans lequel les couches électrochromes et l'électrolyte sont des couches minérales.

Quel que soit son type, le système électrochrome 314 comprend successivement, à partir du substrat 318', une électrode transparente 317', qui
5 peut notamment être constituée en un TCO, un empilement 316' de couches actives électrochromes, et une deuxième électrode transparente 315', qui peut également être constituée en un TCO. L'intercalaire de feuillette polymère 304 de l'élément en couches 311 est positionné au-dessus de l'électrode 315',
10 contre le substrat 301', et l'empilement barrière 302 de l'élément en couches 311 est intercalé entre les couches 304 et 315' afin de protéger la couche 315'.

A titre d'exemple non limitatif, dans les quatre modes de réalisation décrits précédemment, chaque empilement barrière comprend la succession de couches suivantes déposées par pulvérisation cathodique magnétron sur le
15 substrat polymère : Si_3N_4 / ZnO / Si_3N_4 .

Comme il ressort des modes de réalisation précédents, un élément en couches conforme à l'invention, qui comprend un empilement barrière avec au moins une structure en sandwich permettant la rétention de vapeur d'eau, permet de conférer à un dispositif dans lequel il est mis en place une résistance
20 améliorée vis-à-vis de dégradations induites par une exposition à l'air ou à l'humidité. Cette résistance améliorée est obtenue sans pénaliser la transmission de rayonnement depuis ou vers des couches actives du dispositif car l'empilement barrière peut être optimisé de manière optique.

Les figures 8 à 10 montrent trois variantes possibles pour la structure de
25 l'empilement barrière.

Dans la variante de la figure 8, l'empilement barrière 402 comporte deux structures en sandwich imbriquées l'une dans l'autre, avec une couche 423 à haute énergie d'activation qui est commune aux deux structures en sandwich. Plus précisément, l'empilement barrière 402 consiste en un empilement de cinq
30 couches 421 à 425, comprenant deux couches de rétention 422 et 424 et trois couches à haute énergie d'activation 421, 423, 425, où chaque couche de rétention, respectivement 422 et 424, est intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation, respectivement 421, 423 et 423, 425.

Dans la variante de la figure 9, l'empilement barrière 502 comporte deux structures en sandwich superposées. Plus précisément, l'empilement barrière 502 consiste en un empilement de six couches 521 à 526, comprenant deux couches de rétention 522 et 525 et quatre couches à haute énergie d'activation 521, 523, 524, 526, où chaque couche de rétention, respectivement 522 et 525, est intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation, respectivement 521, 523 et 524, 526.

Dans la variante de la figure 10, deux empilements barrière 602 et 602' sont superposés en étant séparés par une couche organique intermédiaire 603, par exemple une couche de polyacrylate. Dans cet exemple, chacun des deux empilements barrière 602 ou 602' consiste en un empilement de trois couches, comprenant à chaque fois une couche inorganique de rétention 622 ou 622' intercalée entre deux couches inorganiques à haute énergie d'activation, 621, 623 ou 621', 623'. La couche organique intermédiaire 603 permet d'améliorer le comportement mécanique de l'empilement global et d'augmenter la longueur effective des chemins de perméation de la vapeur d'eau dans l'empilement global.

EXEMPLES

20

Des exemples d'empilements barrière déposés sur un substrat flexible en polyéthylène téréphtalate (PET) présentant une épaisseur géométrique de 0,125 mm, sont donnés dans le Tableau 1 ci-dessous.

25 Les propriétés des empilements données dans le Tableau 1 sont les suivantes :

- T_L : la transmission lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur ;

- R_L : la réflexion lumineuse dans le visible en %, mesurée selon l'illuminant D65 à 2° Observateur ;

30 - A : l'absorption lumineuse dans le visible en %, telle que :

$$T_L + R_L + A = 1 ;$$

- WVTR (Water Vapor Transfer Rate) : le taux de transmission de la vapeur d'eau en g/m²-jour, mesuré avec le système MOCON AQUATRAN à 37,8°C et

100% d'humidité avec un cycle de 8 heures [NB : le seuil de détection du système MOCON est de $5 \cdot 10^{-4}$ g/m²-jour].

Exemple	n°1	n°2	PET nu
PET	0,125 mm	0,125 mm	0,125 mm
Empilement barrière	Si ₃ N ₄ 50 nm ZnO 50 nm Si ₃ N ₄ 50 nm	SnZnO 50 nm Si ₃ N ₄ 50 nm SnZnO 50 nm	
Propriétés de l'empilement			
T _L (%)	85	85,5	87,5
R _L (%)	14,5	13,5	12,5
A (%)	0,5	1	0
WVTR (g/m ² -jour)	<10 ⁻³	<10 ⁻²	>1

5

Tableau 1

Dans l'exemple n°1 conforme à l'invention, l'empilement barrière comprend une couche centrale de ZnO d'épaisseur géométrique 50 nm intercalée entre deux couches de Si₃N₄ d'épaisseur géométrique 50 nm.

