



(51) Classification internationale des brevets :
H01L 51/52 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/065616

(22) Date de dépôt international :
8 juillet 2015 (08.07.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1456626 9 juillet 2014 (09.07.2014) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). MICROOLED [FR/FR]; 7 Parvis Louis Neel, BHT Batiment 52 - BP 50, F-38000 Grenoble (FR).

(72) Inventeurs : BONNET, Robin; 34 rue d'Arménie, F-38000 Grenoble (FR). GILET, Jean-Marc; 10 rue du Grésivaudan, F-38600 Fontaine (FR). MAINDRON, Tony; 65 cours Jean-Jaurès, F-38000 Grenoble (FR). SIMON, Jean-Yves; 5 Quai du Drac, F-38600 Fontaine (FR).

(74) Mandataires : PRIORI, Enrico et al.; Marks & Clerk France, Conseils en Propriété Industrielle, Immeuble "Virusium", 22 avenue Aristide Briand, 94117 Arcueil Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ENCAPSULATION OF AN ORGANIC OPTOELECTRONIC COMPONENT

(54) Titre : ENCAPSULATION D'UN COMPOSANT OPTOELECTRONIQUE ORGANIQUE

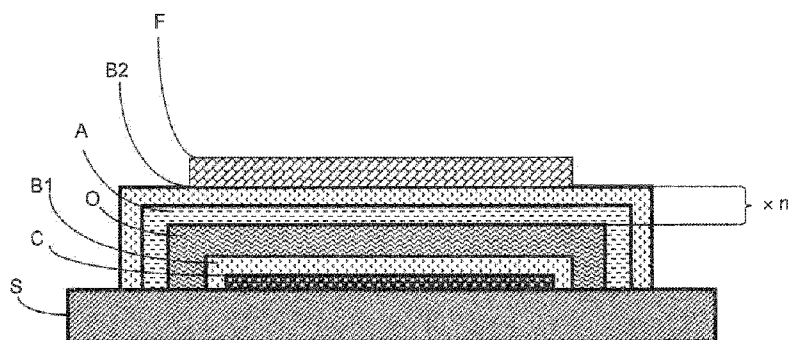


Fig. 1

(57) Abstract : An encapsulated device comprising: - an organic optoelectronic component (C) having at least one so-called sensitive surface, needing to be protected from oxygen and/or water vapour; and a multilayer encapsulation structure covering at least said sensitive surface, comprising at least one layer of organic material (O) interposed between first (B1) and second (B2) barrier layers made from non-metal inorganic material impermeable to oxygen and water vapour; characterised in that said barrier layers are made from a material chosen from a stoichiometric metal oxide, stoichiometric silicon oxide and a silicon oxynitride, and produced by atomic layer deposition, and in that said multilayer encapsulation structure also comprises at least one so-called active layer (A) containing a non-stoichiometric oxide having an oxygen vacancy, also interposed between said first and second barrier layers. A method for encapsulating a component having at least one so-called sensitive surface, needing to be protected from oxygen and/or water vapour, by producing such a multilayer encapsulation structure.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]





Dispositif encapsulé comprenant : - un composant optoélectronique organique (C) présentant au moins une surface, dite sensible, devant être protégée de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau; et une structure multicouche d'encapsulation recouvrant au moins ladite surface sensible, comprenant au moins une couche en matériau organique (O) interposée entre une première (B1) et une deuxième (B2) couche barrière en matériau inorganique non métallique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau; caractérisé en ce que lesdites couches barrières sont en un matériau choisi parmi un oxyde métallique stœchiométrique, l'oxyde de silicium stœchiométrique et un oxynitride de silicium, et réalisées par dépôt de couches atomiques, et en ce que ladite structure multicouche d'encapsulation comprend également au moins une couche (A), dite active, contenant un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène, également interposée entre ladite première et ladite deuxième couche barrière. Procédé d'encapsulation d'un composant présentant au moins une surface, dite sensible, devant être protégée de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau, par réalisation d'une telle structure multicouche d'encapsulation.

ENCAPSULATION D'UN COMPOSANT OPTOELECTRONIQUE ORGANIQUE

L'invention porte sur l'encapsulation d'un composant optoélectronique organique présentant au moins une surface, dite sensible, devant être protégée de l'oxygène et/ou de l'humidité (vapeur d'eau). Plus particulièrement l'invention porte sur un dispositif encapsulé comprenant un tel composant et une structure multicouche d'encapsulation recouvrant au moins ladite surface sensible, ainsi que sur un procédé d'encapsulation d'un tel composant.

De manière connue, de nombreux composants électriques et optoélectroniques – en particulier mais pas exclusivement ceux à base de matériaux organiques – nécessitent d'être encapsulés, pour assurer la protection de leurs composants sensibles contre l'oxygène et la vapeur d'eau. C'est le cas, par exemple, des diodes électroluminescentes organiques (« OLED ») et des cellules photovoltaïques organiques (« OPV »). Si cette protection n'est pas correctement assurée, il se produit une dégradation des dispositifs, pouvant conduire à leur défaillance. Par exemple, dans le cas des écrans OLED l'on assiste à l'apparition de points noirs non émissifs provoqués par la dégradation de l'interface entre l'anode et/ou la cathode et les couches minces organiques induite par la vapeur d'eau.

