



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월12일
 (11) 등록번호 10-1772135
 (24) 등록일자 2017년08월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1L 51/52 (2006.01) HO1L 51/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 HO1L 51/5256 (2013.01)
 HO1L 51/5237 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7035405(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2014년06월30일
 심사청구일자 2016년02월26일
- (85) 번역문제출일자 2015년12월14일
- (65) 공개번호 10-2016-0016855
- (43) 공개일자 2016년02월15일
- (62) 원출원 특허 10-2015-7035356
 원출원일자(국제) 2014년06월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/044954
- (87) 국제공개번호 WO 2014/210613
 국제공개일자 2014년12월31일
- (30) 우선권주장
 61/841,287 2013년06월29일 미국(US)
 61/976,420 2014년04월07일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 WO2006067952
 KR1020130021750 A
 KR1020120107331 A
 KR101998070940 A

- (73) 특허권자
 아이스트론 에스이
 독일 헤르쾨겐라트 도른카울슈트라쎄 2 (우:
 52134)
- (72) 발명자
 세이브스, 스티븐, 이.
 미국 94538 캘리포니아 프리몬트 스피나커 코트
 3754
 위스노스키, 앨런, 비.
 미국 94538 캘리포니아 프리몬트 스피나커 코트
 3754
 갈레우스키, 카를
 미국 94538 캘리포니아 프리몬트 스피나커 코트
 3754
- (74) 대리인
 특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이옥우

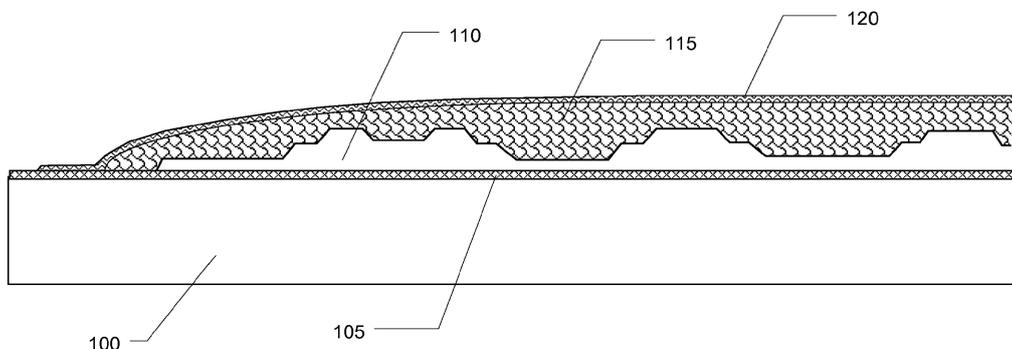
(54) 발명의 명칭 **고성능 코팅들을 증착하기 위한 방법 및 캡슐화된 전자 디바이스들**

(57) 요약

산소 및 수증기에 대한 노출로부터 하부에 놓인 층들을 보호하거나 광학적 기능들을 제공하는, 중합체 또는 다른 재료들상에 다층 구조물들을 형성하기 위한 방법이 개시된다. 신규한 디바이스들이 또한 개시되며, 이는 다층 보호 구조물들 및 AMOLED, OLED 라이팅(lighting) 및 광전지 디바이스들 양자 모두를 포함할 수 있다. 보호 다

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1a



층 구조물 자체는 상이한 밀도 또는 조성을 갖는 재료의 매우 얇은 적어도 3개의 층들을 기판상에 연속 증착함으로써 만들어질 수 있다. 이러한 막의 증착을 위한 일부 방법들에서, 층들은 막의 유닛 두께 당 이온 충격의 에너지를 변화시킴으로써 증착된다. 구조물의 임의의 층은, 실리콘 질화물, 실리콘 산화물, 실리콘 산질화물, 또는 금속성 질화물 또는 산화물의 재료들 중 하나 또는 그 초과를 포함할 수 있다. 이로부터 이득을 얻는 특정한 상업적 애플리케이션들은 라이팅 및 디스플레이들을 포함하여 광전지 디바이스들 또는 유기발광 다이오드 디바이스들(OLED)을 제조하는 것을 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/5253 (2013.01)

H01L 51/56 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

페디스털(1010) 상에서 움직이는 기관(1062)상에 코팅을 형성하기 위한 장치로서,

상기 페디스털(1010)은 임피던스(Z)를 통해 접지되며,

상기 장치는,

2개의 세장형 전극들(1051, 1052) - 상기 세장형 전극들(1051, 1052) 각각은 자신의 폭보다 더 길며, 상기 폭은 기관 모션 방향을 따라 측정됨 -,

상기 전극들(1051, 1052) 사이의 제 1 갭,

상기 전극들(1051, 1052) 각각과 상기 기관(1062) 사이의 제 2 갭,

상기 전극들(1051, 1052) 사이에서 상기 기관(1062)을 향해 아래로 반응물 가스 및 혼합물의 주입을 위한 제 1 매니폴드(1054),

아래쪽으로 흐르는 반응물 가스 또는 혼합물에, 막 증착을 위한 적어도 하나의 전구체 가스의 주입을 위한 제 2 매니폴드(1057),

상기 전극들(1051, 1052) 사이의 상기 제 1 갭에서 제 1 플라즈마(1067)에 전력의 대부분이 집중되는 90° 를 초과하는 위상각으로, 상기 전극들(1051, 1052)에 제 1 AC 전력을 전달하는 제 1 전력 공급부(1058), 및

상기 전극들(1051, 1052)에 제 2 AC 전력을 전달하기 위한 제 2 전력 공급부(1063) - 상기 제 2 AC 전력은 상기 제 1 AC 전력보다 상기 전극들(1051, 1052)에 대해 더 위상이 합치하고, 상기 전극들(1051, 1052)과 기관(1062) 사이의 상기 제 2 갭에서 제 2 플라즈마(1068)에 전력의 대부분을 제공함 -

를 포함하는,

기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 갭의 크기는 상기 전극들(1051, 1052)의 높이보다 작은,

기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 갭은 상기 전극들(1051, 1052)의 폭보다 작은,

기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 전력 공급부(1063)는, 임피던스 매칭 및 2차(secondary) 회로 엘리먼트(1059), 하나 초과의 전극(1051, 1052)에 전력을 제공하기 위한 스플리터(splitter)를 포함하는,

기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 세장형 전극들(1051, 1052) 각각은 자신의 높이보다 긴,
 기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 페디스틸과 접지 사이의 임피던스의 크기는 10 Ohms 미만인,
 기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 제 2 갭의 최소 크기에 대한 상기 제 1 갭의 최소 크기의 비는 0.25 내지 4인,
 기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 전극들(1051, 1052)은 절연 스탠드오프(1053)에 의해 지지되는,
 기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 제 1 전력 공급부(1058)는 rf 및 VHF 주파수 밴드들 중 하나 또는 그 초과에서 전력을 제공할 수 있는,
 기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 제 1 플라즈마(1067) 및 상기 제 2 플라즈마(1068)의 각각의 강도 또는 전력 밀도는 2개의 상이한 전력 공급부들(1058, 1063)의 전력을 변화시킴으로써 독립적으로 제어가능한,
 기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 11

제 8 항에 있어서,
 상기 제 1 매니폴드(1054)는, 상기 스탠드오프(1053)에 위치되며, 상기 제 1 플라즈마(1067)에서 활성화되는 반응물 가스를 주입하기 위한 작은 홀들 또는 슬롯들(1005)을 포함하는,
 기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 상기 제 2 매니폴드(1057)는 상기 전극들(1051, 1052) 각각에 위치되는,
 기관상에 코팅을 형성하기 위한 장치.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 출원은 2013년 6월 29일 출원된 미국 가출원 일련번호 제 61/841,287호 및 2014년 4월 7일 출원된 가출원 일련번호 제 61/976,420호를 우선권으로 청구하는 실용 출원이며; 이로써 그 내용은 인용에 의해 본원에 포함된다.

[0002] 본 발명은 산소 및 수증기의 침투를 방지하거나 반사방지 또는 광학적 필터링을 제공하기 위한 배리어들로서 고성능 코팅들을 증착하기 위한 방법에 관련된다.

배경기술

[0003] 습기, 산소 및 다른 케미컬들(chemicals)에 민감한 하부에 놓인 재료를 보호하는 박막들이 많은 산업 프로세스들에서 일반적으로 사용된다. 애플리케이션들의 범위는 음식 패키징, 안경 렌즈의 하드 코팅 및 유리창에서부터 집적 회로들, 디스플레이 스크린들 및 광전지 패널들의 보호까지 미친다. 이러한 박막들은 조밀하며, 하부에 놓인 층에 대한 우수한 접착력을 가지며, 제품의 수명을 위해 금이 가거나 벗겨지지 않아야 한다. 일부 경우들에서, 코팅은 밀폐 밀봉(hermetic seal)되어, 수증기 및 산소를 방지할 필요가 있으며, 이러한 경우, 코팅은 하부에 놓인 구조 또는 디바이스의 균일한 얇은 영역들의 기능을 방해할 수 있는 아주 작은 핀홀 누설들을 너무 많이 갖지 말아야 한다. 더욱이, 배리어가 가장 타이트할 필요가 있는 OLED 디스플레이 스크린들, 라이팅 패널들 또는 유기 광전지 패널들과 같은 가장 높은 가치의 애플리케이션들 대부분의 경우, 하부 층들은, 일부 경우들에서 십씨 100도를 약간 초과하고 일부 중합체들의 경우 약 75도 미만인 범위의 제한을 초과하는 온도로 제조되는 동안 노출되지 않아야 한다. 플렉서블 회로 및 스크린들과 같은 일부 새로운 제품들에서, 보호될 필요가 있는 디바이스는 플렉서블 기판 재료 상에 구축될 것이고 보호 기능이 손상되는 것을 유발하지 않고 반복적으로 구부러질 수 있어야 한다.

[0004] 현재, 증착된 코팅들의 접착은 고 습윤성 중합체 층들로 된 중간 층을 우선 배치하거나 표면을 비활성 플라즈마로 처리함으로써 달성된다. 애플리케이션이 비용에 매우 민감한 경우, 이러한 습윤성 중합체들을 사용하는 것은 너무 고가이며, 많은 저렴한 플라스틱들의 경우, 비활성 가스 처리는 하드 코팅의 적절한 접착을 증진시키는데 효율적이지 않다고 판명되었다. 따라서, 코팅들의 적절한 접착을 보장하는 더욱 효율적이고 덜 비싼 방법이 요구된다.

[0005] 이렇게 낮은 온도들에서 조밀한 밀폐 배리어 층들의 증착을 위해, 기판 상으로의 타겟 재료의 스퍼터링은 사용되는 가장 일반적인 방법이다. 이러한 기술은 약 100°C나 그 미만인 기판 온도에서 매우 잘 작용하지만, 이러한 기술은 상당한 열을 발생시키고 종종 배리어들만큼 비정질적이고 효율적이지 않은 막들을 생성한다. 플라스틱 또는 중합체 기판이 두껍거나 효율적으로 냉각될 수 없는 일부 애플리케이션들의 경우, 스퍼터링은 기판의 가열로 인해 용인될 수 없을 수도 있다. 플라즈마 강화 CVD는 기판에 대한 제한 온도가 약 250°C를 초과하는 애플리케이션들에서 매우 우세하게 사용되었지만, 100°C 미만의 기판 온도들에서 고품질 유전체들의 상업적으로 경쟁력 있는 증착 레이트를 제공할 수 없었다.

[0006] 밀폐 캡슐화 프로세스들을 위한 몇몇 새롭고 매우 까다로운, 고가의 애플리케이션들이 존재한다. 이것들 중에서, 유기 및 CIGS 광전지 디바이스(PV)의 캡슐화, 및 라이팅 및 디스플레이들(Active Matrix OLED=AMOLED) 모두를 위한 유기 발광 다이오드(OLED) 디바이스들의 캡슐화가 존재한다. 이러한 애플리케이션들은 모두 캡슐화가 가시광에 대해 매우 투과적이고 습기 및 산소 침투에 매우 낮은 강력한 요구 조건을 가진다. 광전 변환을 위한 유기 중합체 또는 CIGS와 같은 박막 재료를 이용하는 솔라 패널들은 10^{-4} 내지 10^{-5} gm/m²-day 범위의 수증기 투과율을 갖는 캡슐화를 요구한다. 이러한 애플리케이션의 경우, 최종 제품이 경쟁력이 있도록 비용이 또한 매우 낮아야 한다. OLED 라이팅 및 유기 PV 모듈들과 같은 애플리케이션들의 경우, 이러한 패널들 또는 웨브의 총 비용이 US\$60/m² 미만이고 심지어 US\$30/m² 만큼 낮을 필요가 있기 때문에, 제곱미터당 비용은 약 US\$10/m² 또는 그 미만이어야 한다. CIGS 캡슐화의 경우, 비용은 \$15/m² 내지 \$20/m² 보다 크지 말아야 하며, OLED 디스플레이 캡슐화의 경우, 비용은 \$100/m²이어야 하는데, 그 이유는 디스플레이 스크린의 총 제조 비용이 약 \$1000/m² 내지 \$2000/m² 사이일 것이기 때문이다.

[0007] 가장 까다로운 애플리케이션은 AMOLED 디스플레이들에 대한 것이다. 일반적으로 사용되는 액정 디스플레이(LCD)와 비교하면, AMOLED 기술은, 저전력 소비, 더 높은 콘트라스트, 더 넓은 시야각들 및 플렉서블 기판 상에 제조될 능력을 포함하여, 많은 이득을 제공할 수 있다. 그러나 제곱 데시미터보다 큰 AMOLED 디스플레이

들-이들테면 태블릿 또는 랩톱 디스플레이들에 유용함-이 높은 수율로 제조될 수 있기 전에, 해결해야 할 실질적인 기술적 난제들이 또한 존재한다.

[0008] 특히, OLED 디바이스에서 전자 방출 층에 사용되는 낮은 일함수 금속들과 전자 수송 층 사이의 인터페이스는 산화에 의한 손상에 매우 민감하다. 따라서, 공기 중에서 유효 수명 시간을 달성하기 위해, OLED 디스플레이는, 산소 투과율(OTR)이 10^{-3} 내지 10^{-5} scc/m²-day 미만이며, 수증기 투과율(WVTR)은 심지어 핀홀들이 전혀 없는 경우에도 10^{-7} g/m²-day 미만이 되도록, 캡슐화되어야 한다. 현재, 100 마이크로 또는 그 초과 두께인 유리의 탑 커버링을 이용하는 대량 생산에서 이것이 유일하게 사용될 수 있다. 대조적으로, LCD 디스플레이는 물 또는 산소에 비교적 민감하며, 0.1 scc/m²-day 또는 g/m²-day 정도의 OTR 및 WVTR로 평가되는 캡슐화를 필요로 한다.

[0009] 이러한 캡슐화의 요구되는 타이트니스(tightness)를 이해하기 위한 기준으로서, OLED 디스플레이에 대한 공기 및 습기 누설 요건은 약 10^{-10} standard cc/sec의 He 누설 레이트를 갖는 고진공 챔버의 누설 요건과 동등하다. 이러한 고도의 진공 무결성을 갖는 고진공 챔버들은 드물지 않지만, 주의 깊은 설계를 필요로 하고, 금속 밀봉들을 사용하고, 제조하기에 비싸고 일반적으로 대량 생산되지 않는다.

[0010] OLED 영역에 대한 주변 밀봉으로 탑 유리 층을 장착함으로써 유리 기판 상에 장착될 때 OLED 디스플레이들이 충분히 캡슐화될 수 있다는 것이 입증되었다. 이러한 주변 밀봉은, 산소 및 물의 일부 침투 또는 누설을 허용하는 중합체들에 기초하기 때문에, 산소 및 물을 흡수하기 위해 OLED 주변 공간에 "게터링" 재료를 필요로 한다. 이는 고비용의 기술($\$50/\text{m}^2$ 내지 $\$100/\text{m}^2$)이며, 스마트폰들 또는 태블릿들과 같은 비교적 작고 단단한 디스플레이들에만 적합하다. 이러한 캡슐화 기술은 또한, 전면과 배면이 정확하게 동일한 온도로 유지되지 않을 경우 스트레스들과 관련하여 어려움을 겪는다. 끝으로, 이중 유리 캡슐화 방법은, 유리 커버가 극도로 얇은 경우에도 거의 플렉서블하지 않다(almost inflexible). 이는, 디스플레이들이 더 가벼우면서도 덜 깨질 것이고, LCD 기술로 간단히 만들어질 수 없는 새롭고 컴팩트한 디스플레이들로 만들어질 수 있어서, 최고가 OLED 디스플레이들이 플렉서블 디스플레이들일 것이기 때문에 극도로 제한적이다. 따라서, 새로운 캡슐화 방법이 OLED가 그 전체 포텐셜을 실현하기 위해 요구된다.