10 L'énergie d'activation pour la perméation de la vapeur d'eau du substrat de référence en PET d'épaisseur géométrique 0,125 mm à l'état nu, d'une part, et du substrat de référence en PET d'épaisseur géométrique 0,125 mm revêtu d'une couche de Si₃N₄ d'épaisseur géométrique 50 nm, déposée sur le substrat dans les mêmes conditions que pour l'exemple n°1, d'autre part, ont été
15 déterminées, comme expliqué plus haut, en effectuant des mesures de WVTR pour différentes conditions de température et d'humidité, à l'aide du système MOCON. Il a été constaté que la différence entre l'énergie d'activation du substrat de référence en PET revêtu de la couche de Si₃N₄ et l'énergie d'activation du substrat de référence en PET nu est supérieure à 5 kJ/mol.

20 Par ailleurs, des mesures de la quantité de vapeur d'eau qui diffuse dans une couche de Si₃N₄ d'épaisseur géométrique 50 nm déposée sur le substrat de référence en PET d'épaisseur géométrique 0,125 mm dans les mêmes conditions de dépôt que pour l'exemple n°1 ont été effectuées à différents temps, à l'aide du système MOCON à 37,8°C et 100% d'humidité. De même,

des mesures de la quantité de vapeur d'eau qui diffuse dans une couche de ZnO d'épaisseur géométrique 50 nm déposée sur le substrat de référence en PET d'épaisseur géométrique 0,125 mm dans les mêmes conditions de dépôt que pour l'exemple n°1 ont été effectuées à différents temps, à l'aide du système MOCON à 37,8°C et 100% d'humidité. Il a été constaté que la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche centrale de ZnO sur le substrat de référence en PET est strictement inférieure, à la fois, à la diffusivité de la vapeur d'eau dans le substrat de référence en PET nu et à la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche de Si₃N₄ sur le substrat de référence en PET.

Dans l'exemple comparatif n°2, l'empilement barrière comprend une couche centrale de Si₃N₄ d'épaisseur géométrique 50 nm intercalée entre deux couches de SnZnO d'épaisseur géométrique 50 nm.

La différence entre l'énergie d'activation du substrat de référence en PET revêtu d'une couche de SnZnO d'épaisseur géométrique 50 nm, déposée sur le substrat dans les mêmes conditions que pour l'exemple n°2, et l'énergie d'activation du substrat de référence en PET nu, a été évaluée comme décrit ci-dessus pour l'exemple n°1. Il a été constaté que cette différence d'énergie d'activation est strictement inférieure à 5 kJ/mol.

Pour les deux exemples n°1 et 2, on obtient une bonne transmission lumineuse, supérieure à 80%, et une faible absorption. Dans chaque cas, un réglage plus fin des propriétés optiques de l'empilement barrière peut être réalisé en intégrant les propriétés des couches qui seront agencées contre l'empilement barrière dans le dispositif final, par exemple, dans le cas d'un dispositif OLED, les épaisseurs et types de couches organiques utilisées.

De plus, on peut voir que l'empilement barrière de l'exemple n°1 selon l'invention permet d'atteindre un WVTR amélioré d'une décade par rapport à l'empilement barrière de l'exemple comparatif n°2.

Pour chacun des exemples du Tableau 1, les conditions de dépôt des couches, qui ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron, sont les suivantes :

Couche	Cible employée	Pression de dépôt	Gaz
ZnO	Zn:Al à 98:2 % wt	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / O ₂
SnZnO	SnZn:Sb à 34:65:1 % wt	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / O ₂
Si ₃ N ₄	Si:Al à 92:8 % wt	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar	Ar / N ₂

Tableau 2

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés.

5 En particulier, dans les exemples décrits ci-dessus, le ou chaque empilement barrière est transparent. En variante, au moins un empilement barrière d'un élément en couches conforme à l'invention peut ne pas être transparent, notamment lorsque l'élément en couches est utilisé pour l'encapsulation arrière d'une cellule photovoltaïque ou d'une OLED à émission
10 uniquement par l'avant, ou pour l'encapsulation avant et/ou arrière d'un élément qui est susceptible d'être dégradé sous l'effet des conditions environnementales mais pour lequel aucune condition de transparence n'est requise.

Par ailleurs, le ou chaque empilement barrière de l'élément en couches peut comporter un nombre quelconque, supérieur ou égal à trois, de couches
15 superposées. Les compositions chimiques et les épaisseurs de ces couches pouvant être différentes de celles décrites précédemment. Chaque couche de l'empilement barrière peut être une couche mince de métal, ou une couche mince d'oxyde, de nitrure ou d'oxynitrure ayant en particulier une composition chimique du type MO_x, MN_y ou MO_xN_y, éventuellement hydrogénée, carbonée
20 ou dopée, où M est un métal, par exemple choisi parmi Si, Al, Sn, Zn, Zr, Ti, Hf, Bi, Ta ou leurs mélanges. Pour une composition chimique donnée des couches de l'empilement barrière, les épaisseurs géométriques respectives de ces couches sont avantageusement sélectionnées, par exemple au moyen d'un logiciel d'optimisation, de manière à maximiser la transmission de rayonnement
25 à travers l'élément en couches.