La méthode d'encapsulation la plus simple pour les dispositifs sensibles à l'eau et l'oxygène consiste à coller par-dessus lesdits dispositifs un capot en verre, sous une atmosphère inerte, et à sceller ce capot par une colle époxy par exemple. Du fait de l'impossibilité de garantir une atmosphère parfaite à l'intérieur du capot, et du fait de la perméation latérale à travers le scellement, cette technologie n'est pas suffisante. C'est pourquoi on introduit typiquement un matériau « getter » – c'est-à-dire absorbeur d'humidité et/ou de gaz – au sein de ce capot. Le getter peut être, par exemple une zéolithe, un métal, ou un oxyde tel que CaO ou BaO. Par exemple le document US 7,193,364 décrit une encapsulation par capot collé dans lequel le getter forme un cordon entourant le composant à protéger.

Cependant l'utilisation d'un capot rigide en tant que moyen d'encapsulation présente de nombreux inconvénients : industrialisation complexe, limitation des procédés pouvant être mis en œuvre après l'encapsulation (par exemple, dépôt de filtres colorés), incompatibilité
5 fonctionnelle (par exemple pour dispositifs flexibles) ou optique (émission à travers le getter). Par exemple, dans le cadre des écrans OLED avec émission vers le haut (« Top Emission OLED » ou TE-OLED), il n'est pas opportun d'utiliser une encapsulation par capot car l'encapsulation doit être la plus transparente et la moins encombrante possible. De plus, dans le cadre
10 des écrans flexibles, cette encapsulation se doit d'être flexible elle aussi. C'est pourquoi on utilise préférentiellement des barrières d'encapsulation à couches minces. On entend ici par « couches minces » des couches d'épaisseur inférieure ou égale à 10 μm , plus avantageusement à 5 μm et de préférence à 1 μm . Avantageusement, par ailleurs, l'épaisseur d'une couche mince
15 d'encapsulation ne devrait pas être supérieure à 15%, et de préférence à 10%, de la plus petite dimension latérale d'un pixel ou sous-pixel.

Les meilleures encapsulations à couches minces, connues sous le nom de « barrières SHB » (pour « Super-High Barriers », ou « barrières super-hautes » en anglais), constituées par des « dyades », c'est-
20 à-dire des alternances de couches inorganique (typiquement des oxydes) et organiques. Les couches inorganiques peuvent être obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou dépôt de couches atomiques (ALD), tandis que les couches organiques peuvent être obtenues par CVD, PVD, impression par jet d'encre ou dépôt à
25 la tournette.

Dans ces structures, l'oxyde joue le rôle de barrière imperméable à l'oxygène et à l'humidité (vapeur d'eau). Le matériau organique est utilisé d'une part pour décorréliser les défauts entre deux couches d'oxyde (c'est-à-dire assurer qu'un défaut présent dans une couche
30 inférieure ne se propage pas à une couche supérieure lors du dépôt de cette dernière), et d'autre part pour allonger le chemin de diffusion entre les défauts de deux couches d'oxydes successives. La première couche organique est

aussi supposée avoir un effet bénéfique sur la densité de défauts des couches successives, car elle a également une fonction de planarisation. Voir par exemple les documents WO 2000/036665 et WO2011128802.

De manière similaire, le document EP 2 136 423 décrit un
5 composant optoélectronique organique pourvu d'une structure multicouche d'encapsulation comprenant deux couches à base de perfluorohexane (C_6F_6), entre lesquelles sont agencées une couche polymère et une couche à base de SiOx.

De manière générale, plus l'on augmente le nombre de
10 dyades et plus on améliore la qualité protectrice de la barrière. Cependant l'augmentation du nombre de dyades présente des inconvénients : temps de fabrication augmenté, difficulté de réaliser des prises de contact, perte de rendement et filtrage des couleurs dans le cas des OLED, etc.

Par ailleurs, il est impossible d'obtenir des couches barrières
15 inorganiques qui soient réellement exemptes de défauts (particules incluses, piqûres ou « pin-holes » et parfois microfissures). Ainsi, même si les propriétés intrinsèques des barrières sont excellentes, à l'emplacement des défauts les taux de pénétration de l'eau et de l'oxygène sont très nettement accélérés. Les couches organiques permettent de retarder la défaillance du
20 dispositif (chemin de diffusion augmenté et défaut dans la première barrière décorrélié d'un défaut éventuel dans une seconde barrière), cependant l'apparition d'un défaut local de l'OLED est accélérée, et dans certains cas on peut considérer que chaque défaut d'une couche barrière conduit, à terme, à une défaillance totale.

25 Le document US 6,198,220 décrit une structure d'encapsulation comprenant une couche barrière diélectrique protégée par une couche métallique. Cette dernière est « auto-réparante » au sens qu'elle réagit avec la vapeur d'eau et/ou l'oxygène de telle sorte qu'elle rebouche automatiquement tout défaut de type « piqûre ». Cette solution est peu
30 adaptée aux TE-OLED et aux cellules photovoltaïques organiques devant être éclairées par leur face supérieure en raison de l'utilisation de couches

métalliques, même si ces dernières sont suffisamment minces pour être partiellement transparentes.

Une autre méthode d'encapsulation à couches minces connue de l'art antérieur consiste à utiliser un getter sous forme d'une couche mince prise en sandwich entre deux couches barrières, afin de capter l'eau ayant diffusé à travers les défauts de la barrière supérieure. Voir par exemple l'article de Byoung Duk Lee et al. « Effect of transparent film desiccant on the lifetime of top-emitting active matrix organic light emitting diodes » Applied Physics Letters 90, 103518 (2007).

