(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0024883
(43) 공개일자 2014년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) *H01L 31/0216* (2014.01)
(21) 출원번호 10-2013-7029349
(22) 출원일자(국제) 2012년04월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년11월05일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2012/050756
(87) 국제공개번호 WO 2012/143648
국제공개일자 2012년10월26일
(30) 우선권주장
1153109 2011년04월08일 프랑스(FR)

(71) 출원인
쌩-고벵 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브브와 , 아비뉘 달자스 18
(72) 발명자
투마제 클레르
프랑스 에프-75002 파리 뤼 드 클레리 25
피통 마르탱
스위스 체하-1483 베싱/에프알 라 르쉐르 45
레이데 샤를
프랑스 에프-75019 파리 뤼 마냉 18
(74) 대리인
백만기, 양영준, 전경석

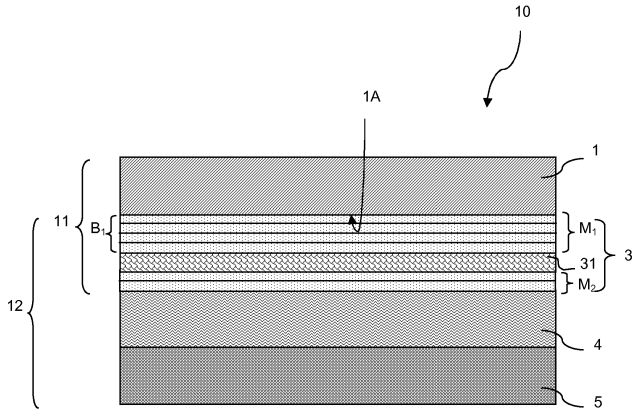
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **다층 전자 장치**

(57) 요 약

본 발명은 유기 중합체 층 (1), 및 n개의 금속 박막 (31) 및 (*n*+1)개의 방현성 코팅 ($(M_i)_{1\leq i\leq n+1}$)(여기서, $n\geq 1$)의 교대를 포함하는 투명한 박막 스택으로 이루어지고 상기 중합체 층에 맞대어 위치한 전극 (3)을 포함하며, 여기서 각각의 금속 박막이 2개의 방현성 코팅 (M) 사이에 배치된 장치에 관한 것이다. 전극 (3)을 구성하는 스택의 단부에 위치한 2개의 방현성 코팅 중 하나 이상은 기체- 및 수분-배리어 스택 (B_1)을 포함하고, 상기 배리어 스택 또는 각각의 배리어 스택의 층의 밀도는 더 낮은 밀도와 더 높은 밀도가 교대로 존재한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유기 중합체 층 (1; 102; 202; 302; 308), 및 *n*개의 얇은 금속 층 (31; 431; 531), 특히 은 기재 또는 은 함유 금속 합금 기재의 얇은 층과 (*n*+1)개의 반사방지 코팅 ($(M_i)_{1\leq i\leq n+1}$)(여기서, $n\geq 1$)을 교호하여 포함하는 얇은 층들의 투명 스택에 의해 구성되고 상기 중합체 층에 맞대어 위치하는 전극(3; 403; 503)을 포함하며(여기서, 각각의 얇은 금속 층 (31; 431; 531)은 2개의 반사방지 코팅 (M_i) 사이에 존재한다), 상기 전극 (3; 403; 503)은

- 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 n개의 얇은 금속 층 아래에 위치한 말단 반사방지 코팅 (M_1)에서 수분 및 기체에 대해 배리어이고, 더 낮은 밀도와 더 높은 밀도를 교대로 갖는 4개 이상의 층 (32-35; 532-535)을 포함하는 제1 배리어 스택 (B_1),

및/또는

- 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 *n*개의 얇은 금속 층 위에 위치한 말단 반사방지 코팅 (M_{n+1})에서 수분 및 기체에 대해 배리어이고, 더 낮은 밀도와 더 높은 밀도를 교대로 갖는 3개 이상의 층 (537-539)을 포함하는 제2 배리어 스택 (B_2)

을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 전자 장치 (10; 20; 120; 230; 330).

청구항 2

제1항에 있어서, 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 얇은 금속 층 (31; 431; 531) 아래에 위치한 각각의 반사방지 코팅($(M_i)_{1\leq i\leq n}$)이, 얇은 금속 층 아래에 있는 층으로서, 결정성 산화물, 특히 산화 아연 기재의 습윤 층 (35; 433; 535)을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 얇은 금속 층 (31; 431; 531) 위에 위치한 각각의 반사방지 코팅 ($(M_i)_{2\leq i\leq n+1}$)이, 얇은 금속 층 위에 있는 층으로서, 산화된 또는 비산화된 얇은 금속 오버블록커(overblocker) 층 (36; 436; 536)을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 전극 (3; 403; 503)의 하나 이상의 배리어 스택 (B_1, B_2)이 더 낮은 결정도와 더 높은 결정도를 교대로 갖는 3개 이상의 연속적인 층 (32-35; 437-439; 532-535; 537-539)을 포함하고, 더 낮은 결정도의 층의 결정도에 대한 더 높은 결정도의 층의 결정도의 비가 1.1 이상인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 3개 이상의 연속적인 층 (32-35; 437-439; 532-535; 537-539)이 비결정성 상태와 적어도 부분적으로 결정성인 상태로 교대로 존재하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 전극의 배리어 스택 (B_1, B_2) 또는 각각의 배리어 스택 (B_1, B_2)의 구성 층이 더 낮은 굴절률과 더 높은 굴절률을 교대로 갖는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 전극의 배리어 스택 (B_1, B_2) 또는 각각의 배리어 스택 (B_1, B_2)에 있어서, 배리어 스택의 각각의 얇은 층이 200 nm 미만, 바람직하게는 100 nm 미만의 기하학적 두께를 갖는 것을

특징으로 하는 장치.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 전극의 배리어 스택 (B_1, B_2) 또는 각각의 배리어 스택 (B_1, B_2)에 있어서, 배리어 스택의 각각의 얇은 층이 도핑되거나 도핑되지 않은 산화물, 질화물 또는 산질화물 층인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 층이 전극에 맞대어 위치한 유기 또는 하이브리드 유기-무기 계면 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 층 (1; 308)이 장치의 기판인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 층 (102; 202; 302)이 장치의 기판 (101; 201; 301)과 결합하기 위한 라미네이션 중간층인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 전극이 유기 발광 다이오드 (12)의 전극이고 중합체 층 (1)이 유기 발광 다이오드를 봉입하기 위한 구조의 전부 또는 일부인 유기 발광 다이오드 장치(10)인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 전극이 광 전지 (13; 113)의 전극이고 중합체 층 (1; 102)이 광 전지를 봉입하기 위한 구조의 전부 또는 일부인 광기전 장치 (20; 120)인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 전극이 전기변색 시스템 (214; 314)의 전극이고 중합체 층 (202; 302; 308)이 전기변색 시스템을 봉입하기 위한 구조의 전부 또는 일부인 전기변색 장치 (230; 330)인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 15

배리어 스택 (B_1, B_2) 또는 각각의 배리어 스택 (B_1, B_2)의 얇은 층의 적어도 일부가 스퍼터링, 특히 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층되는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 장치의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 배리어 스택 또는 각각의 배리어 스택의 층을 포함하여, 전극의 구성 스택의 얇은 층 모두가 스퍼터링, 특히 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

유기 중합체 층 (1; 102; 202; 302; 308), 및 n개의 얇은 금속 층 (31; 431; 531), 특히 은 기재 또는 은 함유 금속 합금 기재의 얇은 층과 (n+1)개의 반사방지 코팅 ($(M_i)_{1\leq i\leq n+1}$)(여기서, $n\geq 1$)을 교호하여 포함하는 얇은 층들의 투명 스택에 의해 구성되고 상기 중합체 층에 맞대어 위치하는 전극(3; 403; 503)을 포함하며(여기서, 각각의 얇은 금속 층 (31; 431; 531)은 2개의 반사방지 코팅 (M_i) 사이에 위치함), 상기 전극 (3; 403; 503)이

- 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 n개의 얇은 금속 층 아래에 위치한 말단 반사방지 코팅 (M_1)에서 수분 및 기체에 대해 배리어이고, 더 낮은 밀도와 더 높은 밀도를 교대로 갖는 4개 이상의 층 (32-35; 532-535)을 포함

하는 제1 배리어 스택(B_1),

및/또는

- 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 *n*개의 얇은 금속 층 위에 위치한 말단 반사방지 코팅 (M_{n+1})에서 수분 및 기체에 대해 배리어이고, 더 낮은 밀도와 더 높은 밀도를 교대로 갖는 3개 이상의 층 (537-539)을 포함하는 제2 배리어 스택 (B_2)

을 포함하는 다층 요소 (11)의, 다층 전자 장치 (10; 20; 120; 230; 330)에서의 용도.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다층 전자 장치, 및 이러한 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다층 전자 장치는 하나의 활성 부분 및 이러한 활성 부분의 양쪽 상의 2개의 전기 전도성 코팅으로 이루어진 기능성 부재를 포함한다. 다층 전자 장치의 예는 특히 그 기능성 부재가 유기 발광 다이오드(OLED)이고 그 활성 부분이 전기 에너지를 방사로 전환시키도록 고안된 OLED 장치; 그 기능성 부재가 광 전지이고 그 활성 부분이 복사선으로부터의 에너지를 전기 에너지로 전환시키도록 고안된 광기전 장치; 그 기능성 부재가 전기변색 시스템이고 그 활성 부분은 서로 상이한 광 투과 성질 및/또는 에너지 투과 성질을 갖는 제1 상태와 제2 상태 사이에서 가역적으로 전환되도록 고안된 전기변색 장치를 포함한다.

[0003] 공지된 바와 같이, 사용된 기술과 상관 없이, 다층 전자 장치의 기능성 부재는 환경적 조건의 영향, 특히 공기 또는 수분에 대한 노출의 영향 때문에 열화되기가 쉽다. 예를 들면, OLED 또는 유기 광 전지의 경우, 유기 물질은 환경적 조건에 특히 민감하다. 무기 흡수 층을 포함하는 전기변색 시스템 또는 박막 광 전지의 경우, TCO (transparent conductive oxide, 투명 전도성 산화물) 층 기재 또는 투명 금속 층 기재의 투명 전극이 또한 환경적 조건의 영향 때문에 열화되기 쉽다.