[0011] 더욱 최근에, 플라즈마 기반 CVD 방법들로 만들어진 다른 타입의 "박막" 밀폐 코팅들이 시도되었다. 특히, 이들은 무기 유전체들, 이들테면 실리콘 이산화물, 실리콘 질화물, 및 플라즈마 강화 또는 보조 증착 방법들 또는 알루미늄 산화물 및 티타늄 이산화물과 같은 그러한 재료들의 원자층 증착(ALD)에 의해 종종 만들어지는 다른 재료들이었다. 이러한 막들이 강건하고 스크래치 내성이 있도록 충분히 두꺼울 때, 이러한 막들은 매우 잘 부러지고 기판의 굴곡을 매우 잘 견디지 않는다. 더욱이, 더 강건한 더 두꺼운 종래의 PECVD 또는 PACVD 층들은 표면 결함들의 예지 주위의 열악한 본딩을 가지며, 기판의 굴곡 동안 재료의 품질이 열악한 이러한 결함들의 주위에 마이크로크랙들을 일으킨다. 이어 이러한 마이크로크랙들은 배리어 층으로 전파되고 습기의 누설 경로를 초래한다.

[0012] 비용을 줄이고, 제조 수율을 증가시키고, 그리고 라이팅(lightning) 및 디스플레이들 모두에서 OLED에 대한 애플리케이션들을 증가시키기 위해, 고-볼륨(high-volume) 챔버의 동등한 무결성(integrity)을 제공하는, 약 30 nm 내지 약 10 μm 두께의 투명한 얇은 필름들에 의한 고-볼륨 생산 캡슐화(encapsulation)를 가능하게 하는 방법들 및 툴들을 찾을 필요가 있다. 많은 상업적 애플리케이션들에 대해 유용하게 될 플렉서블(flexible) 디스플레이들의 경우, 강성의(hard) 무기 배리어들은 일반적으로, 스크린이 구부러지는(flexed) 경우, 또는 전방 표면과 후방 표면 간에 섭씨 수십도의 온도 차이가 있는 경우 크래킹(cracking)을 막기 위해, 두께가 100 nm 보다 약간 더 작을 필요가 있다. 민감한 재료 층들 내로의 대기의 결과적인 누설은 디바이스를 손상시킴으로써, 스크린 또는 라이팅 패널 상에 "블랙 스팟(black spot)"을 만든다. 다른 배리어 재료들은, 최대 10 마이크로 두께이면서 배리어 기능 및 가시 광선에 대한 높은 투명성을 모두 갖는 혼합된 유기-무기 코팅들일 수 있다.

[0013] 종래의 기술은, 이상적인 조건들 하에서 OLED 캡슐화의 요건들을 충족시킬 수 있는 능력을 갖는 얇은 배리어 필름들이 존재함을 보여준다. 무기 질화물들, 산화물들 및 산질화물들을 포함하는 필름들이 특히 적절한데, 왜냐하면 이들은 또한 투명하기 때문이다. 특히, 알루미늄 산화물, 실리콘 질화물 및 실리콘 산질화물이 일반적으로 이용된다. 이들은 고도로(highly) 투명하지만 매우 조밀한 유전체들로서, 상당한(substantial) 수분 침투를 허용하지 않으며, 그리고 상당한 생산 경험이 있는 진공 코팅 프로세스들에 의해 적용될(applied) 수 있다.

[0014] 일부 종래 기술은, 무기 배리어 층들 사이에 평탄하고(planarizing) 연성이며(soft) 플렉서블한 유기 중간층들(inter-layers)을 종종 갖는 다수의 그러한 층들을 이용함으로써, 하나의 배리어 층에서의 국부화된 입자들 또는 다른 결합들의 영향(effect)을 극복한다. 유기 중간층들의 경우, 모티베이션(motivation)은, 플렉서블 중합체 내에 결합들을 매립하고(bury), 깨끗한(clean) 중합체 표면 상에 각각의 새로운 배리어 층을 증착하는 것이다. 이는 이상적으로, 연속적인 배리어 층들 내에서 결합들의 넓은 측방향 분리(lateral separation)를 초래하며, 그에 따라, 산소 및 물 분자들의 전달을 위한 유효 경로 길이가 상당히 증가되며, 수분 이전의 매우 긴 레이턴시 기간은 디바이스에 대한 모든 층들을 투과할 수 있다. 종래 기술은, OLED 디스플레이의 연장된 수명(최대 10년)에 대해 적절한, 산소 또는 수증기 전달 레이트들(각각 OTR 및 WVTR)을 달성하기 위해, 중간층 및 배리어 필름들의, 3 내지 7개 만큼의 많은 반복된 스택들이 요구됨을 제안한다.

[0015] 유기 PV 또는 CIGS의 패널들, 모듈들 또는 시트들은 AMOLED 디스플레이 애플리케이션들 보다 더 비용에 민감하며, 이에 따라, 비용 효과적인 얇은 필름 캡슐화가, 에너지 변환 시장에서의 자신들의 경쟁력을 위해 필수적인 비용 감소들을 위한 훨씬 더 중요한 조력자(enabler)일 수 있다. 현재, PV 패널들을 제조하는 비용은 Watt 당 대략 US\$1이며, 이에 따라, 패널 비용은 제곱 미터 당 대략 \$100 내지 \$150이다. 따라서, 캡슐화 비용은 이것의 단지 약 10% 내지 15% 이어야만 하지만, 적어도 10년, 아마도 20년 초과 동안 지속되어야 한다. 패널들은 햇빛에 직접 노출될 때 대부분의 전기를 생성하기 때문에, 이러한 패널들의 대부분은, 엘리먼트들(elements) 및 먼지(dust), 및 넓은 범위들의 온도(-10°C 내지 80°C)에 대한 노출을 견딜 수 있어야만 할 것으로 예상된다. 또한, 기관의 상당한 열 팽창을 수용하도록 캡슐화가 팽창할 수 있는 것이 필수적이다. 실리콘 이산화물 및 실리콘 질화물과 같은 매우 얇은(< 30 nm) 무기 필름들이 크래킹없이 상당한 팽창을 수용할 수 있는 하지만, 더 두꺼운 필름들이 종종 크래킹된다(crack).

[0016] 이러한 패널들의 효율이 이들의 비용-효율성에 대해 중요하기 때문에, 패널들은 또한, 반사되는 광을 감소시킴으로써 패널들을 보다 효율적이게 할 수 있는 반사-방지 코팅들(anti-reflection coatings)을 구비함으로써 크게(strongly) 이득을 얻을 것이다. 또한, 먼지를 세정하는 것이 광 전달 및 효율을 감소시키지 않도록, 반사 방지 코팅이 스크래칭(scratching)을 견딜(resist) 수 있는 능력을 갖는 것이 유익할 것이다. 그러한 세정은 효율 손실을 막기 위해 일년에 몇 번 이루어져야 한다. PV 기능에 대해 유익한 상기의 모든 상이한 코팅들에 대한 비용들의 합계는, 제곱 미터 당 대략적으로 US\$15 내지 US\$20의 비용 제한들(cost limits) 내에서 유지되어야 한다. 현재, 비용 제한들 내에서 코팅들을 생산할 수 있는 알려져있는 어떠한 증착 프로세스들도 존재하지 않는다. 그러한 프로세스가 발견된다면, 이는, 전반적으로, OPV 및 CIGS에 대해 그리고 PV 기술에 대해 막대한 부양(boost)을 가져올 것이다.

[0017] 따라서, AMOLED 디스플레이들, OLED 라이팅 및 가능하게는 일부 PV 기술들에 대해, 낮은 산소 및 물 전달 레이트들을 위한 적절한 벌크 특성들을 갖는 얇은 배리어 필름들에 대한 증착 방법들이 필요하다. 또한, 그러한 방법들은, 하층들(underlayers)에 대한 캡슐화의 우수한 접착을 보장하고 그리고 시작 표면(starting surface)에서의 불완전함들(imperfections)로 인한 국부적인 결합들의 형성을 막을 필요가 있다. 또한, 제곱 미터 당 결합들의 수는 1 또는 그 미만 정도일 필요가 있고, 그리고 코팅은, 마이크로-크래킹, 배리어 기능을 잃는 것(losing barrier function) 또는 박리되는 것(peeling) 없이, - 몇몇 경우들에서, 매우 작은 곡률 반경(bending radius)을 갖는 - 만곡을 용인할 필요가 있다.

발명의 내용

[0018] 본 발명은, 다음과 같은 경제적으로 중요한 이득들 중에서 하나 이상을 갖는, 적어도 3개의 얇은 층들을 갖는 플렉서블하고 투명하고 점착성(adherent)의 다중-층 필름 구조들을 가지는 대형(large) 기관들, 연속 웹들(webs), 또는 웨이퍼들의 코팅들을 제공한다:

[0019] · 대량 생산에 있어서 매우 경쟁력있는 비용으로 실질적으로 핀홀 및 누설이 없는(pinhole and leak-free), 공기 또는 수분에 대해 민감한 재료들 및 디바이스들의 밀폐 코팅들(hermetic coatings). 그러한 코팅들은, 이들이 크래킹없이 만곡(flexure)을 또한 잘 견디고 그리고 매우 뜨겁고 습한 조건들에 잘 견디는 경우에, 더 가치가 있다.

[0020] · 딜라미네이션(de-lamination), 마이크로-크래킹 또는 변색이 없이, 만곡 및/또는 큰 온도 변동들을 잘 견디는, 플렉서블 플라스틱 필름들의 광학 코팅들.

[0021] · 크래킹 또는 박리없이, 야외의 또는 매우 가변적인 온도 조건들을 견딜 수 있는, 수분에 민감하거나 화학적으로 민감한 디바이스들 상에서의 강성의 보호 코팅들.

- [0022] [0019] 다음을 비제한적으로 포함하는, 상기의 품질들 중에서 하나 이상을 포함하는 코팅 프로세스들이, 급속하게 성장하는 비용에 민감한 시장들을 갖는 다양한 특정 애플리케이션들에 대해 이용될 수 있다:
- [0023] 1. 강성(rigid) 기관이든 플렉서블 기관이든 간에, OLED 디스플레이 디바이스들의 캡슐화.
- [0024] 2. OLED 라이팅 디바이스들의 캡슐화.
- [0025] 3. 야외의 에너지 수확(outdoor energy harvesting)을 위한 얇은 필름 광발전(PV) 디바이스들을 위한, 캡슐화 및/또는 반사-방지 코팅 및/또는 강성 코팅들(hard coatings). 이러한 이득들 중에서, 최고(most)는, 유기 PV 필름들 또는 CIGS(Copper Indium Gallium di-Selenide) PV를 갖는 모듈들 또는 연속적인 웨브 기관들이다.
- [0026] 4. 윈도우들 또는 다른 야외 활용을 위한 (아크릴 제품(acrylic) 및 PET와 같은 가장 낮은 비용의 플라스틱들을 포함하는) 플라스틱을 위한 강성 또는 보호 코팅들, 여기에서는, 크래킹 또는 필링(peeling)없이 큰 범위들의 온도 및 습도를 견딜 수 있는 능력이 요구된다.

도면의 간단한 설명

- [0027] [0020] 본 발명은 하기의 도면들과 관련하여 더 상세히 설명되는 바, 이러한 도면들은 본 발명의 특정 양상들을 나타내는 것으로 의도되지만, 본 발명의 실행에 대한 제한으로서 해석되서는 안 된다.
- [0021] 도 1a는 투과성 기관 상의 OLED 디바이스의 일반적인 피쳐들을 나타내는 개략적인 단면도를 도시하며, 이는 광-활성 재료들을 보호하기 위해 배리어들이 어디에서 요구될 수 있는 지를 도시한다.
- [0022] 도 1b는 OLED 디바이스를 도시한다.
- [0023] 도 2는 배리어 증착을 위한 이상적인 시작 표면을 도시한다.
- [0024] 도 3은 국부화된 결함들의 형성을 감소시키기 위해 배리어 필름 증착 방법이 수용해야(accommodate)하는 불완전함들을 갖는 실제(real) 표면을 도시한다.
- [0025] 도 4는 고-성능 배리어 증착 방법의 일 실시예에서의 가능한 단계들을 도시하는 흐름도를 나타낸다.
- [0026] 도 5는 매우 수분에 민감한 디바이스들의 캡슐화를 위해 적절한 코팅 구조의 단면도를 도시한다.
- [0027] 도 6은, 예시의 다층 캡슐화 막의 TEM(transmission electron micrograph)을 나타내며, 이 예시에서 더 강성이고 더 조밀한 층들은 더 어둡고 그리고 더 연성인 층들은 더 밝다.
- [0028] 도 7은, 실리콘 질화물의 예시의 코팅 구조에 대해 타원 편광법(ellipsometry)에 의해 획득된, 굴절률 및 흡수 계수 대 광의 파장을 나타낸다.
- [0029] 도 8은, 산소 함량을 나타내는 다층 실리콘 질화물 배리어 막 대 끓는 물로의 노출 이후의 깊이의 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrograph) 분석을 나타낸다.
- [0030] 도 9a는 캡슐화 프로세스를 위한 목적인 오염된 표면상의 공통 입자를 마이크로 스케일 단위로 나타내고, 도 9b는 개시된 방법 및 프로세스에 의한 부분적인 캡슐화 이후의 이러한 동일한 입자를 나타낸다.
- [0031] 도 10a는 코팅을 형성하기 위해 이용될 수 있는 세장형(elongated) 플라즈마 소스의 구성을 단면도로 나타낸다. 이 소스는 실질적으로 평행한 세장형 선형 전극들을 갖고, 여기서 rf 전력 및 가스가 제공되며 선형 소스 및 코팅 층이 기관에 적용될 수 있다.
- [0032] 도 10b는, 코팅되는 측면과는 기관의 반대 측면에 인접하게는 어떠한 전극도 갖지 않지만, 전극들 사이의 위상차가 제 1 전원에 의해 제공된 ac 전력의 위상차와 상이하게 되는 방식으로 전극들 사이에서 분할될 수 있고 그리고 제 1 전원과 상이한 주파수에 있을 수 있는 양 전극들에 연결된 제 2 ac 전원을 갖는 소스를 나타낸다.
- [0033] 도 11은, 이동 기관과 다수의 세장형 전극들 사이에 생성된 플라즈마에 가스를 주입하기 위해 샤워헤드들을 갖고 rf 또는 VHF 전력공급된 다수의 세장형 전극들을 갖는 이동 기관의 캡슐화를 위해 다층 코팅을 형성하기 위한 개략적인 플라즈마 증착 시스템을 나타낸다. 전극들은, 코팅이 적용되는 기관의 측면에 대면하고 있고, 접지 전극은 기관에 대한 지지체를 제공하는 반대 측면에 인접한다.
- [0034] 도 12는, 코팅되지 않은 기관의 측면에 인접하고 그리고 상이한 전원에 의해 대안적으로 전력공급되는 일련의 세장형 선형 전극들, 및 전술한 프로세스 가스를 공급하고 그리고 코팅될 이동 기관의 측면에 대면하는

접지 샤워헤드를 갖는 개략적인 플라즈마 증착 시스템을 나타낸다.

[0035] 도 13은, 코팅될 이동 기관의 측면에 대면하는 다수의 세장형 선형 전극들이 존재하는, 개략적 플라즈마 증착 시스템의 개략도를 나타낸다. 이들에는 교번하는 그리고 공통 가스 공급부를 가질 수 있는 2개의 독립적인 그룹들에서 전력공급된다. 이들 전극들은 이들이 접지 페데스탈 위를 통과함에 따라서 기관들 상에 연속적으로 증착한다.