De plus, lorsque les couches de l'élément en couches sont déposées sur la couche polymère, une couche interfaciale organique, par exemple de type résine acrylique ou époxy, ou hybride organique-inorganique peut être mise en

place au préalable sur la couche polymère, afin d'assurer notamment une fonction de lissage ou de planarisation.

Enfin, un élément en couches selon l'invention peut être utilisé dans tout type de dispositif comprenant un élément sensible à l'air et/ou l'humidité, sans se limiter aux dispositifs OLED, photovoltaïques et électrochromes décrits et représentés. En particulier, l'invention peut être appliquée pour l'encapsulation de cellules photovoltaïques à couches minces, que la couche d'absorbeur soit une couche mince à base de silicium, amorphe ou microcristallin, à base de tellure de cadmium, ou à base de composé chalcopyrite, notamment CIS ou CIGS. Elle peut également s'appliquer pour l'encapsulation de cellules photovoltaïques organiques, dont la couche d'absorbeur organique est particulièrement sensible aux conditions environnementales, ou encore de cellules photovoltaïques constituées à partir de « wafers » ou galettes de silicium polycristallin ou monocristallin formant une jonction p/n. L'invention peut également être appliquée aux modules à cellules Grätzel à pigment photosensible, également appelées Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC), pour lesquelles une exposition à l'humidité peut entraîner, outre une détérioration des électrodes, un dysfonctionnement de l'électrolyte en induisant des réactions électrochimiques parasites. D'autres exemples de dispositifs électroniques à couches auxquels l'invention est applicable sont les dispositifs d'affichage électronique dont la partie active comprend des pigments chargés électriquement et propres à se déplacer en fonction de la tension appliquée entre les électrodes ; les dispositifs électroluminescents inorganiques dont la partie active comprend un milieu actif intercalé entre des diélectriques, où le milieu actif est composé d'un réseau cristallin qui joue le rôle d'une matrice hôte, notamment à base de sulfures ou d'oxydes, et d'un dopant qui donne naissance à la luminescence, par exemple ZnS : Mn ou SrS : Cu, Ag.

Un procédé de fabrication d'un élément en couches conforme à l'invention, comportant une couche polymère et au moins un empilement barrière multicouche, comprend le dépôt des couches minces de l'empilement barrière. Une technique possible pour le dépôt des couches est la pulvérisation cathodique magnétron.

Dans ce procédé, un plasma est créé sous un vide poussé au voisinage d'une cible comprenant les éléments chimiques à déposer. Les espèces actives du plasma, en bombardant la cible, arrachent lesdits éléments chimiques, qui se déposent sur le substrat en formant la couche mince désirée. Ce procédé est dit « réactif » lorsque la couche est constituée d'un matériau résultant d'une réaction chimique entre les éléments arrachés de la cible et le gaz contenu dans le plasma. L'avantage majeur de ce procédé réside dans la possibilité de déposer sur une même ligne un empilement très complexe de couches en faisant défiler le substrat successivement sous différentes cibles.

La pulvérisation cathodique permet d'obtenir une variation de certaines caractéristiques physico-chimiques de l'empilement barrière, notamment de la densité, la stœchiométrie, la composition chimique, en modifiant des paramètres tels que la pression dans l'enceinte du dépôt, la puissance, la nature ou la quantité de gaz réactif.

Des techniques de dépôt autres que la pulvérisation cathodique magnétron sont également intéressantes pour déposer les couches de l'empilement barrière, en particulier le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), notamment assisté par plasma (PECVD), l'Atomic Layer Deposition (ALD), ou des techniques d'évaporation.

On note que les couches de l'empilement barrière ne sont pas forcément déposées sur la couche polymère. Ainsi, à titre d'exemple, pour les dispositifs des figures 1 et 2 qui sont fabriqués en mode superstrat, les couches minces de l'empilement barrière sont déposées successivement sur le substrat polymère 1, alors que pour les dispositifs des figures 6 et 7 qui sont fabriqués en mode substrat, les couches minces de l'empilement barrière sont déposées successivement sur l'électrode 315, l'intercalaire de feuilletage polymère étant rapporté sur l'empilement barrière dans une étape ultérieure.