[0004] 다층 전자 장치의 기능성 부재가 공기 또는 수분에 대한 노출로 인해 열화되지 않도록 보호하기 위해, 기능성 부재가 전방 보호 기판으로 및 가능하게는 후방 보호 기판으로 봉입된 적층 구조로 장치를 제조하는 것이 공지되어 있다.

[0005] 장치의 응용에 따라, 전방 및 후방 기판은 유리 또는 유기 중합체 물질로 이루어질 수 있다. 유리 기판보다는 가요성 중합체 기판으로 봉입된 OLED 또는 광 전지는 유연하고 매우 얇고 가볍다는 장점을 갖는다. 또한, 황동광 화합물, 특히 구리, 인듐 및 셀레늄을 함유하는 것을 기재로 한 흡수 층(소위 CIS 흡수 층) [여기에 갈륨(CIGS 흡수 층), 알루미늄 또는 황이 선택적으로 첨가될 수 있다]을 포함하는 전기변색 시스템 또는 광 전지의 경우, 장치는 통상적으로 유기 중합체 물질로 이루어진 중간층을 사용하여 라미네이션에 의해 조립된다. 그러면 기능성 부재의 전극과 상응하는 보호 기판 사이에 위치한 라미네이션 중간층이 장치의 양호한 응집력을 보장할 수 있게 된다.

[0006] 그러나, 다층 전자 장치가 공기 및/또는 수분에 민감한 기능성 부재에 맞대어 존재하는 유기 중합체 라미네이션 중간층 또는 유기 중합체 기판을 포함할 때, 장치는 높은 열화율을 갖는다는 것이 밝혀졌다. 이는 수분을 저장하려는 경향이 있는 유기 중합체 라미네이션 중간층의 존재, 또는 높은 침투성을 갖는 유기 중합체 기판의 존재가 수증기 또는 산소와 같은 오염 종의 민감한 기능성 부재 내로의 이동을 촉진시키고, 따라서 이러한 기능성 부재의 성질을 손상시키기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 더욱 구체적으로, 공기 및 수분에 대한 그의 기능성 부재의 향상된 내성 덕분에 양호한 장기간 성능 수준을 갖는 다층 전자 장치, 및 단순하고 용이하게 산업화가능한 제조 방법을 제공함으로써 이러한 단점을 개선시키고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 이러한 목적을 위해, 본 발명의 한 가지 대상은 유기 중합체 층, 및 n개의 얇은 금속 층, 특히 은 기재 또는 은 함유 금속 합금 기재의 얇은 층과 (n+1)개의 반사방지 코팅(여기서, n≥1)을 교호하여 포함하는 얇은 층들의 투명 스택에 의해 구성되고 상기 중합체 층에 맞대어 위치하는 전극을 포함하며(여기서, 각각의 얇은 금속 층은 2개의 반사방지 코팅 사이에 존재한다), 상기 전극은

[0009] - 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 n개의 얇은 금속 층 아래에 위치한 말단 반사방지 코팅에서 수분 및 기체에 대해 배리어이고, 더 낮은 밀도와 더 높은 밀도를 교대로 갖는 4개 이상의 층을 포함하는 제1 배리어 스택,

[0010] 및/또는

[0011] - 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 n개의 얇은 금속 층 위에 위치한 말단 반사방지 코팅에서 수분 및 기체에 대해 배리어이고, 더 낮은 밀도와 더 높은 밀도를 교대로 갖는 3개 이상의 층을 포함하는 제2 배리어 스택

[0012] 을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 전자 장치이다.

[0013] 본 발명의 의미 안에서, 얇은 층은 1 마이크로미터 미만의 두께를 갖는 층을 의미하는 것으로 이해한다. 또한, 본 발명의 문맥 안에서, 하나의 층 또는 층들의 스택은 적어도 의도하는 응용에 유용한 파장 범위 내에서 투명할 때 투명한 것으로 간주된다. 예를 들면, 다결정성 규소 기재의 광 전지를 포함한 광기전 장치의 경우, 각각의 투명한 층 또는 층들의 스택은 이러한 유형의 전지에 유용한 파장인 400 nm 내지 1200 nm의 파장 범위 내에서 유리하게 투명하다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 장치에서, 전극은 요구되는 최소 임계값보다 큰 전기 전도성을 가져야 한다. 본 발명의 문맥 안에서, 장치의 전극은 유리하게는 10 ohms/제곱 미만, 바람직하게는 5 ohms/제곱 미만의 시트 저항을 갖는다. 전극의 이러한 전기 전도성은, 본 발명 덕분에 환경적 조건의 영향 하에 거의 또는 전혀 열화되지 않는 장치의 성질의 일부이다.

[0015] 본 발명의 목적에 따르면, 하나 이상의 다층 배리어 스택의 존재(그 연속적인 층들은 더 낮은 밀도와 더 높은 밀도를 교대로 갖는다)는 수증기 또는 산소와 같은 오염 종이 중합체 층으로부터 전자 장치의 민감성 층들을 향해 이동하는 것을 제한할 수 있게 한다. 특히, 이러한 다층 배리어 스택의 효율은 동일한 기하학적 총 두께에 대해, 단일 층 배리어 코팅으로 수득된 것보다 우수하다는 것이 관찰된다. 실제로, 다층 배리어 스택 내에 다수의 계면의 존재는, 더 낮은 밀도의 층과 더 높은 밀도의 층의 교대로부터 비롯된 것으로, 오염 종이 민감성 층에 도달하는데 요구되는 거리를 증가시킨다. 배리어 효과는 배리어 스택 내의 다수의 계면과 함께 증가한다.

[0016] 또한, 다층 배리어는 동일 두께의 단일-층 배리어보다 더 우수한 기계적 성질을 갖는 것으로 보인다. 연속적인 층의 존재는 응력이 완화되게 할 수 있고, 따라서 배리어 내의 결함의 형성이 제한된다. 이렇게 다층 배리어는 균열을 발생시키기가 덜 쉽고, 따라서 이러한 균열이 수증기 또는 산소와 같은 오염 종의 확산을 위한 우선적인 경로이기 때문에 보호 차원에서 바람직하다.

[0017] 또한, 본 발명 덕분에, 수분 및 기체에 대해 배리어로서 자체로 역할을 하는 것은 전자 장치의 전극이다. 따라서, 장치의 기능성 부재에 덧붙여 추가 배리어 층을 제공할 필요가 없다. 이로부터 많은 장점이 생긴다. 특히, 추가 배리어 층이 중합체 층과 전극 사이에 제공된 전자 장치와 비교하여:

[0018] - 각각의 배리어 스택이 전극의 반사방지 코팅 내에 직접 통합되는 한, 이러한 스택은 수분 및 기체에 대한 배리어 기능 및 전극의 금속 층의 반사방지 기능을 동시에 제공한다. 동일한 스택에 의해 이들 두 가지 기능을 취하면 층의 수를 제한할 수 있고, 따라서 추가 배리어 층이 제공되는 경우와 비교해서 재료를 절약하게 된다. 층 수의 감소는 또한 전극의 표면 조도를 제한하는 장점을 갖고, 따라서 특히 OLED 또는 유기 광 전지의 활성 층의 후속적인 적층에 부여된 낮은 조도의 요건을 만족시킬 수 있다. 예를 들면, OLED의 유기 층의 적층을 위해, 10 nm 미만의, 바람직하게는 2 nm 미만의 또는 심지어 1 nm 미만의 RMS 조도가 종종 필요하다.

[0019] - 층의 수의 감소 덕분에, 장치의 제조를 위해 제공되어야 할 층의 적층 수가 또한 감소된다. 따라서 장치를 제조하기 위한 방법은 단순해지고, 신속하며, 용이하게 산업화가능해진다. 유리하게는, 배리어 스택의 층이 전극의 다른 층들과 함께 동일한 적층 방법에 따라, 특히 마그네트론 스퍼터링에 의해 연속적으로 적층될 수 있다. 이러한 연속적 적층 방법은 배리어 층과 전극의 다른 층 사이에 계면의 공기 노출(이는 표면 조도에서의

증가를 유도하기 쉬울 것이다)을 피하게 할 수 있다.

[0020] - 공지된 바와 같이, 얇은 금속 층을 함유하는 전극은 얇은 층의 스택에 의해 구성되고, 그의 광학 성질은 간섭적으로 최적화된다. 더욱 구체적으로, 전극의 구성 스택에서, 얇은 금속 층 또는 층들은 전극에 전기 전도성을 제공하는 한편, 그를 둘러싸는 반사방지 코팅은 광학 외관상에 간섭적으로 역할을 하고 전극에 그의 투명성을 제공한다. 실제로, 얇은 금속 층들이 각각의 얇은 금속 층에 대해 약 10 nm의 작은 기하학적 두께에서도 원하는 전기 전도성을 수득할 수 있을지라도, 이들은 특히 가시 파장 범위에서 복사선의 경로와 상당히 반대이다. 따라서, 각각의 얇은 금속 층의 양쪽 측 상에 반사방지 코팅이 양호한 광 투과를 보장하기 위해 필요하다. 그러나, 추가의 배리어 층이 중합체 층과 전극 사이에 위치한다면(이는 일반적으로 각각의 배리어 층에 대해 약 십 또는 백 나노미터의 두께를 갖는다), 전극의 스택을 광학적으로 방해한다. 본 발명은 각각의 배리어 스택을 전극의 스택 내에 직접 통합시킴으로써, 이러한 문제점을 극복할 수 있고, 이는 광학적으로 최적화된 배리어 층을 포함한 전체적인 스택이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 다른 유리한 특징이 이하 설명되며, 이는 단독으로 또는 임의의 기술적 가능한 조합으로 채택될 수 있다.

[0022] 한 가지 유리한 특징에 따르면, 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 얇은 금속 층 아래 위치한 각각의 반사방지 코팅은, 얇은 금속 층 아래에 위치한 층으로서, 결정성 산화물, 특히 산화 아연, ZnO 기재의 습윤 층을 포함한다. 이러한 습윤 층은 얇은 금속 층의 습윤화 및 핵생성을 촉진시키도록 의도된다.

[0023] 또 다른 유리한 특징에 따르면, 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 얇은 금속 층 위에 위치한 각각의 반사방지 코팅은, 얇은 금속 층 위에 위치한 층으로서, 산화된 또는 비산화된 얇은 금속 오버블록커(overblocker) 층을 포함한다. 이러한 오버블록커 층은 예를 들면 얇은 금속 층이 산화 또는 질소화 분위기 하에 적층되면, 후속적인 층의 적층 동안 그리고 가능한 후속적인 열 처리 동안 얇은 금속 층을 보호하도록 의도된다.