[0036] 도 14는, 캡슐화를 위해 개시된 다층 코팅의 층들을 연속적으로 증착하는데 이용될 수 있는 반도체들 및 대형 스크린들의 제조시에 일반적인, 고정(stationary) 기관들의 코팅을 위한 개략적인 종래 기술의 증착 시스템(평행 플레이트 PECVD 또는 고밀도 플라즈마 CVD)을 나타낸다.

[0037] 도 15는 더 조밀한 층과 덜 조밀한 층이 교번하는 5-층의 매우 플렉서블 무기 캡슐화를 갖는 개략적 CIGS 또는 유기 광전지 디바이스를 나타낸다.

[0038] 도 16은 상단에 강성 실리콘 이산화물 층을 갖는 기관상의 다층 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물 캡슐화 코팅을 나타낸다.

[0039] 도 17은, 개시된 다층 캡슐화 코팅에 의해 보호된 OLED 디스플레이 또는 조명 디바이스를 나타내며, 그 제 1 층은 디바이스의 표면상의 입자들을 커버한다.

[0040] 도 18은, 실질적으로 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물인 더 조밀한 층과 덜 조밀한 층이 교번하는 8-층 배리어 코팅을 갖는 OLED 디바이스이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] [0041] 본 발명은, 후술하는 경제적인 중요한 이점들 중 하나 또는 그 초과를 갖는 적어도 3개의 얇은 층들을 갖는 플렉서블하고, 투명하고, 접착성이 있는 다층 막 구조물들을 갖는 대형 기관들, 연속 웨브(cont inuous web)들, 또는 웨이퍼들의 코팅들을 제공한다:
- [0029] ● 대량 생산시에 매우 경쟁력 있는 비용으로 사실상 핀홀과 누설이 없는 공기(air) 또는 수분에 민감한 재료들 및 디바이스들의 방수 코팅들(Hermetic coatings). 이러한 코팅들은, 이들이 또한 매우 뜨겁고 습한 조건들의 크래킹(cracking) 및 허용(tolerant) 없이 굴곡(flexure)을 허용한다면 더욱 가치있다.
- [0030] ● 디-라미네이션, 마이크로-크래킹 또는 변색 없이 굴곡 및/또는 큰 온도 변동들을 허용하는 플렉서블 플라스틱 막들의 광학적 코팅들.
- [0031] ● 크래킹 또는 필링 없이 외부 또는 매우 가변적 온도 조건들을 견딜 수 있는, 수분에 민감하거나 또는 화학적으로 민감한 디바이스들 상의 강성 보호 코팅들.
- [0032] [0042] 이 방법으로부터 이점을 얻는 애플리케이션의 일례는, 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이들 및 조명들의 매우 낮은 투과성 캡슐화(ultra low permeability encapsulation)에 대한 필요성이다. 다른 예시는, 모듈의 전력 출력이 증가되도록, 입사광에 대한 반사-방지를 제공하고 수분으로부터 보호하는 CIGS 광전지 패널들에 대한 코팅이다.
- [0033] [0043] 전술한 품질들 중 하나 또는 그 초과를 갖는 코팅 프로세스들은, 급격하게 성장하는, 비용에 민감한 마켓들을 갖는 특정 애플리케이션들의 범위에 대해 이용되며, 이들은 이하를 포함하지만 한정되지는 않는다:
- [0034] ● 단단한 기관상에 있든지 또는 플렉서블(flexible) 기관상에 있든지 간에, OLED 디스플레이 디바이스들의 캡슐화.
- [0035] ● OLED 조명 디바이스들의 캡슐화.
- [0036] ● 외부 에너지 하베스팅을 위한 박막 태양 전지(PV) 디바이스들에 대한 캡슐화 및/또는 반사-방지 코팅 및/또는 강성(hard) 코팅들. 이들 중에서, 이점을 얻는 것들 대부분은 유기 PV 막들 또는 CIGS(Copper Indium Gallium di-Selenide) PV를 갖는 모듈들 또는 연속 웨브 기관들이다.
- [0037] ● 윈도우들 또는 다른 외부 활용을 위해 (아크릴 및 PET와 같은 가장 낮은 비용의 플라스틱들을 포함하는) 플라스틱에 대한 강성 또는 보호 코팅들, 크래킹 또는 필링 없이 큰 범위들의 온도 및 습도를 견디기 위한 능력이 요구된다.
- [0038] [0044] 범위가, 그 범위 내에 명백하게 포함되고 그리고 그 범위의 마지막 유효 숫자에 의해 변동함에 따라서

그 범위의 말단 포인트 값들뿐만 아니라 그 범위의 중간 값들을 포괄하는 것으로 의도되도록, 값들의 범위가 제공되는 예시들에서 이해되어야만 한다. 예시에 의해, 1 내지 4의 인용 범위는 1-2, 1-3, 2-4, 3-4, 및 1-4를 포함하는 것으로 의도된다.

[0039] [0045] 본원에 이용된 바와 같이, 용어 "대략적으로"는 값의 $\pm 15\%$ 내에서 동일한 단위들로 그 용어에 의해 수정된 값을 포함하는 것으로 의도된다.

[0040] [0046] 본 발명의 실시예들은, 산소 및 수증기에 노출되는 것으로부터 아래 놓이는(underlying) 층들을 보호하거나 또는 광학적 기능들을 제공하는 다층(multi-layered) 구조물들을 중합체 또는 다른 재료들 상에 형성하기 위한 방법을 개시한다. 또한, 다층 보호 구조물들, AMOLED 디스플레이, OLED 조명, 또는 광전지 디바이스들을 포함할 수 있는 신규의 디바이스들이 개시된다. 개시된 보호 구조물들의 중요한 이점은, 이들이 기판의 반복되는 굴곡으로 인해 또는 외부 환경에 대한 노출로 인해 크랙 또는 필링하지 않는다는 점이다. 개시된 방법 및 신규 디바이스들은, 보호 구조물의 증착 이전의 세정 및 표면 변형 단계들을 둘 다 포함할 수 있고, 또한 보호 구조물이 이후에 증착되는 더 평활한 표면을 제공하는 하나 또는 그 초과와 증착 단계들을, 보호 구조물을 증착하기 전에, 포함할 수 있다. 보호 다층 구조물 그 자체는 상이한 밀도 또는 조성을 갖는 재료의 적어도 3개의 매우 얇은 층들을 기판상에 연속적으로 증착시킴으로써 형성될 수 있다. 구조물의 실시예들은, 그 막 내에 통합된 질소 또는 산소의 더 큰 농도 및 더 낮은 농도를 갖는 층들, 또는 더 강성의 층 및 더 연성의 층을 교번하여 증착함으로써 형성될 수 있다. 이러한 막의 증착을 위한 개시된 방법들의 특정 실시예들에서, 층들은 막의 단위 두께당 이온 충격의 에너지를 변동시킴으로써 증착된다. 구조물의 임의의 층은 재료들의 하나 또는 그 초과: 실리콘 질화물, 실리콘 산화물, 실리콘 산질화물, 또는 금속성 질화물 또는 산화물을 포함할 수 있다.

[0041] [0047] 일부 실시예들에서, OLED 디바이스들 또는 다른 수분에 민감한 디바이스들과 같은 결합에 민감한 캡슐화 애플리케이션들의 경우, 개시된 신규 방법은, (종래의 무기 막들보다 훨씬 양호한 가요성(flexibility)을 가지면서 10^{-3} grams/meter²/day 보다 더 양호한) 침투에 대한 우수한 내성(excellent resistance to permeation)을 갖는 진공 증착 다층 막들인 실질적으로 무기 코팅 구조들을 생성한다. 개시된 방법은, 기판 굽힘(substrate flexing)이 가해졌을 때 코팅의 핀홀 누설들을 실질적으로 감소시키고 그리고 코팅의 마이크로크래킹을 제거함으로써 이를 달성한다. 개시된 증착 프로세스 및 방법은, 심지어는, 가요성이 100nm 내지 1000nm 두께 사이의 더 두꺼운 배리어 막들에 대해 양호한 것으로 주목되는 무기 막들에 대해서도 이러한 놀랍고 중요한 가요성을 달성한다. 게다가, 이는, 수많은 중요한 대량의 마켓 물건들이 더욱 경쟁적으로 만들어지도록, 현재의 또는 종래의 기법들보다 훨씬 낮은 제조 비용으로 개시된 방법으로 매우 낮은 기판 온도에서 매우 낮은 투과성 막들에 대해 행해진다. 일부 실시예들에서, 코팅 가요성은 그 층 또는 층들의 증착 동안 하나 또는 그 초과와 층들로의 소량의 탄소 도핑(CH_x)의 통합에 의해 더욱 더 강화될 수 있다. 순수 무기 층이든 또는 약간 탄소 도핑된 층이든 증착 방법은 또한, 심지어는 수천개의 굴곡들 이후에, 캡슐화 프로세스들에서 막 내부로 통합되는 가까운 입자들을 발생시키는 핀홀 누설 결합들을 실질적으로 감소시킨다. 이러한 입자들은 코팅 시스템에서 기원할 수 있거나 또는 종래 프로세싱으로부터 초래될 수 있고 그리고 이것이 코팅 시스템에 진입함에 따라 기판 표면에 존재하게 될 수 있다.

[0042] [0048] 본 발명의 몇몇 실시예들에서, 코팅 구조물은 실질적으로 다층 실리콘-기반 유전체 재료이며, 층들의 화학적 조성은 층들 사이에서(from layer to layer) 약간만 변화하는 반면, 다른 막 특성들은 이러한 조성보다 층들 사이에서 다소 더 변화할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 임의의 개별적인 층은 약 5 nm 내지 200 nm의 두께를 가질 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 이러한 조성보다 층들 사이에서 더 많이 변화하는 다른 재료 특성들은 재료 밀도, 주요 성분들의 화학량론(stoichiometry), 마이크로구조 및 막 고유 응력을 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 매우 불투과성인, 더 압축성인 고유 응력을 갖는 더 조밀한 밀도의 재료의 얇은 층들은, 더 투과성인, 덜 압축성인 또는 인장성인 고유 응력을 갖는 덜 조밀한 층들과 교번할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 층들 사이에 막 화학량론의 변화가 존재할 수 있는데, 이 경우 농도들에 대한 주요 성분들이 변화한다. 그러한 한가지 예시적인 실시예는 실리콘 질화물 막일 수 있으며, 이 때 질소에 대한 실리콘의 비는 몇몇 층들에서 약 0.65 내지 다른 인접한 층(들)에서 약 0.85로 변화하였다. 엘리먼트들: 막의 주요 성분이 아닐 수 있는, 탄소, 산소, 질소, 및 불소 중 하나 이상의 몇몇 층들에서의 농도의 변화 또는 적은 혼합물(small admixture)을 포함하는, 층들 사이의 재료 특성들의 다른 변화들이 또한 존재할 수 있다. 실질적으로 실리콘 산질화물(silicon oxynitride) 또는 실리콘 질화물 다층 코팅들의 몇몇 실시예들에서, 다소 더 적은 산소(<5%의 질소 함량)를 갖는 층들과 교번하는 더 많은 산소의 혼합물(<20%의 질소 농도)을 갖는 층들이 존재할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 보다 투과성인 층들은, 동등한 두께의 플라스틱보다 실질적으로 덜 투과성일 수 있으며, 종래의 플라즈마 증착된 실리콘 이산화물에 대해 투과성에 있어서 보다 더 필적하거나(comparable) 더 클 수 있다. 몇몇 실시예

들에서, 구조물의 몇몇 층들은 또한: 붕소, 비소, 인, 황, 및 알루미늄, 아연, 주석, 인듐, 구리, 베릴륨과 같은 금속 도펀트들을 포함하는 도펀트들의 적은 양들을 가질 수 있다. 본 발명의 몇몇 실시예들에서, 층들의 주요 성분들의 조성은 하나의 층으로부터 다음 층까지 20% 미만만큼 변화할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 층들은 가시광이 실질적인 내부 계면 반사없이 코팅의 다층 스택을 통과하도록, 층들 사이에서 (10% 미만의) 약간만 변화하는 굴절 지수 또는 광 흡수 차이를 가질 수 있다.

[0043] [0049] 몇몇 실시예들에서, 그러한 코팅 구조물들은, 증착 동안에 몇몇 층들이 표면상에서의 막의 성장 레이트에 비해 더 큰 양의 이온 충격에 노출되며, 재료의 다른 층들은 표면상에서의 재료의 성장 레이트에 비해 많은 이온 충격을 받는 프로세스들에 의해 형성될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 그러한 층들은 실질적으로 동일한 가스들의 혼합물을 갖는 복수의 주어진 타입의 플라즈마 소스로부터 이동하는 기관들 상에 증착될 수 있지만, 증착 레이트들 및 이온 충격 전력은 기관 이동 방향을 따라 공간적으로 변화한다. 몇몇 실시예들에서, 그러한 다층 구조물들은 소스들에 의해 정적 기관들 상에 증착될 수 있으며, 그러한 소스들에서 소스 전력 또는 가스 혼합물 중 어느 하나 또는 양자 모두가 대략적으로 계단식으로 시간에 맞춰(in time) 변화되어서, 증착 레이트 또는 이온 충격 전력 중 어느 하나 또는 양자 모두가 층들 사이에서 변화한다. 그러한, 층들 사이의 이온 충격 전력 밀도 또는 증착 레이트 중 어느 하나 또는 양자 모두의 한정된 전이 기간으로 인해, 층 특성 변화에 대한 어느 정도 스케일(some scale)의 길이를 갖거나, 층들 사이에 갑작스러운 변화들을 갖고 교번적인 방식으로 증착될 수 있다.

[0044] [0050] 막의 성장 레이트에 대한 이온 충격 전력 밀도의 비는, 플라즈마 증착된 막들 내의 응력, 마이크로구조 및 밀도 그리고 더 적은 정도로 그러한 막들의 조성을 결정하는 인자인 것으로 잘 알려져 있다. 따라서, 막의 증착 동안, 증착 레이트들에 대한 이온 충격 전력의 비를 변화시킴으로써, 기계적 특성들 및 투과성에 있어서 몇몇 층들과 다른 층들 사이의 변화가 존재할 것이다. 충격 및 성장 레이트들이 안정적이거나 느리게 변화하는 몇몇 실시예들에서, 기관에서의 또는 기관 상에서의 증착 레이트 또는 이온 충격 중 어느 하나의 경우의 급격한 변화들에 의해 분리되는 경우, 증착된 막은 일정한 특성들을 갖는 보다 넓은 밴드들을 갖고 그리고 이들 사이에 막 전이의 특성들이 존재하는 매우 좁은 밴드들을 갖는 레이어링(layering)을 나타낼 것이다.

[0045] [0051] 몇몇 실시예들에서, 층들 사이의 특성들의 변화는 대략적으로 계단식으로 가스 혼합물의 조성을 변화시킴으로써 달성될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 코팅은 실리콘 산질화물 재료일 수 있으며, 질소의 농도는 하나의 층으로부터 인접한 층까지 변화하여서, 더 많은 질소를 갖는 층들에서 수분 투과성이 더 낮으며, 더 적은 질소 함량을 갖는 층들에서 투과성이 더 크다. 몇몇 실시예들에서, 변화하는 질소 함량의 그러한 층들은 또한, 변화하는 밀도 및 마이크로구조를 가질 수 있다.

[0046] [0052] 몇몇 실시예들에서, 이러한 플렉서블 코팅 구조물은, 코팅 프로세스가 일어날 때 이온 충격이 발생하는 플라즈마에 근접하여 기관을 포지셔닝함으로써 형성된다. 몇몇 실시예들에서, 막 형성 방법은 플라즈마 강화 또는 플라즈마 보조 화학적 기상 증착(PACVD 또는 PECVD)이며, 막의 국소적인 증착 레이트에 대한, 막을 증착할 때의 이온 충격 전력의 양은 몇몇 층들에 대해서 더 크고 몇몇 개체 층들에 대해서는 더 낮을 수 있다. 이러한 방식으로, 덜 투과성인 더 조밀한 층들이 형성될 수 있으며, 이러한 층들은 보다 플렉서블하며 탄성적인 덜 조밀한 층들과 산재된다. 개시된 배리어에 대해 매우 개선된 가용은 배리어의 다층 구조로부터 부분적으로 나타날 수 있다. 이러한 레이어링은 마이크로크랙들의 전파를 방해할 수 있으며, 약간은 "리프(leaf)" 스프링 구조와 같은 - 층들 사이의 전단 변형에 대해 증가된 공차에 부분적으로 기인하여, 모놀리식 막들에서보다 더 큰, 굴곡(flexure)에 대한 공차를 초래한다.