Conformément à l'art antérieur on utilise, en tant que getter, soit des métaux tels que Ca Sr ou Ba, soit des oxydes ou sulfures de ces métaux : CaO, CaS, SrO, SrS, BaO, BaS. Toutes ces solutions présentent des inconvénients :

- Les métaux possèdent l'inconvénient majeur d'avoir une influence sur les propriétés optiques de la barrière, ce qui n'est pas acceptable par exemple dans le cadre des microdisplays OLED à émission vers le haut.

- Les oxydes et les sulfures ont l'inconvénient de réagir avec l'eau mais pas avec l'oxygène, et ne permettent donc pas une protection totale du dispositif. De plus les sulfures produisent, en réagissant avec l'eau, du sulfure d'hydrogène qui est un gaz malodorant et très toxique.

Le document US 2007/0273280 décrit une structure d'encapsulation comprenant une alternance de dyades formées chacune par une couche tampon organique et une couche barrière « active » en oxyde ou oxynitride métallique activé (c'est-à-dire comportant des lacunes d'oxygène), susceptible d'absorber l'eau via une réaction chimique.

L'invention vise à remédier aux inconvénients précités de l'art antérieur. Plus particulièrement, elle vise à procurer une barrière d'encapsulation mince (épaisseur de l'ordre de quelques micromètres, de préférence 1 μm ou moins) présentant un faible taux de défaillance (avantageusement inférieur à celui des barrières SHB de l'art antérieur), transparente (transmittance supérieure ou égale à 90%) et procurant une

protection efficace aussi bien à l'encontre de la vapeur d'eau que de l'oxygène. Avantageusement une telle barrière d'encapsulation doit être compatible avec la réalisation d'un dispositif flexible et avec l'ajout de couches fonctionnelles (par exemple : filtres optiques) au-dessus de l'encapsulation, ne
5 pas perturber de manière appréciable le passage de la lumière et/ou être facilement réalisable en environnement industriel avec un rendement élevé.

Conformément à l'invention, ce but est atteint par l'utilisation d'une structure multicouche d'encapsulation comprenant au moins une couche « active » interposée entre des couches barrière inorganiques non
10 métalliques imperméables à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Les couches barrières sont réalisées en un oxyde métallique stœchiométrique, l'oxyde de silicium stœchiométrique (SiO_2) ou un oxynitrure de silicium (SiN_xO_y) par dépôt de couches atomiques (ALD). Cette technique permet d'obtenir des couches stœchiométriques denses avec seulement quelques défauts de type
15 « piquûre ». Les couches actives sont constituées par (ou, en tout cas, contiennent) au moins un oxyde non-stœchiométrique présentant un défaut d'oxygène, par exemple SiO_x avec x inférieur à 2 et typiquement x proche de 1 (par exemple $0,8 \leq x \leq 1,2$). Ces oxydes capturent l'oxygène ou la vapeur d'eau ayant franchi une couche barrière supérieure, typiquement à cause de
20 la présence de défauts ponctuels ou piquûres, et réagissent avec eux en formant des oxydes stœchiométriques dont la qualité barrière permet de compenser au moins pour partie la défaillance de la couche barrière supérieure. Par ailleurs, la réaction d'un oxyde non-stœchiométrique présentant une lacune en oxygène avec la vapeur d'eau, H_2O , produit du
25 dihydrogène gazeux H_2 ce qui crée une surpression locale. On suppose que cette surpression puisse avoir pour effet de faire diffuser le dihydrogène à travers le ou les défauts de la couche barrière qui recouvre la couche active en entraînant avec soi la vapeur d'eau et l'oxygène ayant pu y pénétrer.

Ainsi, un objet de l'invention est un dispositif encapsulé
30 comprenant :

- un composant optoélectronique organique présentant au moins une surface, dite sensible, devant être protégée de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau ; et

- une structure multicouche d'encapsulation recouvrant au moins ladite surface sensible, comprenant au moins une couche en matériau organique interposée entre une première et une deuxième couche barrière en matériau inorganique non métallique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau ;

caractérisé en ce que :

- lesdites couches barrières sont en un matériau choisi parmi un oxyde métallique stœchiométrique, l'oxyde de silicium stœchiométrique et un oxynitride de silicium, et réalisées par dépôt de couches atomiques, et en ce que :

- ladite structure multicouche d'encapsulation comprend également au moins une couche, dite active, contenant un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène, également interposée entre ladite première et ladite deuxième couche barrière.

Selon différents modes de réalisation d'un tel dispositif :

- Ladite couche active peut être déposée sur ladite couche organique.
- Ladite structure multicouche d'encapsulation peut comprendre une pluralité de paires couche active – couche barrière, réalisées au-dessus de ladite première couche barrière, la structure se terminant par ladite deuxième couche barrière.
- Ladite structure multicouche d'encapsulation peut être sensiblement transparente à la lumière visible.
- Ladite couche active peut contenir un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène compris entre 40% et 60%.
- Ladite couche active peut contenir au moins un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène choisi parmi : SiO_x avec $0 < x < 2$ et avantageusement $0,8 \leq x \leq 1,2$; et MoO_x avec $0 < x < 3$.

- Ledit composant peut être choisi parmi une diode électroluminescente organique et une cellule photovoltaïque organique, être déposé sur un substrat et comporter une région active, ladite surface sensible étant une surface de ladite région active orientée à l'opposée dudit substrat.