[0024] 전극의 각각의 얇은 금속 층은 또한 얇은 금속 언더블록커(underblocker) 층 위에 이와 접촉하며 적층될 수 있다. 따라서 전극의 스택은 얇은 금속 층 또는 각각의 얇은 금속 층을 둘러싸는 오버블록커 층 및/또는 언더블록커 층을 포함할 수 있다. 이러한 블록커 층, 즉 언더블록커 및/또는 오버블록커 층은, 스택의 광 투과에 악영향을 미치지 않도록 매우 얇고 통상적으로 1 nm 미만의 두께를 갖는다. 블록커 층은 특히 산소를 포착할 수 있는 희생 층의 역할을 한다.

[0025] 블록커 층, 즉 언더블록커 및/또는 오버블록커 층은 특히 티타늄, 니켈, 크롬, 니오븀으로부터 선택된 금속을 기재로 하거나 이러한 다양한 금속의 합금을 기재로 한다. 니켈-티타늄 합금(특히 각각의 금속 약 50 중량%를 포함하는 것) 또는 니켈-크롬 합금(특히 니켈 80 중량% 및 크롬 20 중량%를 포함하는 것)을 언급할 수 있다. 오버블록커 층은 또한 몇 가지 중첩된 층, 예를 들어 중합체 층으로부터 멀리 갈수록 티타늄 이어서 니켈 합금(특히 니켈-크롬 합금) 또는 그의 역으로 구성될 수 있다. 언급한 다양한 금속 또는 합금은 또한 산화될 수 있고, 특히 예를 들면 티타늄 TiO_x($0 \le x \le 2$)의 경우 산소에 화학량론적 양으로 존재하거나, 예를 들면 티타늄 TiO_x($2 \le x \le 2.5$)의 경우 산소에 초화학량론적 양(superstoichiometric)으로 존재할 수 있다.

[0026] 한 가지 특징에 따르면, 중합체 층으로부터 반대 측 상에 위치하는 전극의 스택의 층은 4.5 eV 이상의, 바람직하게는 5 eV 이상의 일 함수 Ws를 갖는 일 함수 매칭(matching) 층으로서 칭하는 층일 수 있다. 이러한 일 함수 매칭 층은 특히 단일 또는 혼합 산화물을 기재로 하거나, 예를 들면 다음의 선택적으로 도핑된 또는 아화학량론적 양의 금속 산화물 중 1종 이상을 기재로 할 수 있다: 산화 주석, 산화 인듐, 산화 아연, 산화 알루미늄, 산화 크롬, 산화 티타늄, 산화 몰리브덴, 산화 지르코늄, 산화 안티몬, 산화 탄탈륨, 산화 규소, 산화 니오븀.

[0027] 한 가지 유리한 특징에 따르면, 전극은 중합체 층의 반대 측 상에 위치한 전극의 스택의 층 상에 10 nm 이하, 바람직하게는 5 nm 이하, 더욱 바람직하게는 2 nm 이하 또는 심지의 1 nm 이하의 RMS 조도를 갖는다. 이는 특히 OLED 장치의 경우 장치의 수명 및 신뢰도를 극적으로 감소시키는 충격 효과(spike effect)를 피하게 할 수 있다. RMS 조도란 평균제곱근 조도를 의미한다. 이는 조도의 평균제곱근 편차 값을 측정하는데 있는 값이다.

[0028] 한 가지 유리한 특징에 따르면, 전극의 하나 이상의 배리어 스택은 더 낮은 결정도와 더 높은 결정도를 교대로 갖는 3개 이상의 연속적인 얇은 층을 포함하고, 더 낮은 결정도의 층의 결정도에 대한 더 높은 결정도의 층의 결정도의 비는 1.1 이상이다. 여기서 고려된 결정도는 층 내의 물질의 총 체적에 대한 층에 존재하는 결정성

물질의 체적의 비로서 정의된 체적 결정도일 수 있다.

[0029] 실제로, 배리어 스택의 2개의 연속적인 층의 결정도는 2개의 층 각각에 대해 특히 브라그-브렌타노 구성(Bragg-Brentano configuration)의 X-선 회절분석 측정에 의해 측정하고 비교할 수 있다. 투과 전자 현미경(TEM) 측정이 또한 특히, 배리어 스택의 2개의 연속적인 층이 동일한 화학적 성질을 갖지만 결정도가 상이한 경우, 수행될 수 있다.

[0030] 바람직하게는, 위에서 언급한 3개 이상의 연속적인 층들은 비결정성 상태와 적어도 부분적으로 결정성인 상태가 교대로 존재한다. 달리 말하면, 더 낮은 결정도의 층 또는 각각의 층은 제로 결정도의 비결정성 상태로 존재한다. 본 발명의 의미 안에서, 층은 층 상에 브라그-브렌타노 구성의 X-선 회절분석 측정을 사용할 때 측정의 백그라운드 노이즈(background noise)의 표준 편차의 두 배 이상의 세기를 갖는 회절 피크가 검출되지 않는다면 비결정성 상태로 존재한다고 말한다. 정반대로, 층은 층 상에 브라그-브렌타노 구성의 X-선 회절분석 측정을 사용할 때 측정의 백그라운드 노이즈의 표준 편차의 두 배 이상의 세기를 갖는 하나 이상의 회절 피크가 검출되면 적어도 부분적으로 결정성 상태로 존재한다고 말한다.

[0031] 실질적으로 상이한 결정도를 갖는 층들의 교대는 한 층과 다음 층 사이에 수증기 또는 산소와 같은 오염 종의 침투 경로를 분리시킬 수 있다. 따라서 배리어 스택에서 침투 경로 및 결과적으로 침투 시간은 상당히 길어진다. 이러한 침투 경로 분리 효과를 위한 한 가지 특히 바람직한 구성은 비결정성 층과 결정성 층 사이의 교대이다.

[0032] 한 가지 유리한 특징에 따르면, 전극의 하나 이상의 배리어 스택은 2개의 높은-활성화-에너지 층 사이에 삽입된 보유 층으로 이루어진 하나 이상의 일련의 층을 포함하고, 여기서:

[0033] - 2개의 높은-활성화-에너지 층 각각에 대해, 한편으로는 높은-활성화-에너지 층으로 코팅된 참조 기판과 또 한편으로는 코팅되지 않은 동일한 참조 기판 사이의 수증기 침투를 위한 활성화 에너지에서의 차이가 5 kJ/mol 이상, 바람직하게는 20 kJ/mol 이상이고;

[0034] - 코팅되지 않은 동일한 참조 기판에서의 수증기 확산율에 대한 참조 기판 상의 보유 층에서의 효과적인 수증기 확산율의 비율이 엄격하게 0.1 미만이다.

[0035] 비제한적인 예로서, 활성화 에너지 및/또는 확산율을 비교하기 위해 사용된 참조 기판은 0.125 mm의 기하학적 두께를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 필름이다.

[0036] 이러한 샌드위치 구조(여기서, 수증기 보유 층이 수증기 침투를 위한 2개의 높은-활성화-에너지 층 사이에 삽입된다)를 포함하는 하나 이상의 배리어 스택의 존재는 수증기가 중합체 층으로부터 민감성 층으로 이동하는 것을 제한하고 지연시킬 수 있다. 첫째, 수증기가 높은-활성화-에너지 층 내에 침투하는 것이 어렵다. 둘째, 보유 층이 수증기를 저장한다. 배리어 스택의 특이적 샌드위치 배열은 보유 층 내에 수증기 트랩핑(trapping)을 상당히 촉진시킨다. 이는 배리어 스택의 제1 높은-활성화-에너지 층을 통과하게 되는 수증기가 보유 층 내로 지나고, 배리어 스택의 제2 높은-활성화-에너지 층이 상기 수증기가 보유 층을 떠날 가능성을 제한함에 따라, 수증기가 보유 층 내에 상당히 트랩핑되기 때문이다. 수증기의 민감성 층 내로의 침투는 따라서 상당히 감소되고 지연된다.

[0037] 고체 매질을 통한 기체의 침투는 하기 아레니우스 법칙(Arrhenius law)에 의해 설명될 수 있는 열적으로 활성화된 과정이다:

수학식 1

[0038] $$P = P_0 \cdot e^{(-E_a/kT)}$$

[0039] 상기 식에서,

[0040] P는 침투율이고;

[0041] P_0는 시스템에 특이적인 침투 상수이며;

[0042] k는 볼츠만(Boltzmann) 상수이고;

[0043] T는 온도이며;

[0044] E_a는 활성 침투 에너지이다.

[0045] 수학식 1에 따라, 온도 T에 따른 함수로서 침투율 P를 측정함으로써 활성화 에너지 E_a를 측정할 수 있다. 따라서 코팅되지 않은 기판의 활성화 에너지를 층으로 코팅된 기판의 활성화 에너지와 함께 측정하고 비교할 수 있다.

[0046] 또한, 침투율 P는 다음 수학식 2로 주어진다:

수학식 2

[0047] $$P=S \cdot D$$

[0048] 상기 식에서,

[0049] S는 용해도, 또는 기판상의 층의 경우 효과적 용해도이고,

[0050] D는 확산율, 또는 기판상의 층의 경우 효과적 확산율이다.

[0051] 용해도는 기체가 고체 매질 내에 존재하려는 경향을 설명하는 한편, 확산율은 기체의 고체 매질에서의 이동 반응속도를 설명한다. 상기 수학식 1 및 수학식 2에 따라 활성화 에너지 E_a는 용해도 및 확산율의 두 가지 효과를 통합한다. 실제로, 단일 중합체 필름 또는 단층의 경우, 확산 효과는 용해도 효과에 의해 지배된다. 그러나, 다층 스택의 경우, 확산 효과가 중요해질 수 있으며, 심지어 우세해질 수 있다.

[0052] 상기 특징에 따르면, 수증기 침투를 위한 높은 총 활성화 에너지를 갖는 배리어 스택이 제공되고, 확산의 영향은 샌드위치 구조(여기서 가운데 층은 낮은 수증기 확산율을 갖는 보유 층이다)에 의해 증가된다. 보유 층에서 수증기 확산율은 유리하게는 보유 층에서 수증기 농도가 증가할 때 감소한다. 이러한 보유 효과는 수증기와 보유 층의 구성 물질 사이에 특별한 친화력, 예를 들면 화학적 친화력, 특히 반 데르 발스 상호작용(Van der Waals interaction)과 관련된 극성 친화력 또는 더욱 일반적으로 전자 친화력에 기인할 수 있다. 따라서 배리어 스택에서 수증기 확산 시간이 상당히 증가할 수 있다.