[0047] [0053] 몇몇 실시예들에서, 성장 레이트에 대한 이온 충격의 비는, 적어도 코팅의 일부를 통하여 하부 값(A)과 상부 값(B) 사이에서 대략적으로 단계적으로 변화할 수 있다 - ABABABA. 몇몇 실시예들에서, 비는 다수의 범위들 내의 값들, $X_1 < R_1 < X_2$; $Y_1 < R_2 < Y_2$; $Z_1 < R_3 < Z_2$ 을 가질 수 있으며, 각각의 범위는 단일 타입의 막 층을 구성한다. 몇몇 실시예들에서, 교번하는 방식으로 증착된 3개의 그러한 타입들의 층들이 존재할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 그러한 층들은 $R_1 R_2 R_3 R_1 R_2 R_3 R_1$ 의 순서로 또는 다른 시퀀스의 층들로 증착될 수 있다.

[0048] [0054] 몇몇 실시예들에서 층들 사이의 막 특성들의 변화들은, 층들 사이의 인터페이스에서 층 두께의 20% 미만의 두께에 걸쳐서 변화하는 비약(abruptness)일 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 특성들은 막의 두께 치수를 통해 막의 순간적인 성장 레이트를 변화시킴으로써 변화하도록 야기될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 층들 사이의 막 특성들의 변화는 플라즈마에 주입된 가스 내의 층들의 농도들을 변화시킴으로써 달성될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 양쪽 타입들의 층의 특성들을 갖는 재료를 증착하는 것은 단일 플라즈마 소스 내에서 동시에 달성될 수 있으며, 증착 레이트는 기관 모션의 방향에 따라 변화하는 한편, 층들을 증착하는 가스 상(gas phase)의 농도들

은 또한 동일 방향을 따라 공간적으로 변화한다. 몇몇 실시예들에서, 상이한 코팅 층들을 증착하는 것은 단일 플라즈마 소스에서 동시에 실행될 수 있으며, 이온 충격 전력 밀도는 플라즈마 소스 내에서 실질적으로 변화하지 않지만, 증착 레이트는 동일 플라즈마 소스 내에서 모션의 방향을 따라 공간적으로 변화한다.

- [0049] [0055] 몇몇 실시예들에서, 이온 충격에 대한 성장 레이트의 비의 변화는 플라즈마에 공급되는 가스 내의 상이한 화합물들의 농도들을 변화시킴으로써 달성될 수 있으며, 예를 들면, 아르곤과 같은 불활성 가스의 유동의 백분율은 증착 레이트에 대한 이온 충격을 증가 또는 감소시키도록 변화될 수 있다.
- [0050] [0056] 층들 사이에 증착된 재료들의 타입들의 변화는, 기관 굴곡에 대해 훨씬 더 큰 공차를 제공하면서, 수분 투과를 강력히 방해하는 그러한 캡슐화 구조 및 조성을 초래한다.
- [0051] [0057] 개시된 방법의 몇몇 실시예들에서, 웨브 또는 기관은 막 증착을 위한 소스 또는 복수의 소스들을 지나 이동되며, 막 성장 레이트 및/또는 이온 충격은 주로 기관 모션에 평행한 방향으로 소스로부터 소스로 또는 소스 내에서 변화하며, 그에 따라 충격 전력 밀도에 대한 성장 레이트의 비는 막의 두께를 통하여 일정하지 않다. 몇몇 실시예들에서, 이러한 방향에서 위치에 따른 막 성장 레이트에 대한 이온 충격 전력의 비는 하나 이상의 국소적인 최저치들을 가질 수 있으며, 이때 증착 레이트는 더 높지만, 충격은 증가하지 않거나 심지어 감소할 수 있다. 그러한 레이어드된 막들은 몇몇 실시예들에서 하나 이상의 선형 플라즈마 소스들로부터 증착될 수 있으며, 이때 기관 모션의 방향은 소스(들)의 길이 방향 차원에 대해 대략적으로 수직이다. 그러한 증착 시스템에서, 막들은, 소스를 통하여 기관이 이동함에 따라 변화하는 레이트로 성장할 수 있다. 또한, 이온 충격 전력 이 위치에 따라 또한 변화하게 하는, 소스 내의 구조물이 존재할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 증착 가스 유동들 및 레이트들이 일정하게 유지되어서, 막 특성들이 원하는 방식으로 막의 두께를 통하여 변화할 때조차도, 기관 모션의 방향을 따라 변화될 수 있는, 이온 충격을 위한 독립적이며 별도로 제어가능한 전력의 소스가 존재할 수 있다.
- [0052] [0058] OLED와 같은 초고감도 재료들에 대해, 배리어들이 불가피하게 증착되는 표면들은 표면들 상에 입자들을 갖고, 이것은 일부 경우들에 현재 배리어 증착 방법들에서 구멍이 난 스팟들을 발생시킨다. 이것은, 그러한 입자들이 굴곡 후에 밀폐식 코팅들에서 마이크로-크랙들을 발생시키는 플라스틱 막들과 같은 플렉서블 기관들에 대해 특히 사실이다. 개시된 방법은, 기관이 구부러지거나 확장될 때 코팅에서 모든 층들의 굴곡 또는 스트레칭을 훨씬 더 많이 용인하는 코팅 구조물에 의해 열적 문제들을 극복한다. 추가로, 상기 방법은, 밀폐식 배리어 층으로서 신규한 다층 증착 구조물들의 형성을 비롯하여, 단계들의 시퀀스를 사용함으로써 기존의 표면 입자들로부터의 결함들을 회피할 수 있다.
- [0053] [0059] 본 발명의 특정 실시예들에서, 실리콘-기반 유전체 재료로 대부분 또는 전체적으로 구성된 다층인 코팅이 증착된다. 일부 실시예들에서, 다층들은, 그의 층들 각각이 약 200 nm보다 더 얇을 수 있는 투명 재료일 수 있고, 여기서 층들을 구성하는 엘리먼트들은 동일하지만, 각각의 엘리먼트의 비율들이 적어도 제 1 타입의 층(타입 1)으로 적어도 하나의 다른 타입의 층(타입 2)으로 단지 겸손하게 변할 수 있다. 광 특성(굴절률 & 광 흡수), 투과성, 경도, 탄성률, 고유 응력 및/또는 다른 기계적 특성들과 같은 다른 막 특성들은 또한 하나의 타입의 층으로부터 다른 것으로 조성이 변하는 것보다 더 큰 정도 변할 수 있다. 특정 본 발명의 실시예들에서, 하나의 타입으로부터 다른 것으로 조성에서 단지 겸손하게 변하는 3 개 또는 그 초과와 그러한 타입들의 층들(타입 1, ..., 타입 n)이 존재할 수 있다. 일부 실시예들에서, 조성에서 실질적으로 더 많이 변동할 수 있지만 공동으로 하나 또는 그 초과와 엘리먼트들을 가질 수 있는, 코팅에서 2 개 이상의 타입들 이외에 하나 또는 그 초과와 층들이 존재할 수 있다. 일부 실시예들에서, 이온 충격 또는 화학적 수식을 포함할 수 있는 증착 후 처리 - 나노스케일 또는 마이크로스케일의 표면 평활화를 제공하기 위한 그러한 처리 또는 표면에서 투과성 및/또는 화학적 안정성의 수정 - 가 실시되는 이전 층의 바로 증착된 재료로부터 형성될 수 있는 하나 또는 그 초과와 얇은 층들(최대 약 20 nm 두께)이 존재할 수 있다. 일부 실시예들에서, 층은 펄스형 플라즈마에 의해 증착될 수 있고, 펄스형 플라즈마에서 rf 및/또는 VHF 전력은 약 100 사이클과 20 킬로사이클들 사이의 펄스 주파수에서 펄싱될 수 있다. 일부 실시예들에서, 적어도 2 개의 타입들의 타입 1 층 재료는 2 nm으로부터 50 nm까지의 두께를 가질 수 있고, 타입 2 또는 다른 층들의 재료들보다 투과성이 덜할 수 있다. 투과성이 덜한 층 재료는 특정 실시예들에서 더 부정적인(더 압축력이 있거나 인장력이 덜한) 고유 응력을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 층 재료는 일부 다른 층들의 재료보다 더 조밀하고 더 강성일 수 있다. 투과성이 덜한 타입의 층은, 막의 성장 레이트에 대한 이온 충격 전력 밀도의 비가 타입 2 또는 다른 층들의 재료에 대한 것보다 더 크도록 증착될 수 있다. 증착 후에 이루어지는 표면 처리는 제 1, 제 2 또는 다른 타입들의 층의 매우 얇은 서브-층이 이온 충격으로 인해 훨씬 더 압축력이 있게 할 수 있다. 투과성이 더 많은 제 2 타입 또는 다른 층 재료는 타입 1 층 재료만큼 강성이 아닐 수 있다. 타입 2 또는 다른 층의 재료는 약 5 nm 두께로부터 200 nm 두께

만큼 두꺼울 수 있다. 타입 1보다 수분에 대해 (최대 10의 몇 승 배) 투과성이 더 많은 층 재료는 유기 중합체 또는 플라스틱보다 여전히 투과성이 (최대 10의 몇 승 배) 훨씬 덜할 수 있다. 일부 실시예들에서, 제 2, 투과성이 더 많은 타입의 층은 또한 막 성장의 레이트에 대한 이온 충격 전력 밀도의 더 낮은 비로 증착될 수 있어서, 증착된 막의 각각의 분자의 단분자층이 제 1 타입의 층 재료의 분자의 단분자층보다 더 적은 이온 충격 에너지를 수신한다. 더욱이, 일부 실시예들에서, 투과성이 덜한 층 재료는, 압축력이 있고 그의 절대값이 약 50 MPa보다 더 큰 고유 응력을 가질 수 있고, 투과성이 더 많은 층 재료는 인장력이 있거나 -100 Mpa보다 압축력이 덜할 수 있는 고유 응력을 가질 수 있다.

[0055] **[0060] 막이 실리콘 산질화물인 특정 본 발명의 실시예들에서, 투과성이 덜한 층 재료는 투과성이 더 많은 재료보다 더 큰 탄성률, 더 큰 경도, 압축력이 더 많은 고유 응력, 및 더 작은 굴절률을 가질 수 있다. 탄성률, 경도, 고유 응력, 산화 함량 및 굴절률은 투과성이 덜한 층 내에서 변동할 수 있다. 일부 실시예들에서, 산소 함량 및 굴절률은 투과성이 더 많은 층에서 더 클 수 있다. 막이 실질적으로 실리콘 질화물인 일부 실시예들에서, 투과성이 덜한 층은 더 큰 탄성률 및 경도, 더 낮은 굴절률, 더 큰 질소 함량 및 압축력이 더 많은 고유 응력을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 투과성이 더 많은 층은 더 작은 탄성률 및 경도, 압축력이 더 적은 고유 응력, 더 큰 굴절률 및 상이한 질소 및/또는 산화 함량을 가질 수 있다. 제 1 타입의 재료로부터 제 2 타입의 재료까지 특유의 기계적 특성들의 변동들은 100%를 초과하지 않을 수 있고, 반면에 광학적 특성들 및 엘리먼트 조성은 최대 약 20 %까지 변할 수 있다.

[0056] [0061] 특정 본 발명의 실시예들에서, 광학 특성들 및 기계적 특성들은 증착 레이트에 대한 이온 충격 전력 밀도의 다양한 비로 인해 증착된 막의 층 또는 층들의 그룹의 두께를 통해 계속해서 변동할 수 있다. 증착 레이트에 대한 충격 전력 밀도의 이러한 비는 층 내에서 주기적으로 또는 층마다 변동할 수 있다. 최대치들 및 최소치들이 인접한 층들 - 타입 1 및 타입 2 층들이 교번함 - 에 있는 일부 실시예들에서, 층 각각은 로컬 최대치 또는 최소치를 갖고, 결과적인 광학 및 기계적인 특성들은 층들의 그룹의 두께를 통해 유사한 주기성을 갖는다. 그러한 변동은 또한 3 개 이상의 타입들의 층들에 대해 최대치 및 최소치를 교번할 수 있다. 변동은 성장 레이트에 대한 충격의 외부 비들로 또는 이 사이에서 거의 동일하게 증착된 두께로 준주기적일 수 있다. 변동은 물론 비-주기적일 수 있고, 더 높은 그리고 더 낮은 굴절률(RI) 또는 기계적 특성들을 갖는 영역들의 일부 교번으로 반복되지 않을 수 있다. 막의 조성은 이러한 경우에, 또한 실질적으로 동일한 재료를 유지하는 동안에, 막 두께를 통해 겸손하게 변동할 수 있다. 막 두께를 통해 변하는 기계적 특성들은 경도 및 탄성률에서 유사한 변동을 포함할 수 있다.

[0057] [0062] 본 발명의 실시예들에서, 표면 처리는 층들의 그룹 또는 그룹들의 증착 후에 이루어질 수 있다. 표면 처리는 타입 1 또는 타입 2 또는 다른 재료에 대해 이루어질 수 있다. 표면 처리는, 층들 중 임의의 것을 증착하기 위해 사용되는 것과 설계 면에서 상이할 수 있는 플라즈마 소스에서 더 낮은 동작 압력에서 이루어질 수 있다.

[0058] [0063] 본 발명의 실시예들의 적층된 코팅들은, 큰 기관들을 프로세싱할 수 있는 매우 다양한 상이한 플라즈마-기반 증착 시스템들에서 증착될 수 있다. 일부 실시예들에서, 코팅들의 층들은 실질적으로 동일한 가스들이 제공되는 복수의 플라즈마 소스들로부터 기관들을 이동시킬 때 증착될 수 있지만, 여기서 증착 레이트들 및/또는 이온 충격 전력 밀도는 기관 움직임의 방향을 따라 공간적으로 변동할 수 있다. 특정 실시예들에서, 다층 구조물들은, 소스 전력 또는 가스 혼합물 중 어느 하나 또는 소스 전력과 가스 혼합물 둘 모두가 개략적으로 단계적인 방식으로 시간 면에서 변동되어 층들이 다른 위에 하나가 증착되는 소스들에 의해 정적 기관들 상에 증착될 수 있고, 여기서 증착 레이트 또는 이온 충격 전력 중 어느 하나 또는 둘 모두는 층마다 변동한다. 더욱이, 층들은 이온 충격 전력 밀도 또는 증착 레이트 중 어느 하나 또는 둘 모두에서 층들 사이의 한정된 두께의 전환으로 인해 층 특성 변화에 대한 일부 스케일 길이를 통해 또는 층들 사이의 갑작스러운 변화들을 통해 교번하는 방식으로 증착될 수 있다. 투과성이 더 높거나 더 낮은 층들의 재료들은 조성에서 약 20 %보다 더 많이 서로 상이하지 않아야 한다.

[0059] [0064] 막의 성장 레이트에 대한 이온 충격 전력 밀도의 비는 플라즈마 증착 막들에서 밀도, 마이크로구조 및 응력 및 더 적은 정도로 그러한 막들의 조성을 결정하는데 있어서 인자인 것으로 당분야에 잘 알려져 있다. 따라서, 막의 증착 동안에, 증착 레이트들에 대한 이온 충격 전력의 비를 변경함으로써, 그들의 투과성 및 기계적 특성들에서 일부 층들과 다른 것들 사이에 변동이 존재할 것이다. 충격 및 성장 레이트들이 일정하거나 층들의 벌크를 증착하기 위해 느리게 변동하고, 층들 사이의 계면들에서 기관 상의 증착 레이트 또는 이온 충격 중 어느 하나의 시간에서의 빠른 변화들에 의해 분리되는 일부 실시예들에서, 증착된 막은 거의 일정한 특성들 및 층들 사이에 막의 특성들이 전환되는 매우 좁은 대역들을 갖는 층들을 갖는 계층화를 보여줄 것이다. 특정 실시

예들에서, 앞서 설명된 바와 같이, 성장 레이트에 대한 충격 전력 밀도의 비 변화 및/또는 가스 혼합물의 변화로 인해, 막의 엘리먼트 조성 중 최대 20 %는 임의의 정해진 타입 1 층으로부터 막이 인접할 수 있는 타입 2 층으로 변할 수 있다.