REVENDEICATIONS

5 1. Elément en couches (11 ; 111 ; 211 ; 311) pour l'encapsulation d'un élément (12 ; 13 ; 313 ; 314) sensible à l'air et/ou l'humidité, tel qu'une diode électroluminescente organique ou une cellule photovoltaïque, l'élément en couches comprenant une couche organique polymère (1 ; 101 ; 201 ; 304) et au moins un empilement barrière (2 ; 102 ; 202, 202' ; 302 ; 402 ; 502 ; 602, 602'), caractérisé en ce que l'empilement barrière comporte au moins une séquence
10 de couches consistant en une couche de rétention intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation, où :

- pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation, la différence d'énergie d'activation pour la perméation de la vapeur d'eau entre, d'une part, un substrat de référence revêtu de la couche à haute énergie
15 d'activation et, d'autre part, ce même substrat de référence nu, est supérieure ou égale à 5 kJ/mol, et

- le rapport de la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche de rétention sur un substrat de référence, sur la diffusivité de la vapeur d'eau dans ce même substrat de référence nu, est strictement inférieur à 0,1.

20 2. Elément en couches selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation, le rapport de la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche de rétention sur un substrat de référence, sur la diffusivité effective de la vapeur d'eau dans la couche à haute énergie d'activation sur ce même substrat de référence, est
25 strictement inférieur à 1.

3. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour chacune des deux couches à haute énergie d'activation, l'énergie d'activation pour la perméation de la vapeur d'eau du substrat de référence revêtu de la couche à haute énergie d'activation est
30 supérieure à l'énergie d'activation du substrat de référence revêtu de la couche de rétention.

4. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur géométrique de la couche de

rétenion est supérieure ou égale à l'épaisseur géométrique de chacune des deux couches à haute énergie d'activation.

5 5. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque couche de l'empilement barrière a une épaisseur géométrique comprise entre 5 nm et 200 nm, de préférence comprise entre 5 nm et 100 nm.

6. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque couche de l'empilement barrière est une couche de métal, d'oxyde, de nitrure ou d'oxynitrure.

10 7. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une couche interfaciale organique ou hybride organique-inorganique positionnée entre la couche polymère et l'empilement barrière.

15 8. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les couches constitutives de l'empilement barrière ont des indices de réfraction alternativement plus faibles et plus forts.

9. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche polymère et le ou chaque empilement barrière sont transparents.

20 10. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement barrière comporte au moins une première (421-423) et une deuxième (423-425) séquences de couches consistant chacune en une couche de rétenion (422 ; 424) intercalée entre deux couches à haute énergie d'activation (421, 423 ; 423, 425), l'une des
25 couches à haute énergie d'activation (423) appartenant à la fois à la première séquence de couches et à la deuxième séquence de couches.

30 11. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend, à partir de la couche polymère, au moins deux empilements barrière (602, 602') séparés par une couche intermédiaire organique ou hybride organique-inorganique (603).

12. Elément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un empilement barrière du côté de la face (1A ; 201A ; 304A) de la couche polymère qui est destinée à

être dirigée vers l'élément sensible et/ou au moins un empilement barrière du côté de la face (101B ; 201B) de la couche polymère qui est destinée à être dirigée à l'opposé de l'élément sensible.

5 13. Élément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche polymère (1 ; 101 ; 201) est un substrat polymère.

14. Élément en couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la couche polymère (304) est un intercalaire de feuillette polymère.

10 15. Dispositif comprenant un élément sensible à l'air et/ou l'humidité, caractérisé en ce qu'il comprend un élément en couches selon l'une quelconque des revendications précédentes en tant qu'élément d'encapsulation avant et/ou arrière de l'élément sensible.

15 16. Dispositif selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'élément sensible est tout ou partie d'une diode électroluminescente organique (12), d'une cellule photovoltaïque (13 ; 313), d'un système électrochrome (314), d'un système d'affichage à encre électronique, d'un système électroluminescent inorganique.

20 17. Procédé de fabrication d'un élément en couches selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'on dépose au moins une partie des couches de l'empilement barrière par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, ou par dépôt chimique en phase vapeur, notamment assisté par plasma, ou par Atomic Layer Deposition, ou par une combinaison de ces techniques.