[0053] 본 발명의 문맥 안에서, 기판(층으로 코팅이 되었거나 되지 않았거나)의 수증기 침투를 위한 활성화 에너지 E_a는 다양한 온도 및 습도 조건에 대해 기판(코팅이 되었거나 되지 않았거나)을 통한 수증기 전달률 또는 WVTR(water vapor transfer rate)을 측정함으로써 결정된다. 공지된 바와 같이, 침투율 P는 WVTR과 비례한다. 이어서 수학식 1을 사용하여, 1/T의 함수로서의 Ln(WVTR)의 변화에 해당되는 직선의 기울기(또는 함수의 도함수)로부터 수득된 활성화 에너지 E_a의 값을 추론한다. 실제로, WVTR 측정은 모콘 아쿠아트란(MOCON AQUATRAN) 시스템을 사용하여 수행할 수 있다. WVTR 값이 모콘 시스템의 검출 한계 이하일 때, 종래의 칼슘 테스트에 의해 측정할 수 있다.

[0054] 본 발명의 문맥 안에서, 기판 상에 위치한 층에서 수증기의 효과적 확산율은, 다층 요소가 도입되도록 의도된 장치의 작동 범위 내에 있는 소정의 온도에 대해, 다양한 시간에서 기판으로부터 층 내에 확산되는 수증기의 양을 측정함으로써 결정된다. 또한, 기판에서 수증기의 확산율은, 장치의 작동 범위 내에 있는 소정의 온도에 대해, 다양한 시간에서 기판 내에 확산되는 수증기의 양을 측정함으로써 결정된다. 이들 측정은 특히 모콘 아쿠아트란 시스템을 사용하여 수행될 수 있다. 2개의 확산율 사이의 비교를 위해, 2개의 확산율을 결정하기 위한 측정을 동일한 온도 및 습도 조건하에 수행하여야 한다.

[0055] 상기 특징을 만족하면서 2개의 높은-활성화-에너지 층 사이에 보유 층이 삽입된 시퀀스의 예는 50 nm의 기하학적 두께를 갖는 2개의 Si_3N_4 층 사이에 삽입된 50 nm의 기하학적 두께를 갖는 ZnO 층을 포함하는 시퀀스이다.

[0056] 한 가지 유리한 특징에 따르면, 전극의 각 배리어 스택의 구성 층은 더 낮은 굴절률 및 더 높은 굴절률을 교대로 갖는다. 그 구성 층의 적절한 기하학적 두께를 위해, 배리어 스택은 간섭 필터를 구성할 수 있다. 따라서 배리어 스택은 전극의 얇은 금속 층의 반사방지 효과에 참여한다. 실제로, 이는 광학적으로 최적화된 전체적인 전극의 스택이다. 전극의 층의 적절한 기하학적 두께 값은 특히 최적화 소프트웨어에 의해 선택될 수 있다.

[0057] 한 가지 특징에 따르면, 전극의 각각의 배리어 스택에 대해, 배리어 스택의 각각의 얇은 층은 200 nm 미만, 바람직하게는 100 nm 미만, 더욱 바람직하게는 5 nm 내지 70 nm의 기하학적 두께를 갖는다.

[0058] 전극의 배리어 스택의 각각의 얇은 층은 특히 선택적으로 도핑된 산화물, 질화물 또는 산질화물 층일 수 있다. 예를 들면, ZnO, Si_3N_4 또는 SiO_2 층은 특히 그들의 전기 전도성을 향상시키도록 알루미늄으로 도핑될 수 있다.

배리어 스택의 층은 통상적인 얇은-층 적층 방법, 비제한적인 예로서 마그네트론 스퍼터링; 화학적 증착(chemical vapor deposition, CVD), 특히 플라즈마 강화 화학적 증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD); 원자 층 적층(atomic layer deposition, ALD); 또는 이들 방법의 조합에 의해 적층될 수 있고, 선택된 적층 방법은 가능하게는 배리어 스택의 층마다 상이하다. 유리하게는, 배리어 스택의 층이 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층될 때, 하나의 동일 라인 상에서 전극의 스택의 전체가 적층될 수 있다.

[0059] 하나의 유리한 특징에 따르면, 중합체 층은 그의 측면 중 하나 상에 전극에 맞대어 위치한 계면 층을 포함한다. 이러한 계면 층은 예를 들면 아크릴 또는 에폭시 수지 유형의 유기 층, 또는 하이브리드 유기-무기 층(여기서, 예를 들면 실리카 SiO_x일 수 있는 무기 부분은 층의 0 내지 50 체적%를 차지한다)이다. 이러한 계면 층은 특히 평활화 또는 평탄화 층으로서 역할을 한다.

[0060] 전극이 맞대어 위치한 중합체 층은 장치의 기판일 수 있다. 장치의 가요성 중합체 기판은 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN), 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 플루오로폴리머, 예컨대 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 (ETFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 폴리클로로트리플루오로에틸렌 (PCTFE), 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 (ECTFE), 불소화 에틸렌-프로필렌 공중합체 (FEP)를 기재로 한 층일 수 있다.

[0061] 변형으로서, 전극이 맞대어 위치한 중합체 층은 장치의 강성 또는 가요성 기판에 결합하기 위한 라미네이션 중간층일 수 있다. 이러한 중합체 라미네이션 중간층은 특히 폴리비닐 부티랄 (PVB), 에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA), 폴리에틸렌 (PE), 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 열가소성 우레탄, 이오노머, 폴리올레핀-계 접착제 또는 열가소성 실리콘 기재의 층일 수 있다.

[0062] 본 발명의 한 가지 측면에 따르면, 전자 장치는, 전극이 유기 발광 다이오드의 전극이고 중합체 층이 유기 발광 다이오드를 봉입하기 위한 구조의 전부 또는 일부인 유기 발광 다이오드 (OLED) 장치이다.

[0063] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 전자 장치는, 전극이 광 전지의 전극이고 중합체 층이 광 전지를 봉입하기 위한 구조의 전부 또는 일부인 광기전 장치가다.

[0064] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 전자 장치는, 전극이 전기변색 시스템의 전극이고 중합체 층이 전기변색 시스템을 봉입하기 위한 구조의 전부 또는 일부인 전기변색 장치이다.

[0065] 본 발명의 또 다른 대상은, 배리어 스택 또는 각각의 배리어 스택의 얇은 층의 적어도 어느 정도가 스퍼터링, 특히 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층되는, 위에서 설명한 바와 같은 전자 장치의 제조 방법이다.

[0066] 특히, 배리어 스택 또는 각각의 배리어 스택의 얇은 층의 적어도 일부는, 적층 동안 적층 챔버 내의 압력 및/또는 전력 및/또는 반응성 기체의 성질 또는 양을 변화시킴으로써, 반응성 스퍼터링, 특히 반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층될 수 있다.

[0067] 바람직하게는, 배리어 스택 또는 각각의 배리어 스택의 층을 포함하는, 전극의 구성 스택의 얇은 층들 모두가 스퍼터링, 특히 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층된다.

[0068] 본 발명의 특징 및 장점은 본 발명에 따른 다층 전자 장치의 몇 가지 실시양태의 다음 설명에서 명백해지고(이러한 설명은 단지 실시예에 의해 그리고 첨부된 도면을 참고하여 주어진다), 도면에서

[0069] 도 1은 본 발명의 제1 실시양태에 따른 OLED 장치의 도식적 단면도이고;

[0070] 도 2는 본 발명의 제2 실시양태에 따른 태양 광 모듈에 대한 도 1과 유사한 단면도이며;

[0071] 도 3은 본 발명의 제3 실시양태에 따른 태양 광 모듈에 대한 도 1과 유사한 단면도이고;

[0072] 도 4는 본 발명의 제4 실시양태에 따른 전기변색 장치에 대한 도 1과 유사한 단면도이며;

[0073] 도 5는 전극의 제1 구조적 변형을 위한 도 1 내지 도 4로부터의 장치의 전방 전극의 확대도이고;

[0074] 도 6은 전극의 제2 구조적 변형을 위한 도 5와 유사한 도면이며;

[0075] 도 7은 전극의 제3 구조적 변형을 위한 도 5와 유사한 도면이고;

[0076] 도 8은 본 발명의 제5 실시양태에 따른 전기변색 장치에 대한 도 1과 유사한 단면도이다.

[0077] 가시성을 위해, 도 1 내지 8에서 층들의 상대적 두께는 맞추지 않았다.

[0078] 도 1에 나타난 제1 실시양태에서, 유기 발광 다이오드 장치 (10)는 유리창 기능을 갖는 전방 기판 (1), 전방 전극 (3), 유기 전계발광 층의 스택 (4) 및 후방 전극 (5)을 연속적으로 포함한다. 전방 전극 (3), 유기 층의 스택 (4) 및 후방 전극 (5)은 장치 (10)의 기능성 부재인 OLED (12)를 형성한다. OLED (12)의 층들은 전방 기판 (1) 상에 연속적으로 적층된다. 장치 (10)로부터 광채가 뿜어져 나오는 측 상에 배열된 전방 기판 (1)은 투명 중합체로 만들어지고, 특히 예를 들면 몇 백 마이크로미터의 기하학적 두께를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)로 만들어진다.

[0079] 유기 층의 스택 (4)은 전자 수송 층과 정공 수송 층 사이에 삽입된 중간 전계발광 층을 포함하고, 이는 자체가 전자 삽입 층과 정공 삽입 층 사이에 삽입된다. 전방 전극 (3)은 2개의 반사방지 코팅 (M_1 및 M_2) 사이에 삽입된 얇은 은 층 (31)을 포함하는, 얇은 투과성 및 전기 전도성 층의 스택으로 이루어진다. 후방 전극 (5)은 전기 전도성 물질, 특히 은 또는 알루미늄 유형의 금속성 물질로 이루어지고, 특히 OLED 장치 (10)가 전방 발광 및 후방 발광 모두일 때, TCO로 이루어진다. 유기 층 (4) 및 전극 (3)의 은 층 (31)은 민감성 층이고, 그의 성질은 공기 또는 수분에 대한 노출의 영향 때문에 열화되기 쉽다. 특히, 수증기 또는 산소의 존재하에, 유기 층 (4)의 발광 성질과 전극 (3)의 전도성이 열화될 수 있다.