[0060] [0065] 특정 실시예들에서, 층마다 특성들의 변동은 대략적으로 개략적으로 단계식 방식을 가스 혼합물의 컴포넌트들의 조성 또는 비율을 변경함으로써 달성될 수 있다. 일부 실시예들에서, 코팅은 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물 재료일 수 있고, 여기서 질소의 농도 및/또는 실리콘 질소 결합 밀도는 하나의 층으로부터 인접한 층으로 겸손한 퍼센티지만큼 변동하고, 수분 투과성은 더 적은 질소 함량을 갖는 타입(들)의 층들의 투과성으로부터 더 많은 질소를 갖는 타입(들)의 층들에서 상이다. 일부 실시예들에서, 변동하는 질소 함량의 층들은 또한 변동하는 밀도, 경도, 탄성률 및 마이크로구조를 가질 수 있다.

[0061] [0066] 일부 실시예들에서, 이러한 플렉서블 코팅 구조물은, 코팅 프로세스가 발생할 때 이온 충격이 발생하는 플라즈마에 근접하게 기관을 위치시킴으로써 형성될 수 있다. 일부 실시예들에서, 막 형성의 방법은 플라즈마 강화 또는 플라즈마 보조 화학 기상 증착(PACVD 또는 PECVD)이다. 개시된 배리어에 대한 크게 개선된 가요성은 그의 멀티 층 구조물로부터 부분적으로 기인할 수 있다. 이러한 계층화는 마이크로크랙들의 전파를 지연시키고, 층들 사이의 전단 변형률에 대한 증가된 공차에 부분적으로 기인하여 모놀리식 막들 - 비트형 "잎" 스프링 구조물 - 에서보다 더 큰, 개시된 코팅에서 굴곡에 대한 공차를 발생시킬 수 있다. 추가로, 더 연성인 층들은 종래의 또는 벌크 실리콘 질화물에 대한 것보다 실질적으로 더 낮은 탄성률을 갖고, 따라서 더 용이하게 탄력적으로 "늘어난다".

[0062] [0067] 본 발명의 코팅 방법의 특정 실시예들에서, 성장 레이트에 대한 이온 충격 전력 밀도의 비는 코팅의 적어도 일부 - ABABABA - 를 통해 타입 2 재료 (A)에 대한 하위 값과 타입 1 재료 (B)에 대한 상위 값 사이의 단계들에서 개략적으로 변동할 수 있다. 특정 실시예들에서, 비율은 다수의 범위들, $X1 < R1 < X2$; $Y1 < R2 < Y2$; $Z1 < R3 < Z2$ 내의 값들을 가질 수 있고, 여기서 각각의 범위는 단일 타입의 막 층을 구성한다. 2 개보다 더 많은 타입들의 층들의 재료가 존재하면 - 여기서 제 3 타입의 재료는 (C)일 수 있음 -, ACBCACBCA, ACBCACBCB, ACACBCBC와 같은 시퀀스들, 또는 주기적인 다른 재료 층 시퀀스들, 또는 ACBCBCAC와 같은 더 복잡하거나 비주기적인 시퀀스들이 존재할 수 있다. 특정 실시예들에서, 교번하는 방식으로 증착된 그러한 3 개의 타입들의 층들이 존재할 수 있다.

[0063] [0068] 본 발명의 특정 실시예들에서, 막 특성들에서 층으로부터 인접 층으로의 전환은 다양한 갑작스러움을 가질 수 있어서, 전환의 두께는 인접 층의 두께의 최대 약 50 %일 수 있다. 일부 실시예들에서, 층 특성들은, 이온 충격 전력 밀도가 비교적 적게 변하는 동안에, 막의 성장의 순시 레이트를 막의 두께 치수를 통한 단계들에서 변경함으로써 앞서 설명된 바와 같이 층마다 변동하게 될 수 있다. 일부 실시예들에서, 층마다 막 특성들의 변화는 플라즈마에 주입된 가스 혼합물의 상이한 반응물들 또는 전구체 가스들의 농도들을 약간 변경함으로써 달성될 수 있다. 인-라인 시스템들과 같이, 다층 구조물들을 제조하기 위한 시스템의 일부 실시예들에서, 상이한 층들의 재료를 증착하는 것은 단일 플라즈마 소스 내에서 동시에 달성될 수 있고, 여기서 충격의 전력 밀도는 막이 성장하는 기관의 영역 위에서 약간만 변동하거나 전혀 변동하지 않지만, 증착의 레이트는 실질적으로 기관 모션의 방향을 따라 더 많이 변동한다.

[0064] [0069] 발명의 특정한 실시예들에서, 이온 충격 전력 밀도 대 성장 레이트의 비의 변동은 아르곤과 같은 불활성 가스의 유동의 퍼센티지를 변동시킴으로써 또는 증착 레이트에 대해 이온 충격을 증가 또는 감소시키도록 플라즈마 소스의 가스 압력을 변동시킴으로써 달성될 수 있다. 층마다 증착된 재료들의 타입들의 변화는, 더 연성인 층들이 더 큰 기관 힘을 허용하는 탄성 변형에 대해 훨씬 더 많은 공차를 제공하도록 층들 중 하나 이상의 타입들은 더 연성이면서, 층의 적어도 하나의 타입은 더 강성인 그리고/또는 더 조밀한 재료이고 수분 침투가 더욱 강하게 방해되는 캡슐화 구조 및 조성물을 발생시킨다. 일부 실시예들에서, 층들은 덜 침투 가능한 층들 대 더 침투 가능한 층들의 두께 비는 약 1:20 내지 약 3:1로 구성될 수 있고, 따라서 보통은, 덜 침투 가능한 층들이 더 침투 가능한 타입들의 층(들)보다 훨씬 더 두꺼운 게 아니라, 더 침투 가능한 타입들의 층들이 덜 침투 가능한 타입들보다 상당히 더 두꺼울 수 있다.

[0065] [0070] 발명의 특정한 실시예들에서, 코팅 프로세스 동안, 움직임의 방향에 따른 포지션의 함수로서 이온 충격 전력 밀도 대 막 성장 레이트의 비는 하나 이상의 최소치들을 가질 수 있으며, 여기서 증착 레이트는 더 높지만 충격은 증가하지 않거나 심지어 감소할 수 있다. 이러한 프로세스들은 일부 실시예들에서, 대략적으로 병렬로 배열되는 하나 이상의 연장된 선형 플라즈마 소스들을 갖는 시스템으로 행해질 수 있으며, 여기서 기관 움직임의 방향은 소스(S)의 긴 차원에 대략적으로 수직이다. 개시된 방법의 몇몇 실시예들에서, 웹 또는 기관은 막 증

착에 대한 소스 또는 복수의 소스를 지나 단계적으로 또는 연속적으로 이동될 수 있으며, 증착 레이트 및/또는 이온 충격 전력 밀도는 주로 기관 움직임의 방향에서 또는 소스마다 소스 내에서 변동된다. 이는 코팅되는 기관 상의 임의의 지점에 대해 적시에 변동되는 성장 레이트 대 충격 전력 밀도의 비를 발생시킬 것이고 그에 따라 여기서 개시된 바와 같은 막의 두께를 통해 레이어링이 있을 수 있다. 일부 실시예들에서, 소스는 이온 충격 전력이 포지션의 함수로서 변동되게 하는 구조를 가질 수 있으며, - 이는 전극들 상의 다른 전압들 또는 전극들의 부분 또는 상이한 전극들로부터 기관까지의 변동되는 갭에 기인할 수 있다. 일부 실시예들에서, 이온 충격에 대해 독립적이고 별개로 제어 가능한 전력 소스 - 예컨대, 막 특성들이 원하는 방식으로 막의 두께를 통해 변동되도록 심지어 증착 가스 흐름들 및 레이트들이 변하지 않거나 아주 약간만 변할 때조차도 전력 밀도가 기관 움직임의 방향에 따라 변동될 수 있는 기관 하에 있는 전극이 있을 수 있다.

[0066] [0071] 위의 애플리케이션 중 임의의 것에 대해 OLED 또는 PV에 대한 코팅 프로세스는, 일부 실시예들에서, 아래에 나열된 프로세스 단계들의 다양한 결합을 포함할 수 있다. 통상적으로, 초강력세정 또는 결합-없는 코팅을 필요로 하는 애플리케이션들은 더욱 많은 세정 및 표면 준비 단계들을 필요로 하고 캡슐화에서 다수의 층들로부터 유리할 수 있다. 예컨대 밀폐 캡슐화가 아닌 광학 코팅들에 대해 민감한 결합이 없는 코팅 애플리케이션들은 표면 세정 단계들을 더 적게 요구하거나 전혀 요구하지 않을 수 있지만, 층 두께들이 더 잘 제어되는 증착 단계가 필요할 수 있다. 일부 예시적인 실시예에서, 기관의 온도는 약 150°C 미만일 수 있다. 또한, OLED-기반 물건 제조에 대해 온도는 대부분 프로세스 동안 약 85°C 미만이어야 한다. 유기 PO(OPV)의 캡슐화를 위해 이용되는 예시적인 실시예들에 대해, 기관 온도는 대부분의 프로세스 시간 동안 약 100°C 아래로 그리고, 단지 아주 잠시 그리고 적당히는 이 온도를 초과하게 유지되게 유지되어야 한다. CIGS에 대한 캡슐화는 통상적으로 120°C 미만의 온도일 수 있다.

[0067] [0072] 특정한 실시예들에서, 타입 2 층의 경도는 약 4GPa(Giga-Pascals)보다 클 수 있는 반면에, 타입 1 층의 경도는 20GPa 만큼 클 수 있다. 양자 모두의 타입들의 층들을 포함하는 코팅의 전체 두께에 대한 경도 평균은 약 5GPa 내지 약 12GPa일 수 있다. (통상적 플라즈마 증착 실리콘 질화물 - 전형적으로 약 150°C 내지 400°C의 온도에서 증착됨 - 의 경도는 약 10GPa에서 약 22GPa까지 변화할 수 있는 반면에, 통상적으로 최대 1100°C의 온도에서 증착되는 열 증착 또는 벌크 소결 실리콘 질화물은 최대 약 30GPa의 경도를 가질 수 있다.) 따라서, 개시된 플렉서블 코팅들의 경도는 소결 또는 열 증착 실리콘 질화물의 경도보다 상당히 작으면서도, 수분 침투에 저항하는 상당한 능력을 보유할 수 있다. 일부 실시예들에서, 층에서와 같은 타입 2 재료의 두께는 층에서와 같은 타입 1 재료의 두께보다 클 수 있어서, 다층 코팅의 두께 평균 경도는 그것이 더 단단한 층들에 대한 것보다 더 연성인 층의 것에 가까워질 수 있게 된다. 일부 바람직한 실시예들에서, 타입 1 층들의 경도는 약 8GPa 내지 약 16GPa일 수 있고 타입 2 층들의 경도는 약 5GPa 내지 약 10GPa일 수 있다.

[0068] [0073] 특정한 실시예들에서, 개시된 코팅 구조에서 재료의 탄성 계수는, 약 60GPa 내지 160GPa 사이에 있는 코팅의 두께 통한 평균값으로 약 40GPa 내지 약 240GPa로 변동될 수 있다. 이것은, 나노-인덴테이션(nano-indentation)을 사용함으로써 측정될 수 있고, 그 후 스타이러스(stylus)의 탄력성의 작용을 보상한다. 타입 2 층들의 탄성 계수는 마찬가지로 약 40GPa 내지 약 130GPa 범위에 있을 수 있는 반면에, 타입 1 층들의 탄성 계수는 그와 같이 약 80GPa 내지 약 240GPa 범위에 있을 수 있다. 특정한 실시예들에서, 층에서와 같은 타입 2 층의 탄성 (영의) 계수는 약 55GPa 내지 약 110GPa 범위에 있을 수 있는 반면에, 타입 1 층들의 것은 그와 같이 약 90GPa 내지 약 180GPa의 범위에 있을 수 있다. 소결 및 고온 성장된 실리콘 질화물에 대한 통상적인 탄성 계수는 약 250GPa 내지 약 300GPa인 반면에, 더 낮은 온도(150°C 내지 400°C) 플라즈마 증착 실리콘 질화물의 것은 통상적으로 약 110GPa 내지 200GPa이다. 따라서 개시된 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물 다층막들은, 개별 층들에 대해 그리고 평균 탄성 계수(elastic modulus)에 대해 통상적으로 고온 열 또는 소결 실리콘 질화물 또는 더 높은 온도 플라즈마-증착 실리콘 질화물보다, 탄성 한계 내에서 압축 또는 스트레칭하기 다소 더 쉽다. 타입 1 막 층들의 고유 스트레스는, -50MPa(압축) 내지 -500MPa(압축)의 범위에 있을 수 있는 반면에, 타입 2 층들의 고유 스트레스는 -100MPa(압축) 내지 +200MPa(인장)의 범위에 있을 수 있다. 코팅의 결합된 층들은 -200MPa(압축) 내지 약 50MPa(인장)의 결합된 고유한 스트레스를 가질 수 있다.

[0069] [0074] 일부 실시예들에서, 타입 1 재료는 분당 약 10nm 내지 분당 약 200nm의 성장 레이트로 증착될 수 있는 반면에, 타입 2 재료는 분당 약 20nm 내지 분당 약 500nm의 막 성장 레이트들로 증착될 수 있다. 프로세스들의 몇몇 실시예에서, 타입 1 및 타입 2 재료들 둘 다에 대해 이러한 코팅 플라즈마 소스 전력 밀도들(총 rf + 기관 + 전극 + 플라즈마 영역과 접촉하는 전도 벽들의 결합된 영역들로 나눈 전극에 대한 VHF 전력)을 생성하는 것은 약 0.05와트/cm² 내지 약 1와트/cm²일 수 있고, 특정한 실시예들에서, 0.1 와트/cm² 내지 0.5 와트/cm²의 범위이다. 기관 상의 이온 충격 전력 밀도는 소스-평균 플라즈마 전력 밀도의 약 1/4 내지 약 2배일 수 있다. 소스

설계의 일부 실시예들에서, 이온 충격 전력은 플라즈마에서 총 전력의 큰 부분일 수 있고 기관 상의 이온 충격 전력 밀도는 전극의 것보다 클 수 있다. 일부 실시예들에서, 타입 1 층은 대략적으로 동일한 이온 충격 전력 밀도들을 가지면서, 타입 2 층보다 더 낮은 증착 레이트로 증착될 수 있다. 일부 실시예들에서, 도시된 바와 같은 층들의 양자의 타입들, 즉 타입 1 및 타입 2는 인접 플라즈마 소스들에 의해 동시에 증착되고, 또는 단일 플라즈마 소스로부터 동시에 증착되고 또는 동일한 플라즈마 소스 의해 상이한 시간에 증착될 수 있다.

[0070] [0075] 덜 침투 가능한 타입 1 층들은 일부 실시예들에서, 막을 통한 수분 투과를 방해하기 위해 침투 불가능한 재료를 제공하도록 증착된 2nm 내지 30nm 두께 사이의 투명한 재료일 수 있다. 이 층은 증착된 재료의 임의의 층 내에서 기계적 특성의 변동을 야기하는, 이온 충격 전력 밀도 대 증착 레이트의 변동 비가 또한 있을 수 있는 기간 동안 간격을 두고 또는 연속적으로 증착될 수 있다. 타입 1 층 내의 경도 또는 탄성 계수와 같은 기계적 특성들의 범위는 일반적으로 타입 2 층에서 이러한 특성들의 범위와 중첩하지 않는다. 유사한 조성물의 3개 또는 그 초과 타입들의 층들을 갖는 코팅들에 대해, 제 3 또는 그 초과 타입의 기계적 특성들의 범위는 타입 1 및 타입 2에 대한 범위와 중첩할 수 있다.