25

1/4

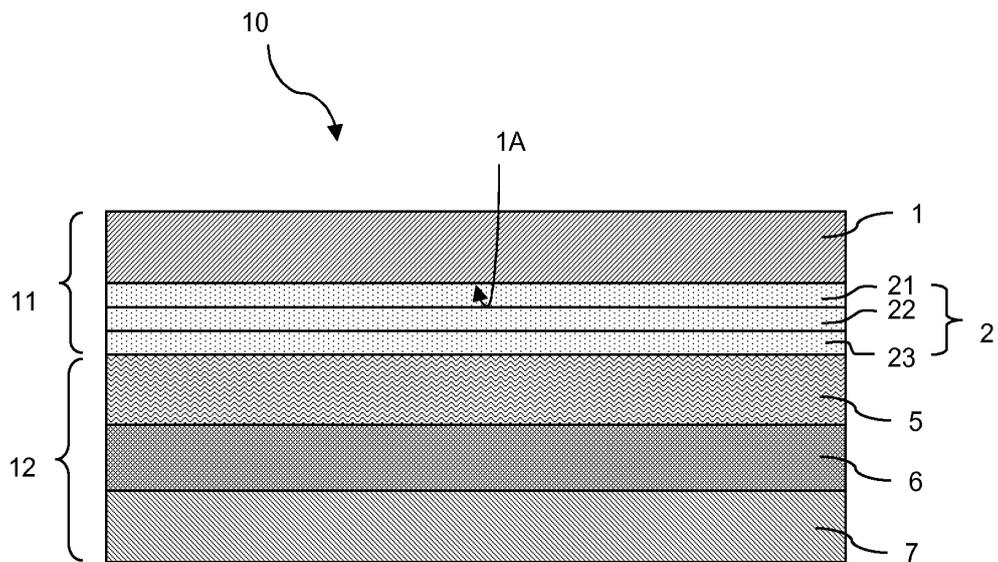


Fig. 1

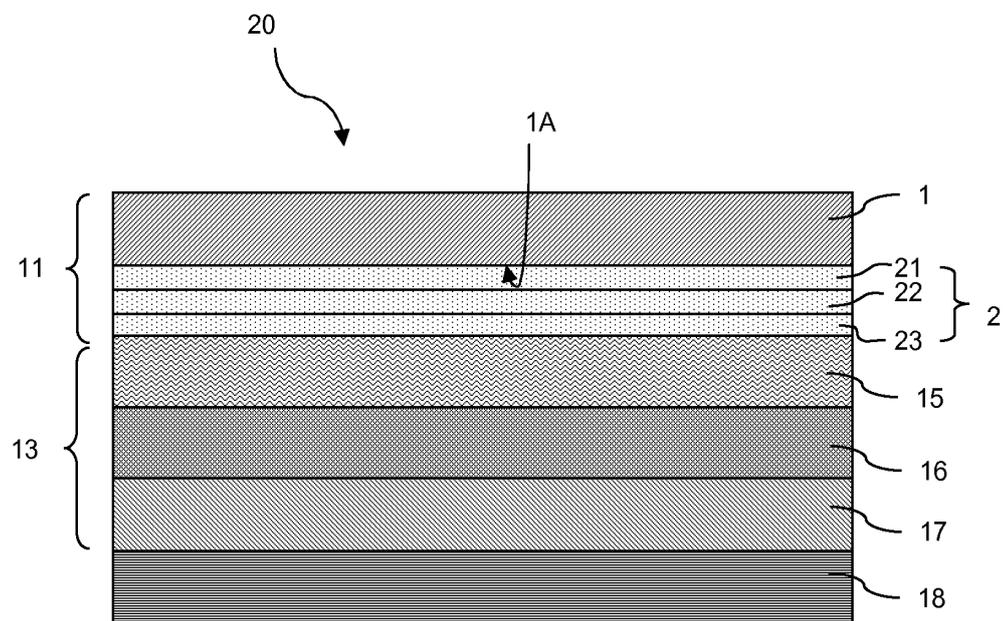


Fig. 2

2/4

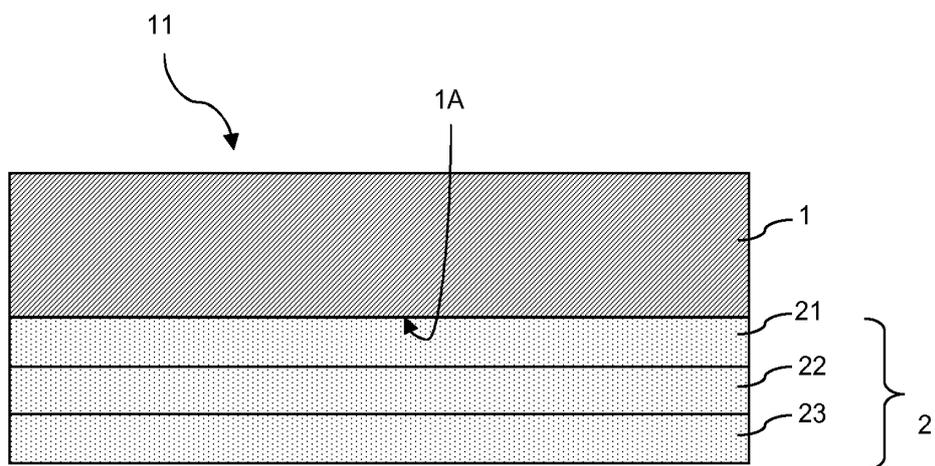


Fig. 3