[0080] 이들 민감성 층을 외부 환경적 조건에 대해 보호하기 위해, 장치 (10)는 전방 전극 (3)의 반사방지 코팅 (M_1, M_2)중 하나 이상 내에 통합된 배리어 스택을 포함한다. 실제로, 전방 전극 (3)의 층은 특히 마그네트론 스퍼터링에 의해 중합체 기판 (1)의 측면 (1A) 상에 연속적으로 적층되어 중첩된 기판 (1)과 전극 (3)을 포함하는 다층 요소 (11)를 형성한다. 유기 층 (4)과 후방 전극 (5)은 나중에 적층된다.

[0081] 이러한 실시양태에서, 전극 (3)은, 전극 (3)의 층의 적층 방향으로 얇은 은 층 (31) 아래에 위치한 반사방지 코팅 (M_1)에서 배리어 스택 (B_1)을 포함한다. 비제한적인 예로서, 전극 (3)의 스택은, 층들의 적층 방향으로 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층된 연속적인 다음 층들을 포함한다(지시된 참조 번호는 도 5에서의 번호이다):

[0082] Si_3N_4 / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ITO
(32) (33) (34) (35) (31) (36) (37)

[0083] 이러한 예에서, 배리어 스택 (B_1)은 비교적 낮은 밀도의 질화 규소 Si_3N_4의 2개의 층 (32 및 34)을 비교적 높은 밀도의 산화 아연 ZnO의 두 개의 층 (33 및 35)과 교대로 포함하는, 4개의 얇은 투명 층의 스택으로 이루어진다. 얇은 은 층 (31)의 바로 아래에 위치한 산화 아연 ZnO의 층 (35)은 습윤 층의 역할을 한다.

[0084] 도 6 및 도 7은 전극 (3)의 2개의 구조적 변형을 나타낸다.

[0085] 도 6의 변형에서, 전극 (403)은, 전극의 구성 스택의 적층 방향으로 얇은 은 층 (431)의 위에 위치한 반사방지 코팅 (M_2)에서 배리어 스택 (B_2)을 포함한다. 비제한적인 예로서, 전극 (403)의 스택은, 층의 적층 방향으로 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층된 연속적인 다음 층들을 포함한다(지시된 참조 번호는 도 6에서의 번호이다):

[0086] SnZnO / ZnO / Ag / Ti / Si_3N_4 / ZnO / Si_3N_4
(432) (433) (431) (436) (437) (438) (439)

[0087] 이러한 예에서, 배리어 스택 (B_2)은 비교적 낮은 밀도의 질화 규소 Si_3N_4의 2개의 층 (437 및 439)이 비교적 높은 밀도의 산화 아연 ZnO의 층 (438)을 둘러싸는 3개의 얇은 투명 층의 스택으로 이루어진다.

[0088] 도 7의 변형에서, 전극 (503)은 전극의 구성 스택의 단부에 위치한 2개의 반사방지 코팅 (M_1, M_2) 각각에서 배리어 스택 (B_1, B_2)을 포함한다. 비제한적인 예로, 전극 (503)의 스택은, 층들의 적층 방향으로 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층된 연속적인 다음 층들을 포함한다(지시된 참조 번호는 도 7로부터의 번호이다):

Si_3N_4 / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / Si_3N_4 / ZnO / Si_3N_4
(532) (533) (534) (535) (531) (536) (537) (538) (539)

[0089]

[0090] 이러한 예에서, 배리어 스택 (B_1)은 전극 (3)과 유사하고 배리어 스택 (B_2)은 전극 (403)과 유사하다는 것이 관찰된다.

[0091] 앞에서의 스택의 예에서, 하나 이상의 배리어 스택을 통합한 전극 (3, 403, 503)은, 다층 배리어 스택 내에 다수의 계면 덕분에, 유기 층 (4) 및 전극 (3)의 얇은 은 층 (31)인 장치 (10)의 민감성 층을 효과적으로 보호할 뿐만 아니라 OLED (12)로부터 장치의 전방까지 복사선의 양호한 투과를 보장할 수 있게 한다. 실제로, 전극의 스택은 광학적 관점에서, 전극이 간섭 필터를 형성하도록 채택된 층의 기하학적 두께로 최적화될 수 있다.

[0092] 또한, 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층된 스택의 앞선 예에서, 질화 규소 Si_3N_4의 층은 비결정성 상태에 있는 반면 산화 아연 ZnO의 층은 적어도 부분적으로 결정성 상태에 있다. 따라서, 상기 예로부터 각각의 배리어 스택 (B_1 및 B_2)에 있어서, 배리어 스택의 층은 비결정성 상태와 결정성 상태가 교대로 존재하고, 각각의 Si_3N_4 층의 결정도에 대한 각각의 ZnO 층의 결정도의 비율은, 각각의 Si_3N_4 층이 제로 결정도를 갖는 비결정성 상태이기 때문에 무한하다.

[0093] 도 2에 나타낸 제2 실시양태에서, 제1 실시양태와 유사한 부재는 동일한 참조 번호를 갖는다. 도 2에서, 본 발명에 따른 장치는 유리창 기능을 갖는 전방 기판 (1) 및 지지체 기능을 갖는 후방 기판 (8)을 포함하는, 박막 태양 광 모듈 (20)이다. 태양 복사선이 모듈 (20) 상에 입사하는 측 상에 배열되도록 의도된 전방 기판 (1)은 투명 중합체로 형성되고, 특히 예를 들면 수백 마이크로미터의 기하학적 두께를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)로 이루어진다.

[0094] 후방 기판 (8)은 투명하든 투명하지 않든 임의의 적절한 물질로 이루어지고, 모듈 (20)의 내부를 향한 측면 상에, 즉 태양 복사선이 모듈 상에 입사하는 측면 상에, 모듈 (20)의 광 전지 (13)의 후방 전극을 형성하는 전기 전도성 층 (7)을 포함한다. 예를 들면, 층 (7)은 특히 은 또는 알루미늄으로 이루어진 금속성 층이다.

[0095] 후방 전극을 형성하는 층 (7)은 태양 에너지를 전기 에너지로 전환시키기에 적절한, 비결정성 규소를 기본으로 한 흡수 층 (6)이 위에 얹혀 있다. 흡수 층 (6) 자체에는, 전지 (13)의 전방 전극인 도 5를 참고로 하여 앞에서 설명한 전극 (3)이 얹혀 있다. 따라서 모듈 (20)의 광 전지 (13)는 층 (3, 6 및 7)의 스택에 의해 형성된다.

[0096] 도 3에 나타낸 제3 실시양태에서, 제2 실시양태와 유사한 부재는 100씩 증가된 동일한 참조 번호를 갖는다. 도 3에 나타낸 태양 광 모듈 (120)은, 흡수 층 (106)이 황동광 화합물, 특히 CIS 또는 CIGS를 기본으로 한다는 점에서 도 2의 모듈 (20)과 상이하다. 공지된 바와 같이, 흡수재가 규소 또는 텔루르화 카드뮴 기재의 박막 광 모듈은 수퍼스트레이트(superstrate) 모드로, 즉 전방 기판으로부터 출발하는 구성 층의 연속적인 적층에 의해 제조되는 반면, 흡수재가 황동광 화합물 기재의 박막 광 모듈은 서브스트레이트(substrate) 모드로, 즉 후방 기판 상에 전지의 구성 층들의 연속적인 적층에 의해 제조된다. 이어서 황동광 흡수재를 갖는 모듈이, 모듈의 전방 전극과 전방 기판 사이에 위치한 중합체 중간층을 사용하여 통상적으로 라미네이션에 의해 조립된다.

[0097] 도 3에서, 모듈 (120)은 유리창 기능을 갖는 전방 기판 (101) 및 지지체 기능을 갖는 후방 기판 (108)을 포함한다. 태양 복사선이 모듈 (120) 상에 입사하는 측면 상에 배열되도록 의도되는 전방 기판 (101)은 유리 또는 투명 중합체로 만들어진다. 모듈 (120)은 또한, 모듈 (120)의 내부를 향한 측면 상에 모듈의 광 전지 (113)의 후방 전극을 형성하는 전기 전도성 층 (107)을 포함하는 후방 기판 (108)을 포함한다. 예를 들면, 층 (107)은 몰리브덴을 기본으로 한다.

[0098] 후방 전극을 형성하는 층 (107)에는 황동광 화합물, 특히 CIS 또는 CIGS를 기본으로 한 흡수 층 (106)이 얹혀 있다. 흡수 층 (106) 자체에는 황화 카드뮴 CdS의 층(도시되지 않음)이 얹혀 있고, 이는 도핑되지 않은 진성 (intrinsic) ZnO의 층(역시 도시되지 않음)과 선택적으로 결합된다. 광 전지 (113)의 전방 전극은 도 5를 참고로 하여 위에서 설명한 전극 (3)에 의해 형성된다. 따라서 모듈의 광 전지 (113)는 층 (3, 106 및 107)의 스택에 의해 형성된다.

[0099] EVA로 이루어진 중합체 라미네이션 중간층 (102)은, 모듈 (120)의 기능성 층이 전방 기판 (101)과 후방 기판 (108) 사이에 확실히 유지되도록 제공된 것으로, 전방 기판 (101)에 맞대어 전극 (3)의 위에 위치한다. 변형으

로서, 라미네이션 중간층 (102)은 PVB로, 또는 적절한 성질을 갖는 임의의 다른 물질로 이루어질 수 있다.

[0100] 도 4에 나타낸 제4 실시양태에서, 제2 실시양태와 유사한 부재는 200씩 증가한 동일한 참조 번호를 갖는다. 도 4에 나타낸 장치 (230)는 임의의 적절한 투명 물질로 이루어진 2개의 기판 (201 및 208)을 포함하는 전기변색 장치이다. 전기변색 시스템 (214)은 기판 (201)과 기판 (208) 사이에 위치한다. 전기변색 시스템 (214)은 임의의 적절한 유형일 수 있다. 특히, 2개의 미네랄 전기변색 층이 유기 전해질에 의해 분리되는 소위 하이브리드 전기변색 시스템일 수 있거나, 전기변색 층과 전해질이 미네랄 층인 모두-고형물-상태의 전기변색 시스템일 수 있다.