[0071] [0076] 도시된 바와 같은 특정한 실시예들에서, 타입 1 및 타입 2 층들 - 및 가능하게는 다른 재료 층들 - 을 갖는 코팅은 두 그룹들로 증착될 수 있으며, 각각은 타입 1 및 타입 2 층들을 갖는다. 층들의 제 1 및 제 2 그룹들의 증착 사이에는, 상이한 재료의 매우 얇은 층을 발생시키는 증착을 포함하거나 포함하지 않을 수 있는 표면 처리가 있을 수 있다. 일부 실시예들에서, 표면 처리는 더 높은 레벨의 이온 충격을 포함할 수 있어서, 층들의 제 1 세트의 노출된 표면은 이온 충격에 의해 스퍼터링되고 평활해지게 된다. 층들의 그룹 내의 타입 2 층은 이 제 1 그룹 내에서 타입 1 층들과 교번한다. 층들의 총 두께는 약 20nm 내지 약 2000nm만큼 높은 범위에 있을 수 있고 특정한 실시예들에서, 약 40nm 내지 800nm의 범위에 있을 수 있다. 그룹의 증착에 이어, 표면의 10nm 미만 내의 재료의 매우 얇은 층은 표면이 마이크로 스케일, 나노 스케일, 또는 둘 다로 더 평활해지도록 변경되는 표면 처리가 있을 수 있다. 처리는 표면 재료의 스퍼터링은 물론 표면 지형의 평활화가 있을 수 있는 이온 충격을 포함할 수 있다. 처리는 또한 이러한 처리의 케미스트리 또는 이온 충격으로 인해 매우 얇은 층의 조성물의 일부 변경을 가질 수 있다. 처리는 또한 입자들 또는 다른 표면 불규칙성에 대한 임의의 돌출부에서 거칠기를 감소시킬 수 있다. 일부 실시예들에서, 이러한 층은 그룹의 상부 층에 증착되는 부가적인 매우 얇은 층일 수 있다. 매우 얇은 층은 얇은 층의 표면이 층의 증착보다 선행된 표면보다 마이크로 또는 나노 스케일로 더 평활해지도록 상당한 이온 충격 전력 밀도에 처해지면서 낮은 레이트로 증착될 수 있다. 일부 실시예에서, 매우 얇은 층은 펄스 플라즈마 의해 증착될 수 있다. 얇은 층 위에, 타입 2 층 및 타입 1 층을 포함하는 층의 제 2 그룹이 증착된다. 타입 2 및 타입 1 층이 교번적으로 증착될 수 있고 또는 일부 실시예에서, 다른 층들과 결합할 수 있다. 도시된 바와 같은 층들의 그룹 총 두께는 약 100nm 내지 약 5000nm일 수 있다.

[0072] [0077] 본 발명의 다른 실시예들에서, 최초 그룹 위에 증착된 타입 1 층과 타입 2 층의 하나 이상의 추가 그룹들이 존재할 수 있다. 일부 실시예들에서, 각각의 그룹의 최종 층의 증착 이후 표면 트리트먼트가 완료된 3가지 이상의 타입들의 층들이 존재할 수 있다.

[0073] [0078] 일부 실시예들에서, 결합된 성분들의 농도에서의 변화가 총 조성의 최대 약 25%를 포함하는 타입 1 층과 타입 2 층의 막 화학량론에서의 변화들이 존재할 수 있다. 일부 실시예들에서, 층들의 임의의 계속되는 그룹에서, 타입 1 층 또는 타입 2 층의 기계적 특성들은 타입 1 및 타입 2 층들에 대해 지정된 바와 같은 범위들 내에서 그 두께에 걸쳐 변할 수 있다.

[0074] [0079] 일부 예시적인 실시예에서, 타입 1 층과 타입 2 층의 조성물은 실리콘 질화물 또는 실리콘 산화질화물일 수 있으며, 여기서, 실리콘 대 질소의 비는 층의 적어도 하나의 타입에서 최소 약 0.65부터 층(들)의 적어도 하나의 다른 타입에서 최대 1.0만큼까지 변한다. 특정 실시예들에서, 실리콘 질화물의 경우, 실리콘 대 질소 농도의 비는 약 0.65 내지 0.8 사이의 범위 내에 있을 수 있는 한편, 실리콘 산화질화물의 경우, 범위는 약 0.7 내지 1.0일 수 있다. 일부 실시예들에서, 총 농도가 전체 막의 20% 또는 그 미만을 포함하는 원소들: 탄소, 산소, 및 불소 중 하나 이상의 원소들의 일부 층들의 농도의 변화 또는 작은 혼합물로서 층 간의 재료 조성의 변화들이 있을 수 있다. 일부 실시예들에서, 타입 2 층들, 또는 더 많은 투과성인 다른 층들은 여전히 플라스틱과 같은 많은 다른 재료들보다 실질적으로 투과성이 더 적을 수 있고, 심지어, 종래의 플라즈마 증착된 실리콘 이산화물과 비슷하거나 더 적은 투과성일 수 있다. 일부 실시예들에서, 구조물의 특정 계층들은 또한, 붕소, 비소, 인, 황, 및 금속들(예컨대, 알루미늄, 아연, 주석, 인듐 및 구리) 중 하나 또는 그 초과를 포함할 수 있는 소량의 도펀트들을 가질 수 있다.

[0075] [0080] 또한, 본 발명의 일부 실시예들에서, 층들의 상이한 타입들의 주성분들(실리콘 산화질화물의 경우 이는

실리콘과 질소일 수 있음)은 일 층에서 다음 층까지 25% 미만까지 변할 수 있다. 타입 1과 타입 2와 같은 상이한 타입들의 층들은 단지 계면들에서 굴절률들(628nm 파장에서 약 0.20nm 미만)을 약간 달리할 수 있으므로, 가시광은 실제 내부 계면 반사들이 없는 코팅의 다층 적층을 관통하여 나간다.

[0076] 코팅들의 증착 프로세스 및 아키텍처:

[0077] [0081] 본 발명의 실시예들에서 상기 개시된 층들 중 임의의 층의 증착이 150°C미만의 기판 온도들에서 완료될 수 있고, 중합체 기판들의 많은 타입들과 같은 일부 응용들의 경우, 바람직하게는, 100°C미만의 기판 온도들에서 완료될 수 있다. 일부 실시예들에서, OLED 디바이스들, 또는 일부 플라스틱들을 전달하는 것들과 같은 민감성 기판들의 경우, 증착은 80°C미만의 기판 온도에서 완료될 수 있다. 이러한 낮은 기판 온도들에서의 실질적인 증착 레이트들에서 산화물들, 산화질화물들 또는 질화물 재료들의 증착은, 포함된 인용문들에서와 같이 한 쌍의 전극들 사이에 반응 가스들이 주입된 선형 플라즈마 소스들을 이용함으로써 성취될 수 있다. 일부 실시예들에서, 증착과 표면 트리트먼트 프로세스들은 병렬 플레이트 증착 또는 고밀도 플라즈마 증착 시스템들에서 완료될 수 있다. 막들의 경우, 전구체 가스들은 다음 중 하나 이상의 것을 포함할 수 있다, 다음:

[0078] a. 무기 실리콘 산화물 또는 산화질화물: 실란, 디실란, 메틸화 실란, HMDSO, TEOS, TMCTS, BTBAS, VTMS 및 HMDS를 실질적으로 증착하기 위한 전구체들. (일반적으로, 반응 재료의 큰 비율들—20 대 1 이상—이 유기실리콘 전구체 화합물들 중 임의의 것에서 상당한 탄소를 포함하지 않는 무기막들을 실질적으로 제조하기 위해서 필요하다.)

[0080] *b. 탄소-도핑 실리콘 산화물 또는 산화질화물: [(실란 또는 디실란 또는 다른 실란)] 및 [(메탄 또는 에탄 또는 탄화수소 또는 알코올들)]의 조합들, 또는 하나의 전구체들: 메틸화 실란, HMDSO, TEOS, TMCTS, BTBAS, VTMS 및 HMDS를 증착하기 위한 전구체들.

[0081] c. 탄소 도핑 재료들로도 지칭될 수 있는 탄소-도핑 실리콘-기반 산화물들 또는 산화질화물들을 증착시키기 위한 전구체들(> 5% 탄소- 약 5%를 초과하는 중합체 함유량을 가짐): HMDSO, TEOS, TMCTS, BTBAS, VTMS, 및 HMDS.

[0082] d. 증착용 무기 또는 탄소 도핑 실리콘 질화물: 전구체들: [(실란, 또는 더 많은 실란들 또는 환형 실리콘-수소 화합물들) 및 (메탄, 에탄, 선형 또는 환형 탄화수소, 또는 알코올들)을 포함하는 조합물] 메틸화 실란들, BTBAS 및 HMDS. (일반적으로, 반응 재료의 산화제 가스들의 대부분들—20 대 1 이상—이 유기실리콘 전구체 화합물들 중 임의의 것에서 상당한 탄소를 실질적으로 함유하지 않는 무기막들을 실질적으로 제조하기 위해서 필요하다.)

[0083] e. 더 높은 백분율의 중합체 함유량을 갖는 탄소-도핑 실리콘계 질화물들을 증착하기 위한 전구체들: [(실란, 또는 더 많은 실란들 또는 환형 실리콘-수소 화합물들) 및 (메탄, 에탄, 선형 또는 환형 탄화수소, 또는 알코올들)을 포함하는 조합물] 메틸화 실란들 및 더 많은 실란들, BTBAS 및 HMDS.

[0084] f. 무기 또는 탄소-도핑 금속 산화물들 및 산질화물들을 증착하기 위한 전구체들: 트리메틸 알루미늄, 디메틸 아연, 트리메틸 인듐, 테트라메틸 주석, 테트라키스(t-부톡시) 하프늄, 테트라키스(디메틸아미노) 티타늄 등, 비스(인데닐)디메틸 지르코늄, 트리스-n-시클로펜타디에닐 이트륨. 일반적으로, 반응 가스들에 대한 큰 흐름 비들은 실질적으로 무기 재료들을 산출하도록 요구된다.

[0085] g. 고농도 탄소-도핑(>10%) 금속 산화물들 및 산질화물들을 증착하기 위한 전구체들: 트리메틸 알루미늄, 디메틸 아연, 트리메틸 인듐, 테트라메틸 주석, 테트라키스(t-부톡시) 하프늄, 테트라키스(디메틸아미노) 티타늄 등, 비스(인데닐)디메틸 지르코늄, 트리스-n-시클로펜타디에닐 이트륨. 상기한 것들 중 임의의 것이 [메탄, 에탄, 선형 또는 환형 탄화수소들, 알콜들 및 다른 휘발성 탄수화물들]과 함께 추가될 수 있다.

[0086] h. 증착용 무기 또는 탄소-함유 금속 질화물들: 트리메틸 알루미늄, 디메틸 아연, 트리메틸 인듐, 테트라메틸 주석, 테트라키스(t-부톡시) 하프늄, 테트라키스(디메틸아미노) 티타늄 등, 비스(인데닐)디메틸 지르코늄, 트리스-n-시클로펜타디에닐 이트륨. 일반적으로, 반응 가스들에 대한 큰 흐름 비들이 유기금속 전구체 화합물들 중 임의의 것에서 상당한 탄소를 포함하지 않는 무기 막들을 실질적으로 제조하기 위해서 필요하다.)

[0087] i. 더 높은 탄소 함유량(>5%)을 갖는 탄소-도핑 금속 질화물들을 증착하기 위한 전구체들: 트리메틸 알루미늄, 디메틸 아연, 트리메틸 인듐, 테트라메틸 주석, 테트라키스(t-부톡시) 하프늄, 테트라키스(디메틸아미노) 티타늄 등, 비스(인데닐)디메틸 지르코늄, 트리스-n-시클로펜타디에닐 이트륨.

[0088] [0082] 이온 충격 전력 대 증착 속도의 비가 더 작게 타입 2 재료의 층들이 증착되는 반면, 타입 1 재료만큼 효

과적인지 않은 배리어 재료는 여전히 다중층 배리어 기능을 약 10^{-1} g/m²/day 내지 10^{-3} g/m²/day의 유효 WVTR(water vapor transmission rate)로 균일하게 보조할 수 있다. 타입 2 층들은, 평평한 표면이 상부에 증착 되게 배리어 층에 제곱함으로써 뿐만 아니라, 상이한 더 높은 비의 타입 1 재료 배리어 층들에서 핀홀 결함들 사이에서 측방으로 수분 수송 속도를 크게 감소시킴으로써 이를 수행함으로써, VITEX 프로세스로서 이러한 프로세스들에서 현재 사용되는 층들을 평탄화하는 유기 고분자와 관련하여 큰 이점을 제공한다.

[0089] [0083] 개시된 코팅 유리를 생산할 수 있는 상기 언급된 본 발명의 코팅들을 제조하기 위한 프로세스들, 및 타입들 및 박막 증착 시스템의 구성들은 본 기술의 상업적 성공에 크게 중요하다. 다음 도면들에서 도시될 이러한 막들을 생성할 수 있는 증착 시스템들의 적어도 여러 개의 타입들 또는 구성들이 존재한다.

[0090] [0084] 관심있는 애플리케이션들 중 임의의 것에 대한 예시적인 실시예들에 대한 코팅 프로세스는 임의의 순서로 적층된 코팅을 증착하기 전에 다음 단계들 중 하나 이상의 단계들을 포함할 수 있다.

[0091] [0085] 미립자 오염을 제거할 수 있는 기관의 표면의 물리적 세정. 일부 실시 예에서, 이 세정은 크리오키네틱(cryokinetic) 또는 가스계일 수 있다. 이러한 방법들은 표면으로부터 느슨하거나 또는 약하게 결합된 입자들을 제거하는 데에 매우 효과가 입증되었다. 큰 입자들의 이러한 높은 비율의 제거는 캡슐화 코팅의 결함 밀도 및 기관이 10cm 미만의 곡률 반경으로 굴곡되어 크래킹을 방지하기 위한 그러한 코팅의 능력에 매우 유익하다. 수분, 산소, 또는 손상될 수 있는 응축성 유기 화합물들과 같은 다른 오염재료에 기관 또는 민감성 재료들을 노출시키지 않으면서, 입자 오염재료 제거에 예외적으로 효과적인 것(> 사이즈가 100nm을 초과하는 입자들의 99%)으로 나타내어지기 때문에 극저온운동(Cryo-kinetic) 세정이 바람직할 수 있다.

[0092] [0086] 중합체들의 표면 평활화 또는 UV-기반 표면 에칭을 사용하는 중합체-함유 오염물에 대한 에칭 단계는, 표면 상의 유기 입자들의 사이즈 및/또는 수, 및 기관의 표면으로부터의 플레이크들 또는 돌출부들을 실질적으로 감소시키도록 의도된다. 이러한 단계는, 그것이 기본 유기 재료의 최소값의 부식을 야기하면서 돌출한 유기 오염물들에 대한 더 높은 강도 및 제거 레이트를 갖도록, 대부분 표면에 대한 쉘로우 각도(shallow angle)들의 짧은 파장의 UV 방사를 이용하여 표면을 조사함으로써 돌출한 유기 재료들을 감소시킨다. (몇몇 실시예들에서는 진공 UV를 포함할 수도 있는) 그러한 하드 UV에 대한 노출은, VUV를 생성하는데 사용되는 이온화된 가스에 대한 임의의 노출을 방지하기 위하여 윈도우를 갖는 광 소스에 의해 달성될 수도 있다. UV 방사는, 광자들이 유기 재료에서 결함들을 파괴하기 위한 에너지를 갖도록 하는 파장으로 특정한 본 발명의 실시예들에서 존재한다. 이러한 방사는 또한, 탄화수소들, 솔벤트들 또는 이산화탄소를 포함하는 흡수된 대기 가스들 및 유기 가스들과 같이 바람직하지 않을 수도 있는 가스상태의 표면 오염물의 대부분을 제거할 수도 있다. 이러한 방사는 또한, 표면에 강하게 결합되거나 표면에 부분적으로 침지되는 무기 입자들을 실질적으로 남기면서 작은 입자들로 무기 재료들과 종종 혼합되는 유기 중합체를 분해 및 증발시킬 수도 있다.

[0093] [0087] 표면의 플라즈마 노출에 의해 행해질 수도 있는 기관의 표면 및 기관의 표면 근방 영역으로부터의 대기 또는 유기 가스들의 표면 활성화 또는 제거가 존재한다. 몇몇 중합체들 및 플라스틱 사용에 대해, 몇십 퍼센트 초과 양들의 산소의 사용은 상당한 표면 변형 및 중합체 백본 파괴를 초래할 것이다. 1 퍼센트의 산소보다 큰 훨씬 더 큰 양들은 일반적으로, 아크릴들 또는 PMMA와 같은 몇몇 플라스틱들이 아니라 폴리에틸렌 나프탈렌(PEN) 또는 심지어 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PTE)와 같은 더 강한 백본 탄소 체인들을 갖는 몇몇 플라스틱들에 대해 표면에 대한 송신에 대한 관심 없이 행해질 수 있다.