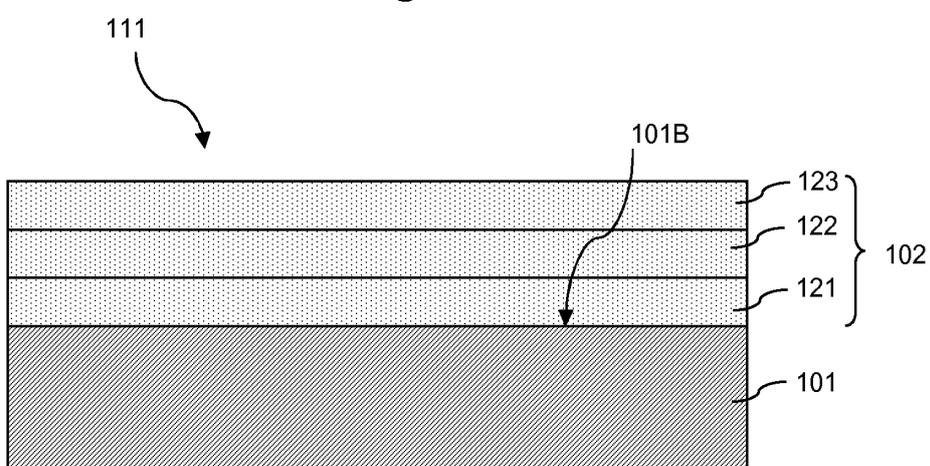


Fig. 4

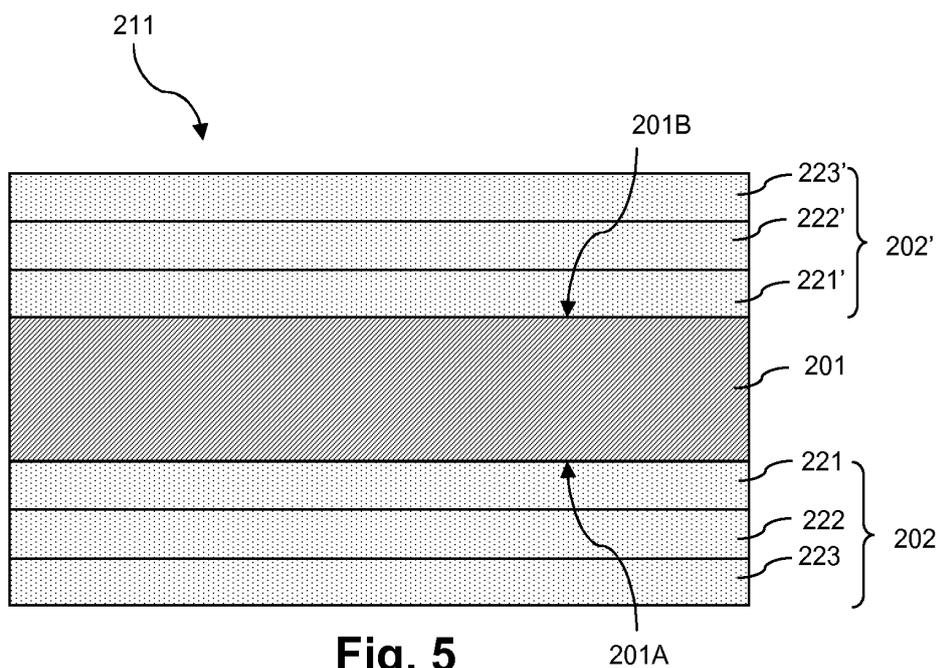


Fig. 5

3/4

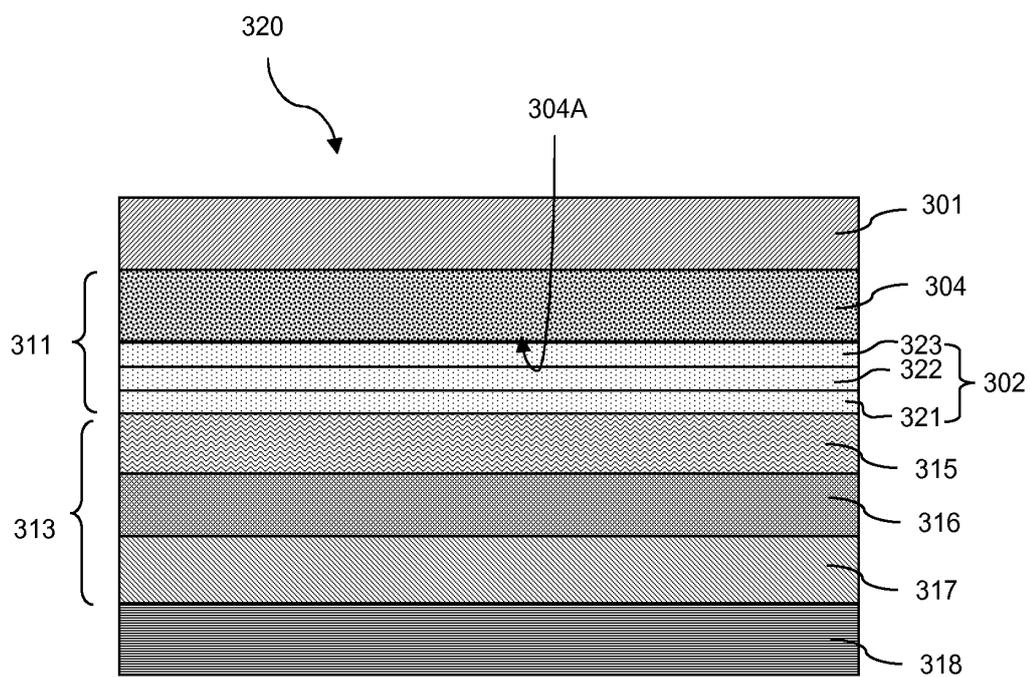


Fig. 6