[0101] 그 유형과 상관 없이, 전기변색 시스템 (214)은, 기판 (208)로부터 출발하여 연속적으로, 특히 TCO로 만들어진 투명 전극 (207), 전기변색 활성 층의 스택 (206) 및 도 5를 참고로 하여 위에서 설명된 전극 (3)을 포함한다. 예를 들면 EVA 또는 적절한 성질을 갖는 임의의 다른 물질로 만들어진 중합체 라미네이션 중간층 (202)은, 장치 (230)의 기능성 층들이 기판 (201)과 기판 (208) 사이에 유지될 수 있도록 기판 (201)에 맞대어 전극 (3)의 위에 위치된다.

[0102] 도 1의 OLED 장치와 같이, 도 2 내지 도 4의 장치의 각각에 대해, 배리어 스택 (B_1)을 통합시키는 전극 (3)은 오염성 종의 이동을 방지함으로써 장치의 민감성 층의, 특히 전극의 얇은 은 층 (31)의 효과적인 보호, 및 장치의 활성 층으로부터 또는 활성 층을 향한 복사선의 최적 투과성 모두를 제공한다.

[0103] 도 1 내지 도 4로부터의 실시양태에서, 전극 (3)은 특히 도 6의 전극 (403)에 의해 또는 도 7의 전극 (503)에 의해 대체될 수 있다는 것에 주목해야 한다.

[0104] 2개의 말단 반사방지 코팅의 각각에서 배리어 스택을 갖는 전극, 예컨대 도 7로부터의 전극 (503)은, 전극을 가로지르는 양쪽 방향으로 수분의 이동이 회피되어야 하는 경우 특히 유리한 용도를 찾는다. 이는 특히 예컨대 EP-A-0 831 360에 개시된 바와 같이, 충분한 이온 전도성을 갖도록 전해질이 수화되어야 하는 모두-고체-상태의 전기변색 시스템을 갖는 전기변색 장치의 경우 그러하다. 이러한 장치의 예는 도 8에 나타낸다.

[0105] 도 8에서, 전기변색 장치 (330)는 모두-고체-상태 유형의 전기변색 시스템 (314)이 사이에 위치한 2개의 기판 (301 및 308)을 포함한다. 전기변색 시스템 (314)의 층은 예를 들면 마그네트론 스퍼터링에 의해 기판 (308) 상에 연속적으로 적층된다. 이러한 예에서, 기판 (308)은 투명 중합체로 만들어지고, 특히 수백 마이크로미터의 기하학적 두께를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)로 이루어진다. 기판 (301) 자체는 유리 또는 투명 중합체로 만들어진다.

[0106] 전기변색 시스템 (314)은 기판 (308)으로부터 출발하여, 도 7을 참고로 위에서 설명된 바와 같은 제1 전극 (503), 전기변색 활성 층의 스택 (306) 및 도 7을 참고로 위에서 설명한 바와 같은 제2 전극 (503')을 연속적으로 포함한다. 활성 층의 스택 (306)은 특히 수화된 산화 탄탈륨의 층에 의해 형성된 전해질을 포함하고, 이는 예를 들면 산화 텅스텐 WO_3으로 이루어진 음극의 전기변색 물질로 이루어진 층과 예를 들면 산화 이리듐 IrO_x으로 이루어진 양극의 전기변색 물질로 이루어진 층 사이에 삽입된다. 예를 들면 EVA 또는 적절한 성질을 갖는 임의의 다른 물질로 만들어진 중합체 라미네이션 중간층 (302)이 기판 (301)에 맞대어 전극 (503') 위에 위치한다.

[0107] 이러한 장치 (330)에서, 스택 (306) 내에 포함된 전해질의 수화의 정도를 일정하고 그 기능성을 보유하기에 적어도 충분히 높은 수준으로 유지하는 것뿐만 아니라 또한 전극의 얇은 은 층 (531 및 531')인 민감성 층을, 중합체 기판 (308)으로부터, 스택 (306)으로부터 및 중합체 라미네이션 중간층 (302)으로부터 동시에 유래할 수 있는 수분에 대해 보호하는 것이 중요하다. 그 두 개의 말단 반사방지 코팅의 각각에 배리어 스택을 갖는 전극 (503 및 503')을 사용하면, 전극 (503 및 503')을 가로지르는 양 방향으로 수분의 이동을 방지함으로써 이러한 목적을 달성할 수 있다.

[0108] 상기 실시양태로부터 명백하듯이, 본 발명에 따른 장치에서, 하나 이상의 전극은 배리어 기능을 통합하고 이러한 장치에 공기 또는 수분에 노출되어 유도된 임의의 열화에 대해 향상된 내성을 제공한다. 이러한 향상된 내성은, 전극의 스택이 광학적으로 최적화될 수 있기 때문에 장치의 활성 층으로부터 또는 활성 층을 향한 복사선의 투과를 손상시키지 않고 수득된다.

[0109] 실시예

[0110] 0.125 ㎜의 기하학적 두께를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)로 만들어진 가요성 기판 상에 적층된, 각각 하나의 은 층 (실시예 1) 및 2개의 은 층 (실시예 2)을 갖는, 선행 기술에 따른 얇은 은 층을 갖는 전극의 실시

예가 이하 표 1에 주어졌다. 이러한 실시예에서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판은 그의 측면 중 하나 상에 아크릴 수지를 기본으로 하고 UV 복사선 하에 가교결합되며 마이크론-크기의 두께를 갖는 계면 층을 포함하고, 이는 전극에 맞대어 위치하였다. 이하 표 1에서, "PET"란 표기는 아크릴 수지를 기본으로 한 계면 층으로 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판을 말한다.

[0111] 표 1에 주어진 스택의 성질은 다음과 같다:

[0112] - T_L: 발광체 D65 하에 2° 관찰자 조건에서 측정된 가시광선에서 광 투과율 (%);

[0113] - R_L: 발광체 D65 하에 2° 관찰자 조건에서 측정된 가시광선에서 광 반사율 (%);

[0114] - A: 하기 식이 되도록 하는 가시광선에서 광 흡수율 (%):

[0115] $T_L + R_L + A = 1$;

[0116] - a^* 및 b^*: 발광체 D65 하에 2° 관찰자 조건에서 측정된 LAB 시스템에서 반사 색 a^* 및 b^*;

[0117] - WVTR (수증기 전달률): 37.8 ℃ 및 100% 상대 습도에서 8 시간 주기로 모콘 아쿠아트란 시스템을 사용하여 측정할 때 수증기 전달률 ($g/m^2 \cdot day$)[주의: 모콘 시스템의 검출 임계값은 5×10^{-4} $g/m^2 \cdot day$이다]

표 1

[0118]

실시예	1	2
PET	0.125 mm	0.125 mm
Si_3N_4	20 nm	30 nm
SnZnO	5 nm	5 nm
ZnO	5 nm	5 nm
Ag	10 nm	8 nm
Ti	< 1 nm	< 1 nm
ZnO		5 nm
SnZnO		60 nm
ZnO		5 nm
Ag		8 nm
Ti		< 1 nm
ITO	35 nm	20 nm
스택의 성질		
T_L (%)	83	80
R_L (%)	9	11
A (%)	8	9
a*	2	5
b*	3	10
WVTR ($g/m^2 \cdot day$)	$< 10^{-2}$	$< 5\times10^{-3}$

[0119] 상기 표 1로부터, 종래 기술의 얇은 은 층을 갖는 전극이 10^{-2} $g/m^2 \cdot day$ 미만의 WVTR 값을 갖는 배리어 스택을 갖는 것이 명백하였다. 또한 단일 은 층을 갖는 전극보다 2개의 은 층을 갖는 전극의 경우 배리어 성질이 더욱 양호하다는 것을 주목할 수 있었다. 일반적으로, 수분 및 기체에 대한 배리어로서 2개 또는 3개의 얇은 은 층을 갖는 전극의 사용이 유리하였다.

[0120] 본 발명에 따르면, 배리어 성질은 또한 마그네트론 경로를 통해, 전극의 스택의 단부에 위치한 2개의 반사방지 코팅 중 하나 이상에서 얇은 은 층을 갖는 전극의 스택에 배리어 스택을 직접 포함함으로써 추가로 향상되었다.

[0121] 0.125 ㎜의 기하학적 두께를 갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)로 만들어진 가요성 기판 상에 적층된 하나의 은 층을 갖는 이러한 향상된 전극의 실시예(실시예 3, 4, 5, 6, 7)가 이하 표 2에 주어진다. 앞에서와 같이, 이들 실시예에서, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판은 그 측면 중 하나 상에 아크릴 수지를 기본으로 하고

UV 복사선하에 가교결합되며 마이크론-크기의 두께를 갖는 계면 층을 포함하고, 이는 전극에 맞대어 위치하였다. 이하 표 2에서, "PET"란 표기는 아크릴 수지를 기본으로 한 계면 층으로 코팅된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 기판을 말한다.

[0122] 표 2에 주어진 스택의 성질은 표 1과 동일한 방법으로 측정되었다.

표 2

[0123]

실시예	3	4	5	6	7
PET	0.125 mm	0.125 mm	0.125 mm	0.125 mm	0.125 mm
SnZnO		32 nm			
배리어 스택 B_1	Si_3N_4 50 nm ZnO 50 nm Si_3N_4 50 nm ZnO 10 nm		Si_3N_4 50 nm SiO_2 50 nm Si_3N_4 50 nm ZnO 10 nm	SnZnO 50 nm Si_3N_4 50 nm SnZnO 50 nm ZnO 10 nm	Si_3N_4 65 nm ZnO 65 nm Si_3N_4 65 nm ZnO 5 nm
ZnO		10 nm			
Ag	8 nm	8 nm	9 nm	8 nm	8 nm
Ti	< 1 nm	< 1 nm	< 1 nm	< 1 nm	< 1 nm
배리어 스택 B_2		Si_3N_4 41 nm ZnO 60 nm Si_3N_4 65 nm			Si_3N_4 61 nm ZnO 65 nm Si_3N_4 38 nm
ITO	43 nm		55 nm	43 nm	
스택의 성질					
T_L (%)	88.8	80	85.6	88	80
R_L (%)	6.8	16	9.8	6.8	16.8
A (%)	4.8	4	< 5	< 6	3.2
a*	0.1	22	0	2	22
b*	-0.8	9	0	-2.3	-6
WVTR ($g/m^2 \cdot day$)	$< 5\times10^{-4}$	$< 5\times10^{-4}$	$<10^{-3}$	$<10^{-3}$	$< 5\times10^{-4}$

[0124] 실시예 1 내지 7에서, 각각의 ZnO 습윤 층은 은의 양호한 결정화를 가능하게 하고 각각의 T_i 오버블록커 층은 후속적인 적층 동안 은 층을 보호할 수 있게 하였다.