5 Un autre objet de l'invention est un procédé d'encapsulation d'un composant optoélectronique organique présentant au moins une surface, dite sensible, devant être protégée de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) réaliser, par dépôt de couches atomiques, sur ou au-
10 dessus de ladite surface sensible, une première couche barrière en un matériau inorganique non métallique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, choisi parmi un oxyde métallique stœchiométrique, l'oxyde de silicium stœchiométrique et un oxynitride de silicium ;

b) déposer, sur ou au-dessus de ladite première couche
15 barrière, un empilement de couches comprenant au moins une couche en matériau organique et une couche, dite active, contenant un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène ; et

c) réaliser, par dépôt de couches atomiques, sur ou au-
20 dessus dudit empilement de couches, une deuxième couche barrière en matériau inorganique non métallique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, également choisi parmi un oxyde métallique stœchiométrique, l'oxyde de silicium stœchiométrique et un oxynitride de silicium.

Selon différents modes de réalisation d'un tel procédé :

- Chacune desdites étapes a) et c) peut comprendre au
25 moins une opération de dépôt d'au moins un matériau inorganique non métallique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau par une technique choisie parmi : le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt physique en phase vapeur ; le dépôt de couches atomiques et la pulvérisation cathodique.

- Ladite étape b) peut comprendre une opération de dépôt
30 d'au moins un oxyde non stœchiométrique par une technique choisie parmi : le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, le dépôt physique en phase vapeur et la pulvérisation cathodique.

- Ledit composant peut être choisi parmi une diode électroluminescente organique et une cellule photovoltaïque organique, être déposé sur un substrat et comporter une région active, ladite surface sensible étant une surface de ladite région active orientée à l'opposée dudit substrat, ainsi que des contacts électriques, lesdites étapes a) à c) étant mises en œuvre par des opérations de dépôt sélectif de telle sorte que lesdits contacts électriques ne soient pas recouverts par lesdites couches.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite en référence aux dessins annexés donnés à titre d'exemple et qui représentent, respectivement :

- La figure 1, une vue en coupe d'un dispositif encapsulé selon un premier mode de réalisation de l'invention ; et
- La figure 2, un graphique illustrant les taux de défaillance en fonction du temps d'écrans OLEDs encapsulés conformément à l'invention et à l'art antérieur.

La figure 1 illustre un dispositif selon un mode de réalisation de l'invention, se présentant sous la forme d'un empilement de couches minces – C, B1, O, A, B2 et F – sur un substrat S.

Le substrat S doit être adapté au composant optoélectronique organique C à encapsuler ; il peut s'agir par exemple d'un substrat en silicium, en verre ou en plastique dans le cas d'un dispositif flexible. Le substrat peut inclure, en fonction du composant, des fonctions telles qu'une électronique de contrôle.

Le composant C, déposé sur le substrat S, doit être encapsulé pour être protégé de l'air et de l'eau. Il peut s'agir, notamment, d'une OLED, une micro-batterie ou une cellule photovoltaïque organique (OPV). Dans la suite on considèrera le cas d'une OLED, formée par un empilement de couches minces organiques enfermé entre deux couches conductrices inorganiques formant l'anode et la cathode.

Au-dessus de la face supérieure (opposée au substrat) du composant C se trouve une structure multicouche d'encapsulation comprenant, dans l'ordre :

- Une première couche barrière B1, imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Cette couche – inorganique et non métallique – peut être constituée par (ou, plus généralement, comprendre) un oxyde métallique stœchiométriques tel que TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , l'oxyde de silicium stœchiométriques SiO_2 ou un oxynitride de silicium SiN_xO_y . Dans les applications optiques, ce matériau barrière doit avantageusement être transparent. Comme indiqué plus haut, la couche B1 est déposée par ALD (dépôt de couches atomiques). Son épaisseur dépend des contraintes liées au composant à encapsuler. Par exemple, on peut utiliser 10 – 50 nm d'alumine (Al_2O_3).

- Une couche organique de planarisation O, par exemple en un matériau tel qu'une résine (photosensible ou non), un polymère, ou un parylène, est ensuite déposée au-dessus de la première couche barrière B1. Ce dépôt peut être effectué à la tournette, par PVD, CVD, impression par jet d'encre etc. L'épaisseur de cette couche organique O est limitée par les contraintes liées au composant, elle peut être par exemple de 50-500nm dans le cas d'un micro-écran OLED. La couche organique de planarisation est généralement nécessaire pour compenser le relief du composant à protéger, qui est épousé par la première couche barrière réalisée par ALD – une technique très conformante. La planarisation permet d'assurer une meilleure uniformité de l'épaisseur des couches déposées ultérieurement. De préférence, la couche organique O est déposée au-dessus de la première couche barrière B1 pour ne pas dégrader le composant à protéger.

- Une couche « active » A constituée par (ou, plus généralement, comprenant) un dépôt d'au moins un oxyde non stœchiométrique tel que SiO_x ($0 < x < 2$), MoO_x , ou tout autre oxyde comportant une lacune en oxygène. Ce dépôt peut être effectué par toute méthode de dépôt sous vide ou sous atmosphère contrôlée, par exemple sous azote (il est particulièrement important de protéger l'oxyde actif de la vapeur d'eau). Parmi les méthodes de dépôt susceptibles d'être utilisées on peut citer le PE-CVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma), le PVD (dépôt chimique en phase vapeur), la pulvérisation cathodique. L'épaisseur du dépôt

est dépendante des contraintes liées au dispositif (absorption optique, encombrement, résistance à la flexion ou autres contraintes...), elle peut par exemple être comprise entre 25nm et 100nm pour des micro-écrans OLED. La stœchiométrie de l'oxyde (valeur de « x », c'est-à-dire teneur en oxygène) peut être contrôlée à l'aide d'une atmosphère contrôlée, par exemple en fixant la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère contrôlée à l'aide d'un contrôleur de flux de masse (MFC de l'anglais « mass flow controller »).