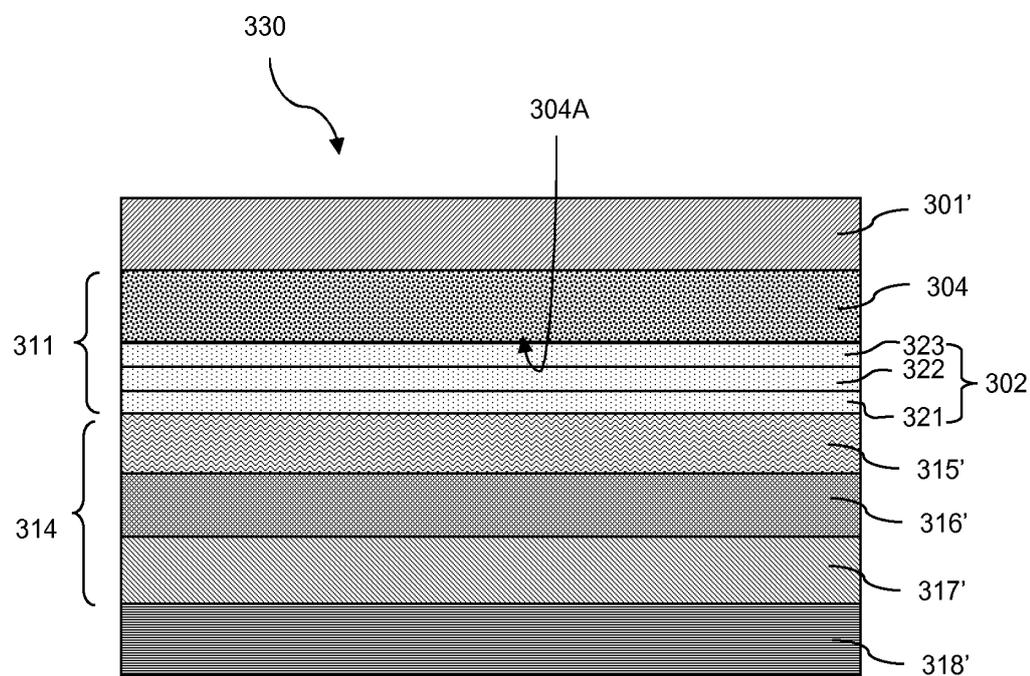
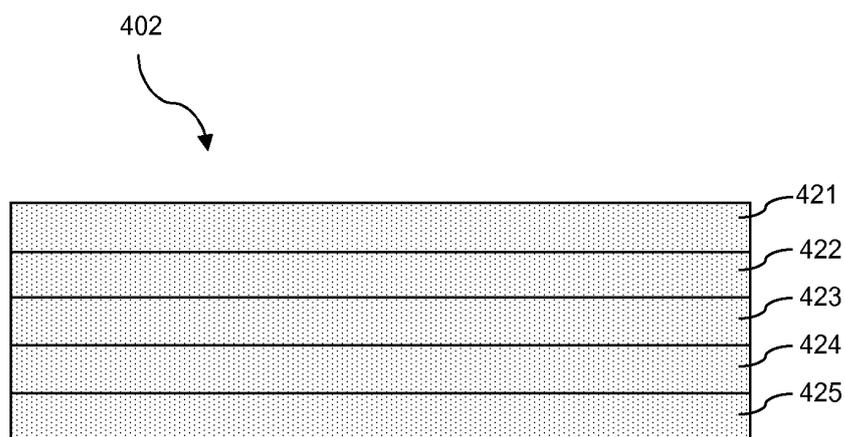
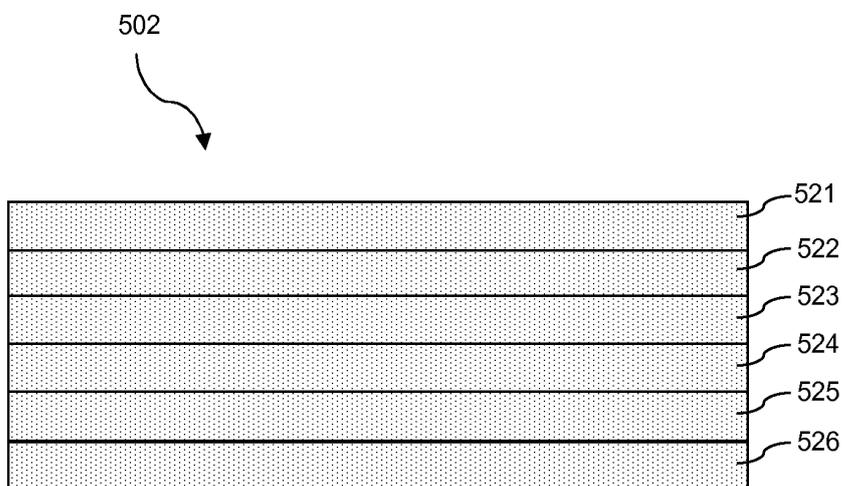
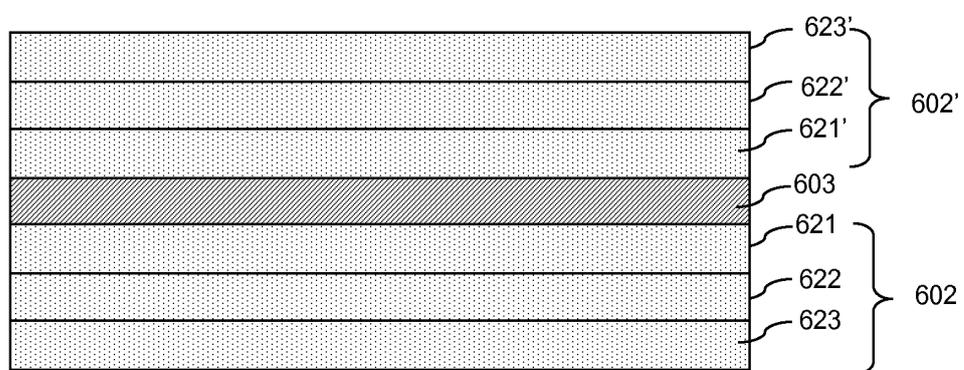