[0125] 실시예 3 내지 7로부터 전극의 시트 저항은 모콘 시스템으로 WVTR을 측정하기 위한 시험 전후에 5 ohms/제곱 미만이었다.

[0126] 실시예 3 내지 7에서 선택된 배리어 스택은 5가지 경우에 다음을 달성하게 할 수 있었다:

[0127] - 단일 얇은 은 층을 포함하는 선행 기술의 상응하는 전극에 비해 10 팩터 이상 향상된 WVTR (비교 실시예 = 실시예 1) [모콘 시스템의 검출 임계값이 5×10^{-4} g/㎡·day인 것을 기억한다]

[0128] - 80% 이상의 양호한 광 투과율, 및 낮은 흡수성.

[0129] 배리어 스택 또는 각각의 배리어 스택이 비결정성 상태의 Si_3N_4의 층과 결정성 상태의 ZnO의 층 사이에 교대를 포함하는 실시예 3, 4 및 7의 얇은 은 층을 갖는 전극에 대해, WVTR은 다른 실시예에서보다 낮았다. 또한, 실시예 3, 4 및 7의 WVTR은 2개의 얇은 은 층을 갖는 선행 기술의 전극(실시예 2)에 비해 10 팩터 이상 향상되었다.

[0130] 실시예 3, 5, 6에서, 반사시 무채색이 달성되었다. 더 많은 무채색이 두께 및 배리어 스택을 추가로 최적화함으로써 달성될 수 있다. 최종 색 a^* 및 b^*를 조정하기 위해, 장치의 활성 층의 정보를 통합할 필요가 있다는 것을 주목한다. 예를 들면, OLED에 대해, 두께 및 사용된 유기 층의 유형의 함수에 따라 미세한 조정이 적용되었다.

[0131] 표 1 및 표 2로부터의 실시예 각각에 대해, 마그네트론 스퍼터링에 의해 적층된 층들의 적층 조건은 다음과 같

았다:

표 3

층	사용된 타겟	침착 압력	기체
ZnO	98:2 중량% Zn:Al	2×10^{-3} mbar	Ar/O_2
Ti	Ti	8×10^{-3} mbar	Ar
Ag	Ag	8×10^{-3} mbar	Ar
ITO	세라믹 타겟(90/10)	2×10^{-3} mbar	Ar/O_2
SnZnO	34:65:1 중량% SnZn:Sb	2×10^{-3} mbar	Ar/O_2
Si_3N_4	92:8 중량% Si:Al	2×10^{-3} mbar	Ar/N_2
SiO_2	92:8 중량% Si:Al	2×10^{-3} mbar	Ar/O_2

[0132]

[0133] 본 발명은 설명되고 나타낸 이들 실시예에 제한되지 않는다.

[0134] 특히, 본 발명은 특히 2개 또는 3개의 얇은 은 층을 포함하는 하나보다 많은 얇은 은 층을 포함하는 은 전극에 대해 적용될 수 있다. 본 발명은 또한 은를 기본으로 하지 않은 얇은 금속 층, 특히 높은 전도성을 갖는 다른 금속 또는 금속 합금 기재의 얇은 층, 예컨대 알루미늄, 구리 또는 금의 얇은 층을 포함하는 전극에 대해 적용될 수 있다.

[0135] 또한, 전극의 배리어 스택 또는 각각의 배리어 스택은, 반사방지 코팅 M_1에 위치한 배리어 스택에 대해 4개 이상이고 반사방지 코팅 M_{n+1}에 위치한 배리어 스택에 대해 3개 이상인 임의의 수의 중첩된 얇은 층을 포함할 수 있다. 이들 층들의 화학적 조성 및 두께가 앞에서 설명한 것과 상이할 수 있다. 바람직하게는, 배리어 스택의 각각의 얇은 층은 도핑되거나 도핑되지 않은 산화물, 질화물 또는 산질화물 층이다. 배리어 스택의 얇은 층의 소정의 화학적 조성에 대해, 전극의 모든 얇은 층의 각각의 기하학적 두께는 예를 들면 최적화 소프트웨어를 사용하여, 전극이 통합되어 있는 장치의 활성 층을 향해 또는 그로부터, 전극을 통한 복사선의 투과를 최대화할 수 있도록 유리하게 선택된다.

[0136] 앞서 실시예에 설명된 바와 같이, 선택적으로 각각의 배리어 스택의 연속적인 얇은 층 사이의 밀도의 교대 및 굴절률의 교대가, 연속적인 얇은 층의 각 쌍에 있어서, 2개의 층 사이의 화학적 성질의 변화에 의해 수득될 수 있다. 이들은 한 편에 선택적으로 수소화되거나, 탄소화되거나 도핑된 MO_x, MN_y 또는 MO_xN_y 유형(여기서 M은 금속, 예를 들면 Si, Al, Sn, Zn, Zr, Ti, Hf, Bi, Ta 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 금속이다)의 화학적 조성을 갖는 얇은 층과 다른 한편에 선택적으로 수소화되거나, 탄소화되거나 도핑된 $M'O_x$, $M'N_y$ 또는 $M'O_xN_y$ 유형(여기서 M'은 금속 M과 상이한 금속, 예를 들면 Si, Al, Sn, Zn, Zr, Ti, Hf, Bi, Ta 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 금속이다)의 화학적 조성을 갖는 얇은 층 사이의 교대를 포함하는 스택일 수 있다. 따라서, 위에서 설명한 바와 같이, 각각의 배리어 스택의 구성 스택은 Si_3N_4의 얇은 층과 ZnO 또는 SiO_2의 얇은 층 사이의 교대를 포함할 수 있다. 변형으로서 그리고 예로서, AlO_x 또는 $SnZnO_x$의 얇은 층과 SiO_xC_y의 얇은 층 사이의 교대를 포함하는 구성 배리어 층 스택을 예상할 수도 있다.

[0137] 변형으로서, 각각의 배리어 스택의 연속적인 얇은 층 사이의 밀도 및 선택적으로 굴절률의 교대가, 동일한 화학적 성질을 갖되 상이한 화학량론의 얇은 층의 중첩에 의해 수득될 수 있다. 이 경우, 배리어 스택의 각각의 얇은 층의 화학적 조성은 선택적으로 수소화되거나, 탄소화되거나 도핑된 MO_x, MN_y 또는 MO_xN_y 유형(여기서 M은 금속, 예를 들면 Si, Al, Sn, Zn, Zr, Ti, Hf, Bi, Ta 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 금속이고, x 및 y의 값은 배리어 스택의 연속적인 얇은 층의 각각의 쌍에 따라 변한다)을 가질 수 있다. 스택의 얇은 층이 동일한 화학적 성질을 갖되 상이한 화학량론을 갖는 배리어 스택의 화학적 조성의 예는, 특히 단일 산화물, 예컨대 산화규소 SiO_x, 또는 산화 알루미늄 AlO_x, 혼합 산화물, 예컨대 혼합된 산화 아연주석 $Sn_xZn_yO_z$, 질화물, 예컨대 질화규소 SiN_x, 산질화물, 예컨대 산질화 규소 SiO_xN_y, 또는 이들 산화물, 질화물 또는 산질화물의 다른 수소화된 또는 탄화된 형태, 예컨대 SiN_xH_y 또는 SiO_xC_y를 일반적으로 비-화학량론 및 비결정성 상으로 포함한다.

[0138] 또한, 전극의 층들이 중합체 층 상에 적층될 때, 특히 평활화 또는 평탄화 기능을 제공하도록 하기 위해, 예를 들면 아크릴 또는 에폭시 수지 유형, 또는 하이브리드 유기-무기 유형의 유기 계면 층이 중합체 층 상에 미리

위치될 수 있다.

[0139] 마지막으로, 본 발명에 따른 장치는, 설명하고 나타낸 OLED, 광기전 장치 및 전기변색 장치에 국한되지 않으면서, 임의의 유형의 다층 전자 장치일 수 있다. 특히, 본 발명은 흡수 층이 비결정성 또는 미세결정성 규소를 기본으로 하거나, 텔루르화 카드뮴을 기본으로 하거나, 황동광 화합물, 특히 CIS 또는 CIGS를 기본으로 한 얇은 층인 것에 상관 없이, 임의의 유형의 박막 광 모듈에 대해 적용될 수 있다. 이는 또한 그 유기 흡수 층이 환경적 조건에 특히 민감한 유기 광 전지 모듈에, 또는 그 밖에 광 전지가 p/n 접합을 형성하는 다결정성 또는 단일-결정 규소 웨이퍼로부터 형성된 모듈에 적용될 수 있다. 본 발명은 또한 감광성 안료를 갖는 그랏젤(Graetzel) 전지[또한 DSSC(염료감응 태양 전지)로 칭함]로 구성된 모듈(여기서는, 수분에 대한 노출이 전극 손상과는 별도로 전해질의 기능 불량을 낳고, 따라서 바람직하지 않는 전기화학적 반응을 유도할 수 있다)에 적용될 수 있다. 본 발명이 적용가능한 다층 전자 장치의 또 다른 예는, 그의 활성 부분이 유전체 사이에 삽입된 활성 매질(여기서 활성 매질은 호스트 매트릭스 역할을 하는 결정 격자, 특히 황화물 또는 산화물 기재의 것 및 발광을 일으키는 도판트, 예를 들면 ZnS:Mn 또는 SrS:Cu, Ag로 구성된다)을 포함하는 무기 전계발광 장치이다.

[0140] 중합체 층, 및 배리어 기능을 도입한 얇은 금속 층으로 이루어진 전극을 포함하는, 본 발명에 따른 장치를 제조하기 위한 바람직한 방법은 마그네트론 스퍼터링에 의해 배리어 스택 또는 각각의 배리어 스택의 층을 포함하는, 전극의 얇은 층 모두의 적층을 포함한다.

[0141] 이러한 공정에서, 적층될 화학 원소를 포함하는 타겟에 가까이에서 높은 진공으로 플라즈마가 생성된다. 플라즈마의 활성 종을 타켓에 때리면, 기판 상에 적층된 상기 화학 원소가 떨어져 나와 원하는 얇은 층을 형성한다. 이러한 공정은, 층이 타켓으로부터 떨어져 나온 원소와 플라즈마 내에 함유된 기체 사이의 화학적 반응으로부터 생성된 물질로 구성될 때, "반응성" 공정이다. 이러한 공정의 주요 장점은 기판이 다양한 타겟 아래 연속적으로 통과하게 만듦으로써, 매우 복잡한 층의 스택을 동일한 라인 상에 적층시킬 수 있다는 것이다.