[0094] [0088] 캡슐화 막들이 증착될 표면의 재료 속성들을 제어하는 것은, 특히 플라스틱들 및 중합체들을 코팅할 경우 특히 필요하다. 몇몇 타입들의 중합체들, 즉 아크릴에서, 이것은, 배리어의 증착 이전에 표면 상에 접촉 층을 증착시킴으로써 몇몇 실시예들에서 행해질 수도 있다. 이것은, 증착될 재료에 대한 더 양호한 결합 사이트들을 제공하며, 이는 막 접착을 개선시키는 것을 돕는다. 이것은 하나 또는 그 초과 것들을 달성할 수도 있으며, 즉 하부 층으로부터 증착된 무기 재료로의 유기(C 또는 H) 함유량의 제어되지 않은 혼합을 회피하고; 무기 하드 코팅이 증착될 수 있는 우수한 기반을 제공할 수도 있는 기관에 대한 극히 얇고 혼합된 유기-무기 층을 형성하고; 계면 속성들에 영향을 줄 수 있는 표면 근방의 영역에서 하부-층의 중합체 백본에 대한 이온 손상을 회피하며; 후속하는 박막 증착 단계의 이전 부분 동안 이온 충격으로 인해 주위의 주로 탄소 및 수소를 플라즈마로 해방시키는 것을 회피한다.

[0095] [0089] 상기 표면 준비 단계(들) 이후, 캡슐화를 위해 필요한 층들의 증착은 플렉서블하고 원한다면 매우 불침투성의 다층 코팅을 생성하는 것을 시작할 수도 있다. 특정한 실시예들에서, 캡슐화 코팅이 적용되기 전에 디바이스의 표면의 초저온 분무 세정이 행해진다.

[0096] [0090] 이제 도면들을 참조하면, 도 1a는, 배리어막(105), 하부 및 상부, (120), 광자 활성 층들(110)을 갖는 침투성 기관(100) 상에서의 종래 기술의 광-전자 디바이스의 총 피쳐들을 표현하는 개략적인 단면도이다. 이러한 단면도에서, 종래 기술의 캡슐화 및 현재의 주된 상업 기술에서 사용된 평탄화한 중합체(115)가 또한 도시된다. 이러한 중합체의 목적은, 디바이스 표면 및 대부분의 입자들의 지형도를 커버하고, 배리어 막의 증착 동안 광활성 층을 보호하는 것이다. 도 1b에서, 하나의 종류의 광전자 디바이스, 즉 종래 기술의 AMPLD 디스플레이 디바이스의 더 상세한 구조가 도시된다. 이러한 디바이스에서, 단일 층으로 도시된 캡슐화 또는 밀폐 배리어(151)의 상단층은, 투명한 전도성 산화물(TCO) 재료일 수도 있는 상단 컨덕터(152)를 커버하고, 각각의 픽셀에 대한 전기 전류를 제공한다. OLED 디바이스의 다음의 층은, 낮은 일함수를 갖고 전자들을 전자 수송 층(154)으로 주입하는 캐소드(153)이며, 여기서, 전자들은 OLED 재료(155)로 전도되고, 이는, 그 개별 픽셀이 턴 온되는 경우 광을 효율적으로 방출한다. AMOLED는, 각각의 픽셀에 대한 원하는 컬러의 광으로 형광체(156)에 의해 변환되는 광을 생성한다. 홀 수송 층(157)은, 유리(159) 상에 직접 증착되는 하부 TCO 층(158)인 것과 같이 형광체 바로 아래에 있으며 투명하다. 각각의 컬러의 그리고 각각의 픽셀(160)에 대한 신생 광은, 홀 수송 층, 하부 전도층 및 (일반적으로는) 유리 기관을 통해 뷰어에게 투과한다.

[0097] [0091] 도 2는 배리어 층 증착을 위한 이상적인 시작 표면을 도시한다. 시작 표면층(200)은 평활하고, 로컬 결합들 없는 균일한 조성을 가지며, 배리어 층에 대해 균일한 핵형성 및 강한 접착을 제공하는 반응 사이트들의 균일한 분포를 갖는 표면(205)을 갖는다. 그러나, 실제 기관 표면들은 통상적으로, 이상적이지 않은 적어도 몇몇 영역들을 갖는다. 도 3은, 배리어 증착 방법이 산소 및 수분의 침투를 허용하는 결합있는 영역들의 형성을 매우 감소시키기 위해 극복해야 하는 표면 조건들을 도시한 더 실제적인 시작 표면을 도시한다. 실제적인 시작 표면층(300)은, 핵형성 사이트 밀도에 변화들을 또한 수반할 수도 있는 하부 층의 비-균일한 증착으로 인해, 핵형성 사이트들이 균일하게 분포되지 않는 영역들(305), 및 표면이 평활하지 않은 사이트들(310)을 갖는다. 비-균일한 표면 조건의 그러한 영역들은, 막이 더 얇기 때문에, 즉 표면에 약하게 결합되기 때문에, 증착된 배리어 막이 더 높은 수분 증기 또는 산소 투과율들을 갖는 결합있는 영역을 형성하게 하거나, 바람직하지 않은 조성을 갖게 하거나, 또는 이들의 결합을 행하게 할 수도 있다. 증착 비균일 이슈들에 부가하여, 배리어 다층 구조의 균일한 증착을 방지하는 하부 층 상에 입자들이 또한 존재할 것이다. 입자들은, 이전 단계들 동안 막에 삽입되며, 하부 층(315)과 유사한, 또는 비유사한 재료(320)의 조성을 가질 수도 있다. 예를 들어, 시작 층과 유사한 조성을 갖는 입자들은, 시작 층 재료의 증착 동안 장비 내부의 벽들 또는 다른 표면들 상에 증착된 재료로부터의 플레이크들일 수도 있다. 비유사한 입자들의 일 예는, 시작 층 재료를 증착시키기 위해 사용되는 장비 내부 또는 외부로 메커니즘들을 이동시킴으로써 생성된 금속 플레이크들일 것이다. 이전층 재료가 적소에 있는 이후에 어느 하나의 타입의 입자가 표면에 도달하면, 그들은 시작 층으로부터의 유사한 조성(325) 또는 상이한 조성(330)의 비-균일한 영역들로서 표면 상에 상주할 수도 있다. 특히, 소스가 증착물들의 플레이킹 또는 금속 마찰로부터의 것이라면, 입자들은 매우 불규칙한 형상들을 종종 가질 수도 있다. 이것은, 막이 더 얇고, 표면에 약하게 결합되고, 불충분한 밀도를 갖고, 불충분한 이온 충격으로 인해 원주형 구조를 갖고, 바람직하지 않은 조성을 갖거나 이들의 임의의 결합 때문에, 몇몇 입자들이 예각 포인트들(335)을 갖는 거칠함들을 갖고 그리고/또는 증착된 배리어막에서 더 높은 가스 투과성을 갖는 결합있는 영역들을 야기할 수 있는 오목한 영역들(340)을 형성될 가능성을 높게 만든다. 또한, 기관 표면 상의 재료로의 얇은 무기 플라즈마-증착된 배리어 층의 결합은 어려울 수도 있으며, 무기 코팅을 유기 기관 표면으로 균일하게 화학적으로 결합시키기 위해 표면 결합 사이트들을 생성하기 위한 부가적인 프로세싱 단계들을 요구할 수도 있다. 그러한 입자들이 플렉서블 막으로 포함되는 경우에 일반적으로 발생하는 하나의 문제점은, 재료가 플렉스된 이후의 마이크로크랙들 또는 누설 스팟들의 형성이다. 기관 굴곡은 입자가, 입자로의 주변층의 취약한 결합이 방해되고 가스 전도 경로들이 입자 주변에서 형성되도록 입자가 삽입되는 막 내에서 이동하게 할 수도 있다. 따라서, 주변층에서 입자들을 더 견고하게 그리고 심리스하게 둘러싸는 것이 바람직하며, 이것은, 밀집한 재료가 입자와 입자가 형성될 때 막의 나머지 사이의 입자 주변에서 단단하게 결합하도록 강제하는 평활화로 지칭되는 프로세스 단계로 행해진다.

[0098] [0092] 본 발명의 방법은, 탁월한 접착 및 낮은 결합 밀도를 갖는 고성능 배리어를 생성하기 위해 도 3에 도시된 바와 같은 오염물로 인한 문제점들을 극복하는 일련의 단계들을 통합한다.

[0099] [0093] 본 발명의 예시적인 실시예에 대한 단계들의 시퀀스를 요약하는 개략적인 흐름도가 도 4에 도시된다. 기관은 로딩되고(401), 단계(402)에서, 시작 표면에 견고하게 삽입되지 않은 표면 입자들을 제거하기 위해 물리적 세정이 적용된다. 그러한 입자들은, 표면으로의 입자의 인력을 극복하며 시작 표면으로부터 떨어지게 느슨한 입자를 수송하는 수단을 제공하는 방법들에 의해 종종 제거될 수도 있다. 이러한 세정의 몇몇 실시예들은, 노즐들로부터 분출구에서 분사된 CO₂, Ar, N₂와 같은 높은 압력(대기압의 몇몇 또는 그 초과 배)의 액화 가스

로부터 생성된 고체 입자들 또는 액적들의 분무를 사용할 수도 있다. 액화된 가스는, 표면에 입자들을 충돌시킬 수 있는 가스 스트림들에 동반된 고체 또는 액체 입자들을 생성하기 위해 노즐을 퇴장한 이후 급속히 냉각되어, 표면으로부터 입자들을 제거한다. 그 후, 입자들은 표면으로부터 떨어져 배기구로 수송된다.

[0100] [0094] 단계(403)는 표면 컨디셔닝을 제공하는 프로세스 단계들 중 하나이다. 몇몇 실시예들에서, 단계(403) 동안, 기판은 비활성 가스 플라즈마에 노출되고, 이 비활성 가스 플라즈마는, 고체 표면에서 땀글링 본드(dangling bond)들을 형성하고, 추가로, 유기물들(organics)을 비롯해 위크피스 또는 기판 표면 상의 매우 느슨하게 결합된 가스들이 플라즈마 소스들에서의 가스 플로우에 의해 탈착 및 제거될 수 있도록 동작한다. 몇몇 실시예들에서, 이는, 비교적 약한 백본 유기 중합체 또는 플라스틱, 예컨대, 아크릴, 폴리카보네이트, 또는 폴리프로필렌의 노출 표면을 갖는 기판들에 대해 수행될 수 있다. 이는, 또한, 더 질긴 중합체 재료들, 예컨대, 폴리이미드(PI), 플루오로중합체(fluoropolymer)들, 폴리에틸렌 나프탈렌(PEN) 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)에 대해 수행될 수 있고, 이들은 플렉서블 전자 디바이스들을 위한 기판들로서 사용될 수 있는 투명한 플라스틱들이다. 몇몇 실시예들에서, 이를 위한 프로세스 가스는 질소 가스 및 더 소량의 산소 가스를 포함할 수 있어, 중합체의 표면에서 어떤 화학 반응이 존재한다. 이는, 중합체의 백본에 증착될 필름의 접착을 촉진할 수 있다.

[0101] [0095] 몇몇 실시예들에서, 단계(404)는, 접착을 촉진시키기 위해 기판의 표면 상에 매우 얇은 층(약 20 nm 미만)을 증착시킬 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 이는, 몇몇 무기 원자들을, 적용되는 캡슐화 층들에 대한 개선된 본딩 강도를 위한 재료가 되게 하기 위해, 증착 전의 또는 그 동안의 이온 충격을 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 이는, 비교적 약한 백본 유기 중합체 또는 플라스틱, 예컨대, 아크릴, 폴리카보네이트, 또는 폴리프로필렌의 노출 표면을 갖는 기판들에 대해 수행될 수 있다. 이 프로세스는, 증착된 층으로부터의 실리콘 원자들이 표면 부근의 중합체 백본에 통합되게 할 수 있고, 이는 그 위에 증착된 무기 유전체 필름들의 접착을 촉진시킨다. 또한, 이러한 동일한 단계는, 배리어 증착을 시작하기 전에 결합들을 평탄화함으로써, 임베딩된 입자들과 같은 결합들로 인한 표면 불규칙성들을 어느 정도 완화시킬 수 있다.

[0102] [0096] 단계(405)는 투명한 재료의 조밀하고 불침투성의 배리어 층을 증착시키고, 몇몇 실시예들에서, 이 재료는 실리콘-기반 또는 금속-기반 유전체일 수 있다. 이온 충격의 더 큰 전력을 제공하면서, 배리어 층이 증착되고, 이는 재료의 조밀화를 야기한다. 이는, 화학 침투의 방지를 위한 더 조밀한 배리어를 제공하는 것을 돕는다. 층의 전체 두께를 증착하면서, 에너지틱(energetic) 이온 충격이 수행될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 이 층은 매우 얇다 - 약 200 nm 미만이다. 몇몇 실시예들에서, 이 층은 실질적으로 실리콘 질화물일 수 있고, 순수한(true) 화학양론적인 실리콘 질화물에 비해 감소된 비율의 질소를 가질 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 증착된 필름은 증착 동안 또는 그 후에 "스퍼터링된 백"일 수 있어, 단계의 완성 시 더 얇은 층이 남게 된다. 몇몇 실시예들에서, 다음 차례의 단계(406)는, 단계(405)에서 증착된 것보다 증착 레이트에 대한 더 낮은 비율의 이온 충격으로 만들어지는, 더 연성이고 더욱 탄력 있는 층의 증착일 수 있다. 이 층은 또한 수분 및 산소 관통에 대한 배리어일 수 있지만, 몇몇 실시예들에서는, 이 배리어 아래의 더욱 충격받은 층만큼 불침투성은 아니다. 단계(405)에서 증착된 층과 마찬가지로 단계(406)에서 증착된 층은 실리콘 질화물, 실리콘 산질화물 또는 수분 및 산소 침투에 미미하게 저항하는 다른 산화물 또는 질화물 재료일 수 있다. 캡슐화된 디바이스가 수분, 화학 및/또는 산소 투과에 대한 필요한 레벨의 저항을 가질 때까지, 이들 두 개의 선행 단계들이 교번적인 방식으로 이후에 반복될 수 있다. 최종적으로, 몇몇 실시예들에서, 커버링 층이 증착될 수 있고, 이 커버링 층은 실리콘 이산화물 또는 알루미늄 산화물 또는 다른 것과 같은 단단한 재료이다. 이 커버링 층은 배리어 또는 더 연성의 층들보다 더 얇을 수 있지만, 적어도 10 nm 두께여야 한다.

[0103] [0097] 도 4에 도시된 단계들은 세 개의 그룹들: 운동, 화학 반응 또는 본드 브레이킹에 의한, 표면으로부터 재료의 제거가 존재하는 제 1 그룹; 표면 처리 또는 수정이 존재하는 단계들의 제 2 그룹; 및 주입된 가스 혼합물에 대한 플라즈마 작용에 의해 그리고 이온 충격으로 영향받는 재료의 연속적인 얇은 층들의 순수(net) 증착이 존재하는 제 3 그룹으로 분할될 수 있다.

[0104] [0098] 이 방법의 몇몇 실시예들에서, 제 1 타입의 단계는 하기 중 하나 또는 그 조합을 포함할 수 있다:

[0105] 비-습식의 물리적 세정 방법을 이용한 기판의 표면 세정. 이는, 더 큰 입자들(> 1 마이크로 크기)을 제거할 가능성이 더 높고 (여전히 어떤 효과성을 갖더라도) 0.1 μ 미만의 입자들을 제거할 가능성이 더 낮다. 극저온-운동 세정 기술들의 경우, 더 큰 입자들에 대한 제거 확률이 99%를 초과하여 매우 높은 것으로 도시된 반면에, 50 nm 미만의 지름의 입자들의 경우 제거 확률은 90% 미만일 수 있다. 몇몇 예시적 실시예들에서, 세정은 온도 제어된 페테스탈 또는 드럼과의 열적 통신으로 기판에 대해 수행되어야 하며, 이에 따라 기판 온도는, 세정 프

로세스 동안에 그리고 기관 상의 구조들 또는 재료들에 대한 손상을 회피하기 위해 더욱 잘 제어될 수 있다. 추가로, 기관 표면에 대한 분무의 총 플럭스는, 기관으로부터 이송되는 열(냉각)의 레이트가 평방 센티미터당 5 와트를 초과하지 않도록 이루어져야 한다. 세정 프로세스의 몇몇 실시예들에서, 커버링된 기관의 단위 면적당 분무 엘리먼트에 대한 냉각된 가스의 총 플로우는, 이 프로세스 단계 전체에 걸쳐 기관 온도가 -20°C를 초과하여 유지되고 몇몇 본 발명의 실시예들에서는 약 40°C와 약 0°C 초과 사이에서 유지됨을 보장하도록 제한된다.