Fig. 7

4/4

**Fig. 8****Fig. 9****Fig. 10**



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 749063
FR 1153114

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	JIN-SEONG PARK ET AL: "Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review", SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 26, no. 3, 1 mars 2011 (2011-03-01), page 034001, XP55006840, ISSN: 0268-1242, DOI: 10.1088/0268-1242/26/3/034001	1-5,9, 12,13, 15-17	H01L23/02 G02B1/11 H01L51/52 H01L31/042 G02F1/153
Y	* page 3 - page 6; figures 4,5,9 *	6-8,10, 11,14	
A	----- ZHENGXIA CHEN ET AL: "Molecular dynamics simulation of water diffusion inside an amorphous polyacrylate latex film", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS, vol. 45, no. 8, 15 avril 2007 (2007-04-15) , pages 884-891, XP55010766, ISSN: 0887-6266, DOI: 10.1002/polb.21125 * page 889; tableau 1 *	1	
A	----- E. H. H. JAMIESON ET AL: "Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer film", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 18, no. 1, 1 janvier 1983 (1983-01-01), pages 64-80, XP55010762, ISSN: 0022-2461, DOI: 10.1007/BF00543811 * page 73, colonne droite, ligne 1-8, alinéa 2 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01L C03C G02B
X	----- EP 1 329 307 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD [JP]; CARDINAL IG CO [US] NIPPON SHEET GLASS) 23 juillet 2003 (2003-07-23) * alinéas [0013], [0018], [0028]; figure 1 *	1-17	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 octobre 2011		Bernabé Prieto, A	
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 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 749063
FR 1153114

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		
A	WO 2010/108894 A1 (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH [DE]; BECKER DIRK [DE]; DOBBERTIN THOMA) 30 septembre 2010 (2010-09-30) * page 11 - page 16; figures 2,5,6 *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	DE 10 2008 031405 A1 (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH [DE]) 7 janvier 2010 (2010-01-07) * alinéa [0032]; figures 4-5 *	6	
Y	FR 2 949 776 A1 (SAINT GOBAIN PERFORMANCE PLAST [US]) 11 mars 2011 (2011-03-11) * page 14 - page 19; figures 1,5,6 *	7,8,10, 11,14	
A	FR 2 858 975 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 25 février 2005 (2005-02-25) * le document en entier *	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 octobre 2011		Bernabé Prieto, A	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1153114 FA 749063**

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 **31-10-2011**

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
EP 1329307	A1	23-07-2003	AU 9231601 A	08-04-2002
			CA 2424746 A1	28-03-2003
			CN 1476379 A	18-02-2004
			DE 10196704 T1	28-08-2003
			GB 2386127 A	10-09-2003
			HK 1057351 A1	04-03-2005
			WO 0226488 A1	04-04-2002
			JP 4052941 B2	27-02-2008
			US 2003186064 A1	02-10-2003

WO 2010108894	A1	30-09-2010	DE 102009024411 A1	30-09-2010

DE 102008031405	A1	07-01-2010	AUCUN	

FR 2949776	A1	11-03-2011	WO 2011029787 A1	17-03-2011

FR 2858975	A1	25-02-2005	BR PI0413655 A	24-10-2006
			CN 1871181 A	29-11-2006
			EP 1663895 A1	07-06-2006
			WO 2005019126 A1	03-03-2005
			JP 2007507404 A	29-03-2007
			KR 20060064638 A	13-06-2006
			MX PA06001956 A	17-05-2006
			US 2007104965 A1	10-05-2007