- Une deuxième couche barrière B2, analogue à la couche B1 précitée. La couche active A et, accessoirement, la couche organique O assurent la décorrélation des défauts ponctuels des couches barrière B1 et B2.

Lorsque le dispositif optoélectronique organique doit émettre ou recevoir de la lumière à travers ladite structure d'encapsulation, les matériaux formant les différentes couches doivent être choisis de telle sorte qu'elle soit sensiblement transparente. Cette exigence pose une contrainte sur la teneur en oxygène de l'oxyde non stœchiométrique de la couche active. En effet, dans de nombreux cas (et notamment dans celui du SiO_x), plus un tel oxyde est pauvre en oxygène, plus il sera absorbant ; réciproquement, plus il sera proche d'une composition stœchiométrique, plus il sera transparent - mais moins il sera apte à réagir avec O_2 et H_2O . Il faudra donc trouver un compromis entre transparence et réactivité de l'oxyde non stœchiométrique, en prenant également en compte son épaisseur. Typiquement, on pourra utiliser des oxydes présentant une lacune en oxygène compris entre 20% ou 25% - mais de préférence au moins 40% - et 60%, avec une épaisseur totale (en prenant en compte la possibilité d'avoir plusieurs couches actives – v. infra) comprise entre 20 et 100nm. La lacune en oxygène D d'un oxyde M_yO_x est donnée par : $(s-x)/s \cdot 100\%$, « s » étant la valeur de l'indice « x » dans la composition stœchiométrique ; par exemple, dans le cas de $\text{SiO}_{0,8}$ on a $x=0,8$ et $s=2$ ce qui donne $D = (2 - 0,8)/2 \cdot 100 = 60\%$. Dans le cas de $\text{SiO}_{1,5}$ on aura $D=(2-1,5)/2 \cdot 100 = 25\%$. Un bon compromis entre transparence et

réactivité peut être obtenu, par exemple, avec SiO_x avec $1 \leq x \leq 1,5$ ou, de préférence $0,8 \leq x \leq 1,2$.

On remarquera que la structure multicouche d'encapsulation de la figure 1 se différencie d'une encapsulation SHB connue de l'art antérieur essentiellement par l'introduction de la couche active A dans l'espace compris entre la première couche barrière B1 (couche barrière intérieure) et la deuxième couche barrière B2 (couche barrière extérieure).

Dans le cas de la figure 1 la couche organique O est déposée entre la première couche barrière et la couche active A, et la deuxième couche barrière B2 est déposée directement sur cette dernière. D'autres possibilités peuvent cependant être envisagées ; par exemple, la couche active A pourrait être déposée directement sur la première couche barrière B1, la couche organique O étant interposée entre ladite couche active et la deuxième couche barrière ; ou encore, la structure d'encapsulation peut comprendre deux couches organiques intercalées, respectivement entre les couches inorganiques B1 et A d'une part et A et B2 d'autre part ; ces deux variantes sont plus complexes à mettre en œuvre car les procédés doivent être effectués sous atmosphère inerte. Il est également possible de réaliser des empilements plus complexes, comportant plusieurs répétitions des motifs A – B2 (cette possibilité est représentée par le symbole « $\times n$ » sur la figure 1), voire O – A – B2 (cette possibilité est représentée par le symbole « $\times m$ » sur la figure 1) et/ou A – O – B2. Ce qui est important est que la structure multicouche comporte un empilement comprenant au moins une couche active en oxyde non stœchiométrique avec une lacune en oxygène et une couche organique de planarisation, ledit empilement étant enfermé entre deux couches barrières inorganiques et non métalliques réalisées par ALD.

Une couche ou structure multicouches F, dite « fonctionnelle », peut être déposée au-dessus de la couche barrière supérieure afin de réaliser toute fonction utile au dispositif ; la structure F peut comprendre, par exemple, une couche de protection contre les rayures et/ou un filtre coloré et/ou un traitement antireflet etc. Elle est optionnelle.

Sur la figure 1, la structure multicouche d'encapsulation semble recouvrir complètement le composant C. En pratique, toutefois, certaines parties non sensibles du composant pourront être dégagées, en particulier des contacts électriques permettant d'alimenter ledit composant. Ce
5 dégagement peut être obtenu en déposant les différentes couches de manière sélective, par exemple, à l'aide d'un pochoir ou masque, ou par gravure après dépôt.

Les performances d'une encapsulation sont typiquement définies par le taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR de l'anglais
10 « Water Vapor Transmission Rate ») mesuré en g/m²/h. Cet indicateur est typiquement mesuré en étuve humide avec une atmosphère qui permet l'accélération de la défaillance de la structure barrière. On définit de plus un indicateur nommé « lag-time » (temps de retard) qui mesure le temps nécessaire à l'apparition du premier défaut. Ces deux indicateurs sont
15 typiquement établis par la méthode dite du « Calcium-test », qui consiste à mesurer l'oxydation d'un plot de Calcium déposé sous la couche barrière. Cette mesure est généralement effectuée par l'intermédiaire de la résistivité électrique, ou de la transparence optique.

Cependant un autre indicateur plus représentatif dans le
20 cadre industriel est le taux de défaillance de dispositifs initialement sans défauts, après un temps indiqué en étuve humide. Cet indicateur est une mesure indirecte des deux indicateurs discutés ci-dessus (WVTR et lag-time). Il possède l'avantage de pouvoir être déterminé sur une structure complète comprenant les couches OLED ainsi que le substrat.