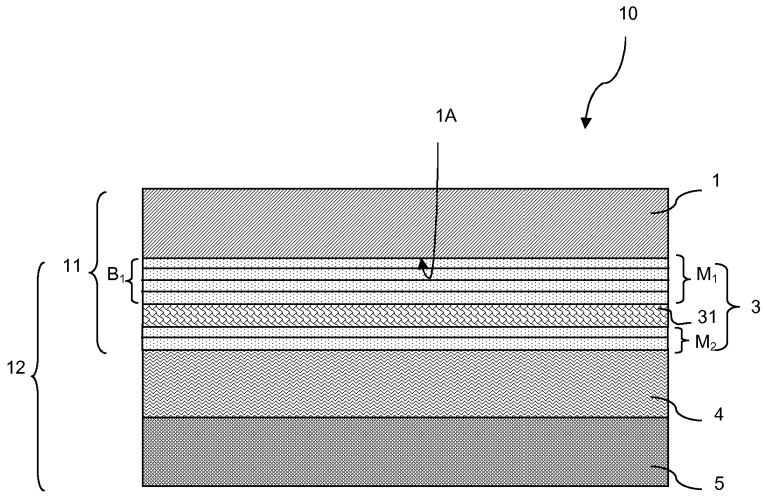
[0142] 스퍼터링은 배리어 스택의 특정 이화학적 특성, 특히 밀도, 화학량론, 및 화학적 조성을, 예컨대 적층 챔버 내의 압력, 전력 및 반응성 기체의 성질 또는 양과 같은 변수를 변형함으로써 변화시킬 수 있다. 특히, 압력 증가가 덜 밀집된 층의 형성을 조장한다.

[0143] 마그네트론 스퍼터링을 제외한 적층 기술이 전극의 배리어 스택의 층을 적층시키기 위해 가능하지만, 전극의 모든 층의 연속적인 적층을 가능하게 하지 못하기 때문에 덜 선호된다. 이어서 전극의 층들을, 특히 얇은 금속 층의 적층을 위해, 마그네트론 스퍼터링과 배리어 스택의 층의 적층을 위한 하나 이상의 다른 적층 기술을 결합한 혼합 방법에 따라 적층한다. 전극의 배리어 스택의 층들의 적어도 어느 정도의 적층을 위한 다른 가능한 기술은 특히 화학적 증착(CVD), 특히 플라즈마-증진된 화학적 증착 (PECVD), 원자 층 적층 (ALD) 또는 증발 기술을 포함한다.

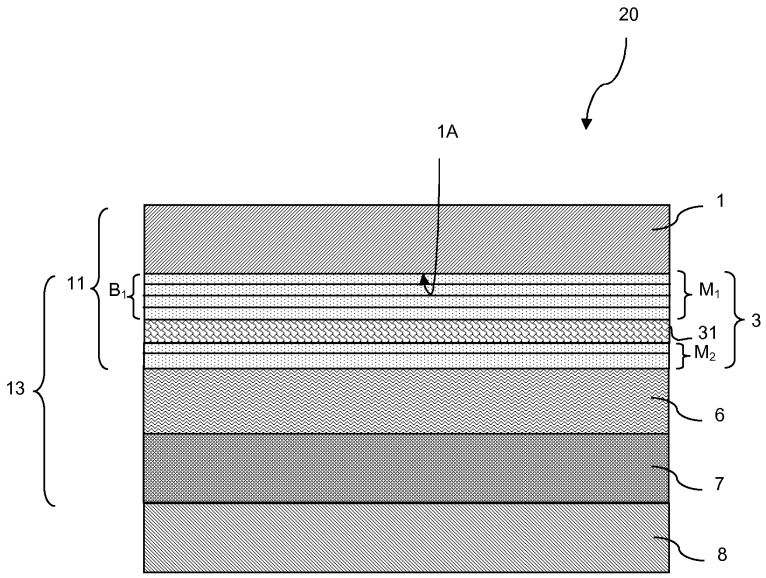
[0144] 전극의 층들이, 반드시 전극이 맞대어 위치하는 중합체 층 상에 위치될 필요는 없다는 것에 주목한다. 따라서, 예로서 수퍼스트레이트 모드로 제작된 도 1 및 2의 장치에 대해, 전극의 얇은 층들이 중합체 기판 (1) 상에 연속적으로 적층되는 한편, 서브스트레이트 모드로 제작된 도 3 및 도 4의 장치에 대해, 전극 (3)의 얇은 층들은 활성 층 (106, 206) 상에 연속적으로 적층되고, 중합체 라미네이션 중간층이 후속적인 단계로 전극 상에 첨가된다.

도면

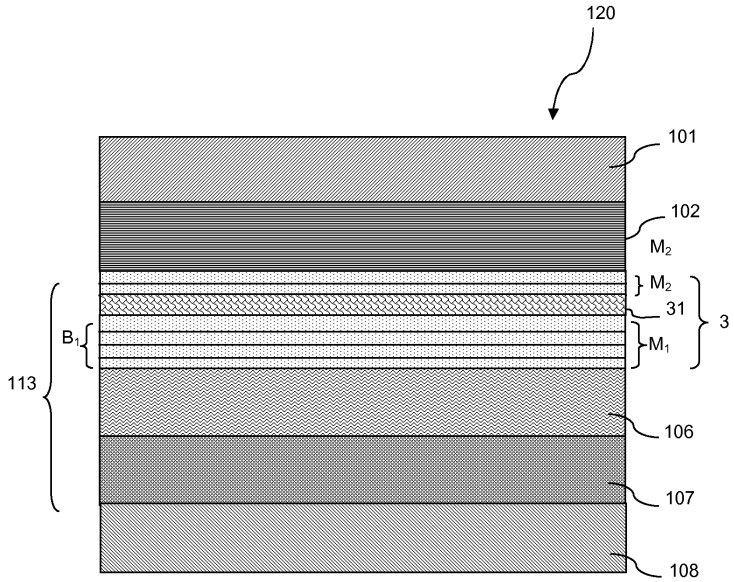
도면1



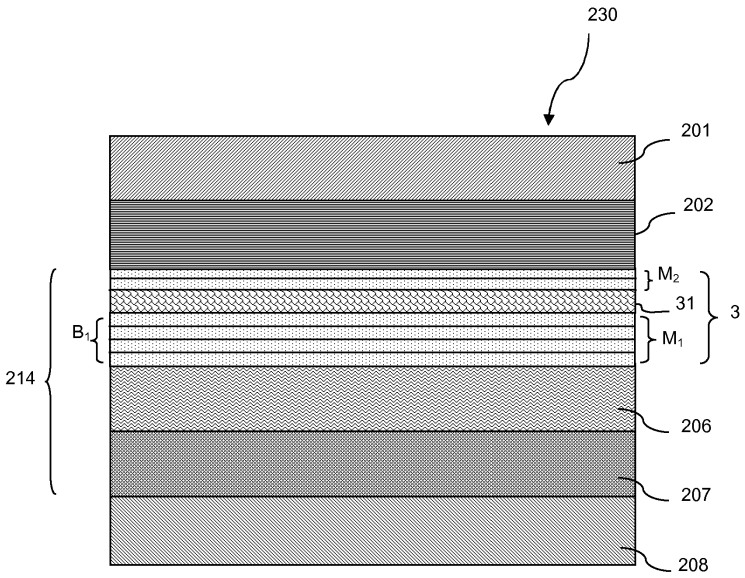
도면2



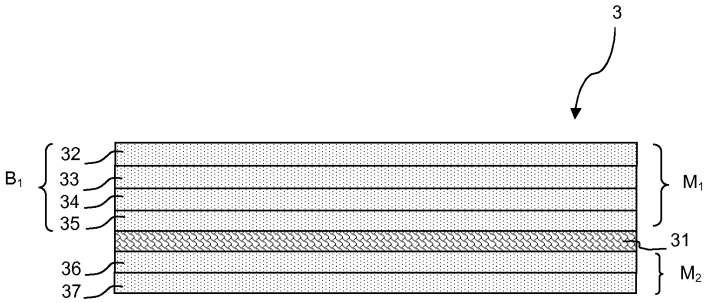
도면3


120
101
102
M2
M2
31
3
B1
M1
113
106
107
108

도면4


230
201
202
M2
31
3
B1
M1
214
206
207
208

도면5


3
B1
32
33
34
35
M1
31
36
37
M2

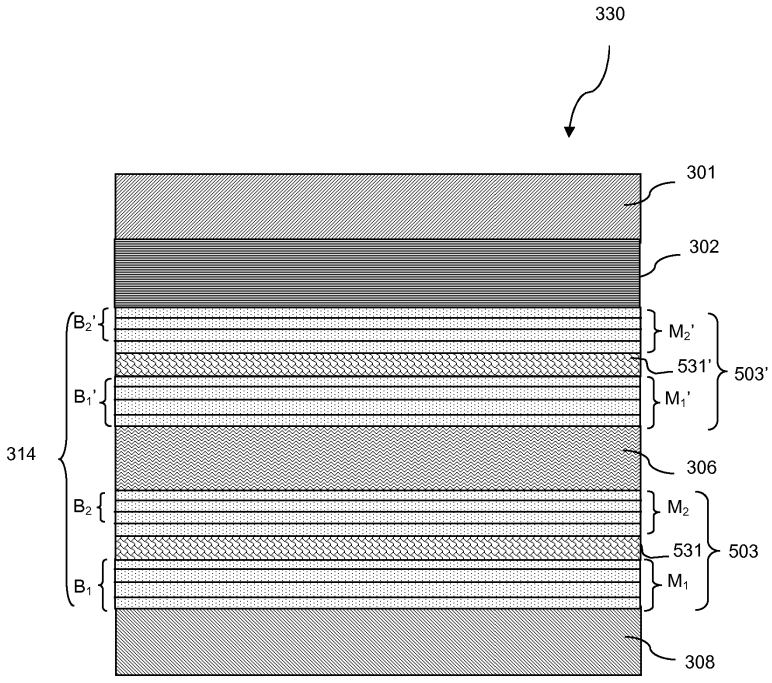
도면6


403
432
433
436
437
438
439
B2
M1
431
M2

도면7


503
532
533
534
535
536
537
538
539
B1
B2
M1
531
M2

도면8


330
301
302
B2'
M2'
531'
503'
B1'
M1'
314
306
B2
M2
531
503
B1
M1
308