25 Une structure d'encapsulation selon l'invention a été testée en mesurant le taux de défaillance d'écrans OLED présentant les caractéristiques suivantes :

- substrat en silicium comprenant une couche de métallisation et une anode pixellisée avec une taille de pixels de l'ordre de
30 5µm ;
- les composants sensibles à encapsuler sont des OLED composées d'empilements : anode métallique pixellisée / empilement OLED

de couches organiques/ cathode métallique, « capping layer » en SiO_x (destiné à favoriser l'extraction de lumière) ;

- l'encapsulation est du type illustré sur la figure 1, mais sans couche de fonctionnalisation F. Plus particulièrement :

5 - la première couche barrière B1 consiste en 20-30 nm d' Al_2O_3 et est déposée par ALD ;

 - la couche organique de planarisation, O, consiste en 300nm d'une résine photosensible déposée à la tournette. La photosensibilité de la résine sera exploitée ultérieurement, en l'insolant et en la développant
10 pour dégager les contacts électriques et la zone de découpe.

La couche active d'oxyde non-stœchiométrique A est réalisée en SiO_x avec x proche de 1 (valeur exacte de « x » non connue, mais comprise entre 0,8 et 1,2) déposé par PVD sous vide. Elle n'est jamais mise en contact avec l'atmosphère. Dans un but de comparaison, on considère
15 deux épaisseurs différentes de cette couche : 25 nm et 100 nm.

La deuxième couche barrière B2 consiste, elle aussi, en 20-30 nm d' Al_2O_3 et est déposée par ALD.

A titre de référence, ont également été considérés des écrans dans lesquels la couche d'oxyde non stœchiométrique A n'a pas été déposée.
20 Il s'agit donc d'une encapsulation de type « SHB » conventionnelle.

Des essais ont été réalisés sur des plaques comprenant chacune 288 écrans potentiellement utilisables. Ces plaques ont été testées initialement de manière automatisée en prenant une photographie de chaque écran. Ces photographies ont été triées à l'aide d'un logiciel afin de
25 déterminer l'échantillon de chaque plaque, c'est-à-dire les écrans ne présentant aucun défaut initialement.

Les plaques ont ensuite été soumises à une atmosphère contrôlée en étuve humide (60°C/90% d'humidité) par périodes de 168h, toutes les plaques étant soumises à l'atmosphère au sein de la même étuve.

30 A chaque période de 168h d'étuvage, les plaques ont été testées à nouveau en prenant une photographie de chaque écran puis en triant ces photographies pour détecter les défauts. On a cherché

particulièrement à repérer les défauts de type points noirs (zones non émissives) qui sont caractéristiques de défauts provoqués par la pénétration d'eau à travers l'encapsulation.

Les résultats du tri ont été comparés afin de quantifier le
5 nombre d'écrans ayant développé un défaut au cours du vieillissement, c'est-à-dire les écrans pour lesquelles l'encapsulation a présenté une défaillance.

Ces résultats sont présentés sur la figure 2. On peut remarquer que l'ajout d'une couche très mince (25 nm) d'oxyde non-stœchiométrique avec une lacune en oxygène améliore très sensiblement la
10 protection assurée par un empilement SHB, réduisant le taux de défaillance d'environ un facteur 5. L'augmentation à 100 nm de l'épaisseur de cette couche fournit une amélioration supplémentaire, significative surtout pour des temps d'étuve longs (supérieurs à 500 h).

REVENDEICATIONS

1. Dispositif encapsulé comprenant :

- un composant optoélectronique organique (C) présentant
5 au moins une surface, dite sensible, devant être protégée de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau ; et
 - une structure multicouche d'encapsulation recouvrant au moins ladite surface sensible, comprenant au moins une couche en matériau organique (O) interposée entre une première (B1) et une deuxième (B2)
10 couche barrière en matériau inorganique non métallique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau ;
caractérisé en ce que :
 - lesdites couches barrières sont en un matériau choisi parmi un oxyde métallique stœchiométrique, l'oxyde de silicium
15 stœchiométrique et un oxynitrure de silicium, et réalisées par dépôt de couches atomiques, et en ce que
 - ladite structure multicouche d'encapsulation comprend également au moins une couche (A), dite active, contenant un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène, également interposée
20 entre ladite première et ladite deuxième couche barrière.

2. Dispositif selon la revendication 1 dans lequel ladite couche active est déposée sur ladite couche organique.

25 3. Dispositif selon la revendication 1 dans lequel ladite structure multicouche d'encapsulation comprend une pluralité de paires couche active – couche barrière réalisées au-dessus de ladite première couche barrière, la structure se terminant par ladite deuxième couche barrière.

4. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite structure multicouche d'encapsulation est sensiblement transparente à la lumière visible.

5 5. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite couche active contient un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène compris entre 40% et 60%.

6. Dispositif selon l'une des revendications précédentes
10 dans lequel ladite couche active contient au moins un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène choisi parmi :

- SiO_x avec $0 < x < 2$ et avantageusement $0,8 \leq x \leq 1,2$; et
- MoO_x avec $0 < x < 3$.

15 7. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit composant (C) est choisi parmi une diode électroluminescente organique et une cellule photovoltaïque organique, est déposé sur un substrat (S) et comporte une région active, ladite surface sensible étant une surface de ladite région active orientée à l'opposée dudit
20 substrat.

8. Procédé d'encapsulation d'un composant optoélectronique organique (C) présentant au moins une surface, dite sensible, devant être protégée de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau,
25 caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) réaliser, par dépôt de couches atomiques, sur ou au-dessus de ladite surface sensible, une première couche barrière (B1) en un matériau inorganique non métallique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, choisi parmi un oxyde métallique stœchiométrique, l'oxyde de silicium
30 stœchiométrique et un oxynitride de silicium ;

b) déposer, sur ou au-dessus de ladite première couche barrière, un empilement de couches comprenant au moins une couche en

matériau organique (O) et une couche (A), dite active, contenant un oxyde non stœchiométrique présentant une lacune en oxygène ; et

- c) réaliser, par dépôt de couches atomiques, sur ou au-dessus dudit empilement de couches, une deuxième couche barrière (B2) en matériau inorganique non métallique imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau, également choisi parmi un oxyde métallique stœchiométrique, l'oxyde de silicium stœchiométrique et un oxynitrure de silicium.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel ladite étape b) comprend une opération de dépôt d'au moins un oxyde non stœchiométrique par une technique choisie parmi : le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, le dépôt physique en phase vapeur et la pulvérisation cathodique.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel ladite étape b) comprend également une opération de dépôt d'au moins une couche en matériau organique par une technique choisie parmi : le dépôt à la tournette, l'impression par jet d'encre, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt physique en phase vapeur.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10 dans lequel ledit composant (C) est choisi parmi une diode électroluminescente organique et une cellule photovoltaïque organique, est déposé sur un substrat (S) et comporte une région active, ladite surface sensible étant une surface de ladite région active orientée à l'opposée dudit substrat, ainsi que des contacts électriques, lesdites étapes a) à c) étant mises en œuvre par des opérations de dépôt sélectif de telle sorte que lesdits contacts électriques ne soient pas recouverts par lesdites couches.

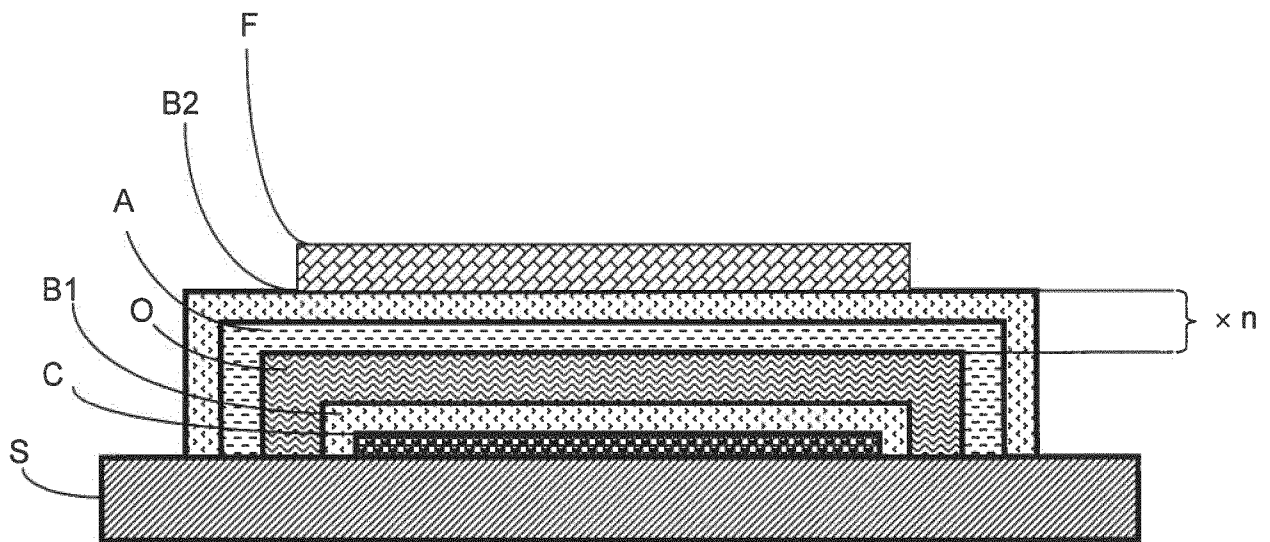


Fig. 1

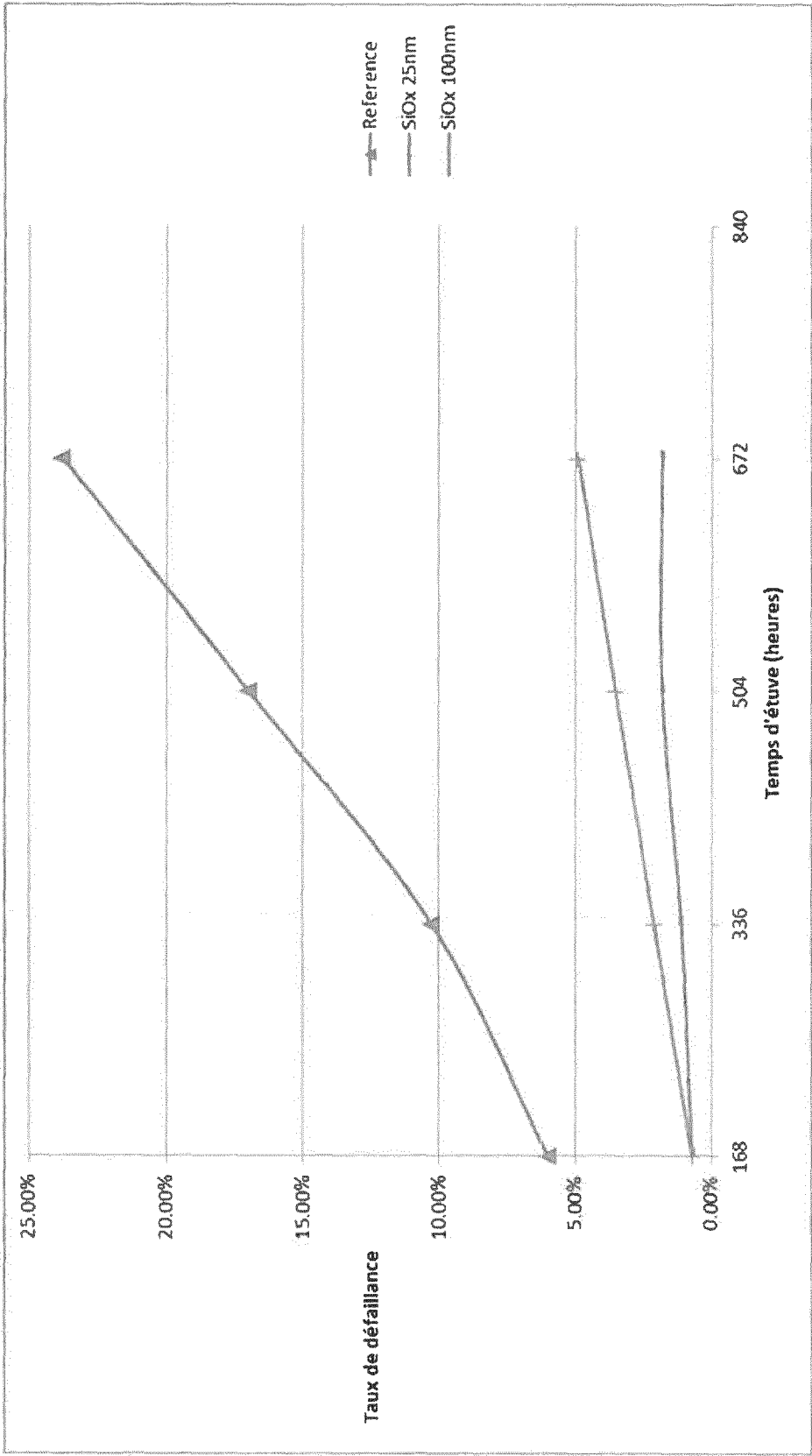


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/065616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/52
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 958 795 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 14 October 2011 (2011-10-14) page 11, line 18 - page 13, line 2; figure 6	1-11
Y	US 2007/273280 A1 (KIM SANG-YEOL [KR] ET AL) 29 November 2007 (2007-11-29) paragraphs [0042] - [0044], [0046], [0047]; figures 2,3	1-11
A	FR 2 973 941 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 October 2012 (2012-10-12) the whole document	1-11
A	EP 2 055 734 A2 (FUJIFILM CORP [JP]) 6 May 2009 (2009-05-06) paragraph [0026]	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2015

Date of mailing of the international search report

19/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fratiloiu, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/065616

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2958795	A1	14-10-2011	EP 2559080 A1 20-02-2013
			FR 2958795 A1 14-10-2011
			JP 2013524473 A 17-06-2013
			KR 20130041806 A 25-04-2013
			US 2013049580 A1 28-02-2013
			WO 2011128802 A1 20-10-2011
US 2007273280	A1	29-11-2007	CN 101079473 A 28-11-2007
			JP 2007317646 A 06-12-2007
			KR 20070113672 A 29-11-2007
			US 2007273280 A1 29-11-2007
FR 2973941	A1	12-10-2012	EP 2697829 A1 19-02-2014
			FR 2973941 A1 12-10-2012
			JP 2014511019 A 01-05-2014
			KR 20140029439 A 10-03-2014
			US 2014124767 A1 08-05-2014
			WO 2012140539 A1 18-10-2012
EP 2055734	A2	06-05-2009	AT 538170 T 15-01-2012
			EP 2055734 A2 06-05-2009
			JP 4995137 B2 08-08-2012
			JP 2009018569 A 29-01-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/065616

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01L51/52
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 958 795 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 14 octobre 2011 (2011-10-14) page 11, ligne 18 - page 13, ligne 2; figure 6	1-11
Y	----- US 2007/273280 A1 (KIM SANG-YEOL [KR] ET AL) 29 novembre 2007 (2007-11-29) alinéas [0042] - [0044], [0046], [0047]; figures 2,3	1-11
A	----- FR 2 973 941 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 12 octobre 2012 (2012-10-12) le document en entier	1-11
A	----- EP 2 055 734 A2 (FUJIFILM CORP [JP]) 6 mai 2009 (2009-05-06) alinéa [0026]	1-11



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 octobre 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/10/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fratiloiu, Silvia

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/065616

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2958795	A1	14-10-2011	EP 2559080 A1	20-02-2013
			FR 2958795 A1	14-10-2011
			JP 2013524473 A	17-06-2013
			KR 20130041806 A	25-04-2013
			US 2013049580 A1	28-02-2013
			WO 2011128802 A1	20-10-2011

US 2007273280	A1	29-11-2007	CN 101079473 A	28-11-2007
			JP 2007317646 A	06-12-2007
			KR 20070113672 A	29-11-2007
			US 2007273280 A1	29-11-2007

FR 2973941	A1	12-10-2012	EP 2697829 A1	19-02-2014
			FR 2973941 A1	12-10-2012
			JP 2014511019 A	01-05-2014
			KR 20140029439 A	10-03-2014
			US 2014124767 A1	08-05-2014
			WO 2012140539 A1	18-10-2012

EP 2055734	A2	06-05-2009	AT 538170 T	15-01-2012
			EP 2055734 A2	06-05-2009
			JP 4995137 B2	08-08-2012
			JP 2009018569 A	29-01-2009