[0106] [0099] 제 2 타입의 단계는, 뒤를 이을 박막 증착을 준비하는 목적을 갖는 표면 처리 또는 컨디셔닝을 포함한다. 몇몇 실시예들에서, 표면 처리는, 관련된 US 출원들 2011/0005681 A1, 2011/0005682 A1, 및 2011/0006040 A1에 개시된 동일 발명자들로부터의 본 발명을 이용하여 수행될 수 있다.

[0107] [00100] 제 2 타입의 처리는 플라즈마-기반 표면 세정, 표면 활성화 및 접착 층 증착을 수반한다. 이 프로세스에서는, 웨브 또는 기관의 표면이 먼저 플라즈마에 노출되는데, 이 플라즈마는, 가스들, 즉, 아르곤, 질소 및 헬륨 중 적어도 하나를 함유하고 기껏해야 적은 농도(< 10%)의 산소 또는 다른 산화제를 갖는다. 몇몇 실시예들에서, 이 플라즈마는 약 5 파스칼 내지 약 1000 파스칼의 가스 압력으로 있을 수 있다. 총 가스 플로우는 전극 길이의 미터당 100 SCCM 내지 미터당 5000 SCCM의 범위에 있을 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 플라즈마는 선형 플라즈마 소스들에 의해 진공 챔버에서 생성될 수 있고, 이 챔버에서는, 소프트 플라즈마를 생성하기 위해 하나 또는 그 초과 안테나 또는 전극들이 마이크로파, VHF 또는 rf 전력을 공급받는다. 이들 안테나 또는 전극들에 공급되는 전력은 0.05 와트/cm² 내지 1 와트/cm²의 범위에 있을 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 기관 또는 웨브는 플라즈마 소스들을 지나서 주기적인 방식으로 또는 연속적으로 이동할 수 있다. 처리는 기관의 표면에 매우 가까운 구역의 또는 표면 상의 대기 가스들 또는 유기 솔벤트들이 제거되게 할 수 있다. 처리는 추가로, 탭클링 본드들이 기관 표면에 형성되게 하여 이로써 기관 표면이 실질적으로 친수성이 되게 할 수 있다. 또한, 처리는 미미한 에너지의 이온들 및 전자들을 표면뿐만 아니라 몇몇의 활성화된 중성 종들에 제공할 수 있지만, 약 10 eV를 초과하는 에너지들을 갖는 이온들에 의한 많은 충격을 제공하는 것은 아닐 수 있으며, 이에 따라 기관 표면의 무시할만한 스퍼터링이 존재한다.

[0108] [00101] 접착 층 프로세스는, 실리콘 또는 금속 화합물들의 증착이 보통 수행되는 조건들 하에서, 증착 시스템에서, 평행한 플레이트 또는 선형 플라즈마 소스들을 이용하여 수행될 수 있다. 가스 압력은 10 파스칼 내지 1000 파스칼일 수 있고; 아르곤 및 질소를 포함하지만 산소를 포함하지 않는 가스의 가스 플로우들은, 길이의 미터당 100 SCCM(standard cubic centimeters per minute) 내지 5000 SCCM 일 수 있고, 특정한 본 발명의 실시예들에서는, 선형 소스에 대한 미터당 500 SCCM 내지 3000 SCCM일 수 있으며; rf 전력 밀도는 평방 센티미터의 전극 면적당 0.05 와트 내지 평방 센티미터의 전력공급된 전극 면적당 2 와트일 수 있고, 특정한 본 발명의 실시예들에서는, 약 0.1 와트 내지 0.6 와트일 수 있다.

[0109] [00102] 접착 층 프로세스의 제 2 부분에서는, 0.5 mA/cm² 내지 10 mA/cm², 그리고 특정한 본 발명의 실시예들에서는 1 mA/cm² 내지 5 mA/cm²의 높은 전류 밀도의 불활성 이온 충격을 이용한 증착 후에, 실리콘 또는 금속 원자의 노크-온 임플란트가 수행될 수 있다. 불활성 이온 충격은 선형 플라즈마 소스에서 달성될 수 있는데, 이 선형 플라즈마 소스는, 폭이 5 cm 내지 30 cm이고, 가스 압력이 1 Pa 내지 50 Pa이며, 총 가스 플로우가 소스 길이의 미터당 10 SCCM 내지 1000 SCCM이다. 몇몇 본 발명의 실시예들에서, 아르곤이 실리콘 주입의 효율성을 위한 플라즈마의 실질적인 구성성분일 수 있다 -총 가스 플로우의 적어도 10%와 다른 본 발명의 실시예들에서 50% 초과 사이임-. 몇몇 실시예들에서, 소스의 단위 면적당 평균 rf 전력은 0.05 와트/cm² 내지 2 와트/cm²일 수 있고, 다른 본 발명의 실시예들에서는, 0.1 와트/cm² 내지 0.5 와트/cm²일 수 있다. 선형 플라즈마 소스가 기관 상에서 별개의 바이어스 전력 소스를 갖는 몇몇 실시예들에서, 이 주입 프로세스를 위한 바이어스 전력을, 바이어스되는 그 기관의 면적으로 나눈 범위는, 약 0.2 와트/cm² 내지 5 와트/cm², 그리고 특정한 본 발명의 실시예들에서 0.2 와트/cm² 내지 2 와트/cm²여야 한다. 기관에 이러한 별개의 바이어스 전력 소스를 사용할 때, 소스의 상부 전극들에 대한 rf 전력은 감소될 수 있다 -또는 심지어 제거될 수 있다. 이는, 약 일분 또는 그 미만 내에서, 실리콘을 기저 유기 층에 주입시키는데 충분한 이온 도즈 내지 최상단 10 nm에서의 적어도 10¹⁴-10¹⁷ 이온/cm²의 도즈, 즉, 10²⁰ 이온/cm²의 볼륨 도즈를 제공한다. 이 경우, 통합된 충격 이온 노출은 평방 센티미터당 10¹⁷ 이온들 내지 평방 센티미터당 10¹⁹의 에너지틱한 이온들(E > 100 eV)의 도즈와 동일할 수 있다. 일반적으로, 기관 재료에서 동일하게 주입되는 실리콘 또는 금속 도즈를 초래하기 위해서는, 아르곤 이온들에 대해서 보다 헬륨 이온들 및 질소 이온들에 대해서 더 높은 이온 도즈들이 요구된다.

[0110] [00103] 몇몇 실시예들에서, 단계들 -캡슐화 층들의 실질적인 증착을 포함하는 단계들- 의 제 3 그룹은, USPTO 출원들 2011/0005681 A1, 2011/0005682 A1, 2011/0006040 A1에 개시된 (동일한 발명자들로부터의) 플라

즈마 소스들 또는 생성 유닛들을 사용하여 수행될 수 있다. 프로세스 단계들의 제 3 그룹은 하기에서 설명되는 바와 같이 포함한다: 캡슐화 구조 내에서 더 적은 침투성의 층들 중 몇몇을 생성하기 위한, 높은 비율의 이온 충격 전력 밀도 대 증착 레이트를 이용한 제 1 타입 층의 박막 증착; 및 더욱 플렉서블 층들을 생성하기 위한, 몇몇 실시예들에서는 더 적은 비율을 갖는 제 2 타입 층의 증착. 몇몇 실시예들에서, 이 층들은 더 높은 압축 응력 및/또는 더 높은 밀도를 가질 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 양쪽 타입들의 층을 결합시키는 다층 구조는, 종래기술보다 가요성에서 더 우수한 밀폐식 캡슐화 및 더 적은 편흔 누설들을 야기한다. 매우 적은 결합들을 요구하는 캡슐화에 대한 몇몇 실시예들에서, 각각의 타입의 하나보다 많은 층이 어떤 교번적인 어레이지먼트로 존재할 수 있어, 결과적 필름은 수분에 대한 훨씬 더 적은 편흔 누설들을 갖는다. 특정한 실시예들에서, 캡슐화 코팅이 적용되기 전에, 디바이스 표면의 극저온 분무 세정이 수행된다.

[0111] [00104] 일부 실시예들에서, 투과성이 적은 제 1 타입의 배리어 층은 필름을 통한 수분 투과를 방해(impede)하기 위해 불투과성 재료를 제공하기 위해 증착된 5 nm과 1000 nm 두께 사이의 투명 재료일 수 있다. 이러한 층은, 증착된 재료의 고밀화를 야기하는 증착 레이트에 대한 다양한 비교적 높은 이온 충격(bombardment) 전력이 또한 존재할 수 있는 기간 동안 중단들을 갖거나 연속적으로 증착될 수 있다. 재료의 증착 레이트는 증착되는 층의 코스 동안 일정할 필요가 없다. 증착 및 이온 충격의 결합은 2개의 이익들을 갖는다: 첫째, 그것은 필름이 기판 표면 상의 입자들 및 불균일성들(irregularities)에 더 양호하게 부착되게 돕고, 둘째, 돌출부들(protrusions) 또는 하부에 놓인 재료의 그리고 증착된 재료의 표면의 슬로프를 감소시킨다. 증착 및 이온 충격의 결합은 그 상에서 층들이 연속하여 증착되도록 더 평활한 기판을 제공한다. 완료될 때, 이러한 층은 표면 입자들 및 다른 불균일성들을 부분적으로 또는 완전히 커버할 수 있다. 셋째, 그것은 재료의 밀도 또는 불투과성을 개선한다.

[0112] [00105] 일부 실시예들에서, 층은 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법에 의해 낮은 기판 온도들에서 증착될 수 있다. 증착된 층은 그 두께, 균질도, 구조물 및 조성이 캡슐화 요건들에 의존하는 층일 수 있다. 이러한 층의 주 기능은 약 $0.001 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 내지 $10^{-8} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 의 수분 침투를 허용할 수 있는 수분 및 케미컬들에 대한 배리어로서의 기능이다.

[0113] [00106] 일부 실시예들에서, 층들은 얇을(5 nm 내지 100 nm) 수 있는 순수 무기 재료일 수 있으며, 일부 실시예들에서는, 다음의 성분들 중 적어도 하나를 주로 함유할 수 있다: 실리콘 이산화물, 알루미늄 산화물, 알루미늄 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 아연-주석 산화물, 티타늄 산화물, 티타늄 산화물, 실리콘 질화물 및 실리콘 산화물. 일부 실시예들에서, 이러한 재료는 또한, (실리콘 + 금속 + 탄소)의 전체의 부분(fraction)으로서의 탄소 함량이 약 1% 미만이도록 아주 작은 비율의 탄소를 함유할 수 있다. 기판 또는 최종 산출물의 가요성이 중요한 애플리케이션들에서, 두께는 5 nm과 600 nm 사이의 특정한 발명의 실시예들일 수 있다. 일부 실시예들에서, 일부 층들은, 층이 100 MPa 초과이고 일부 실시예들에서는, 300 MPa와 1000 MPa 사이인 고유 압축 응력을 갖도록 증착된 재료가 강렬한 이온 충격을 받는 방식으로 증착될 수 있다. 이러한 구조물 내의 제 2 타입의 층들은 다른 층들의 증착 레이트에 대해 덜 강렬한 이온 충격에 의해 증착되고, 100 MPa 미만의 고유 응력을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 다층 캡슐화 코팅의 전체 두께 상의 평균 고유 응력은 약 +20 MPa(인장(Tensile))와 약 -200 MPa(압축 응력) 사이일 수 있다. 선호되는 실시예들에서, 결합된 층들의 평균 고유 응력은 100 MPa보다 덜 압축될 것이다. ($0 > \text{응력} > -100 \text{ MPa}$).

[0114] 저농도 탄소 도핑(Lightly Carbon Doped).

[0116] * [00107] 일부 예시적 실시예들에서, 다층 캡슐화 구조물은 달리 실질적으로 무기 재료에서 0.5% 내지 5%의 적당한(modest) 탄소-도핑을 갖는 일부 층들을 가질 수 있다. 층들은 필름 가요성을 보유하면서 순수 무기 구조물들보다 두꺼울 수 있다(30 nm 내지 1000 nm). 탄소 함량은 선호되는 실시예들에서, 약 1%와 3% 사이의 범위에 있을 수 있다. 일부 실시예들에서, 탄소 함량은 층별로 달라질 수 있고, 덜 심한(less heavily) 이온 충격 또는 더 두꺼운 층들에서는, 더 심한(more heavily) 이온 충격 및 더 두꺼운 층들에서보다 실질적으로 탄소가 적을 수 있다. 이러한 경우 탄소 및 무기 함량의 혼합물을 갖는 구조물의 전체 두께는 특정한 발명의 실시예들에서, 제조 비용을 낮게 유지하기 위해 50 nm과 500 nm 사이에 있을 수 있다. 이러한 혼합된 재료는 동일한 두께의 순수 무기 층들보다 플렉서블(flexible)하고 탄성적이며, 따라서, 기판이 열 팽창의 더 큰 레이트를 가지거나 작은 굽힘 반경을 갖는 굴곡을 허용할 필요가 있는 애플리케이션들에서 유용할 수 있다(helpful). 애플리케이션들은 박막 광전지들, 이를테면, CIGS 및 유기 광전지 모듈들, 또는 배리어들의 플렉서블한 OLED 애플리케이션들을 포함할 수 있다.

[0117] [00108] 다층 구조물에 대한 프로세서 제어 파라미터들은 프로세스 단계의 어떤 타입이 수행되고 있는지에 의존

할 것이다. 일부 실시예들에서, 인-라인 또는 R2R 증착 시스템에 대한 이온 충격 전력 밀도는 증착 챔버(들) 전체에 걸쳐 대략(roughly) 동일할 수 있지만, 증착 레이트에 대한 이온 충격 비가 실질적으로 달라질 수 있도록 재료의 증착 레이트의 변화가 존재할 수 있다. 일부 실시예들에서, 증착 레이트는 분당 약 500 nm만큼 많은 것으로부터 분당 10 nm만큼 낮은 것으로 달라질 수 있다. 일부 실시예들에서, 이온 충격 전력 밀도 대 필름 증착 레이트의 더 높은 비를 수신하는 층들은 양자 모두의 압력들이 3 Pa와 500 Pa 사이이고, 특정한 발명의 실시예들에서는, 5 Pa와 200 Pa 사이일 수 있는 더 낮은 비를 갖는 그러한 층들에 대략 동일한 가스 압력에서 증착될 수 있다. 일부 실시예들에서, 더 높은 충격 전력 밀도 비 층 증착은, 충격이 증가될 수 있는 반면 증착 레이트가 동일하거나 감소될 수 있도록 더 많은 아르곤 가스 회석제를 이용하여 또는 더 낮은 충격 전력 비 층 증착보다 더 낮은 가스 압력에서 이루어질 수 있다. 일부 실시예들에서, 더 높은 그리고 더 낮은 이온 충격 전력 밀도 비 층들의 증착은 기판들이 정적이고, 시스템이 병렬 "플레이트들"(종래의 PECVD 시스템 또는 HDPCVD)을 이용하여 전체 기판을 커버하는 플라즈마를 형성할 수 있고, 성장 필름의 이온 충격 및 증착 종류들(depositing species)을 제공하는 증착 시스템에서 연속적으로 이루어질 수 있다. 일부 실시예들에서, 이온 충격 전력 밀도 대 증착 레이트의 가변 비의 이러한 연속 층들의 병렬 플레이트 시스템 증착은 필름 증착 레이트 또는 이온 충격 전력 밀도를 또는 양자 모두를 제 1 타입의 층의 증착으로부터 제 2 타입의 층으로 변경함으로써 이루어질 수 있다.

[0118] [00109] 실리콘 질화물-기반 다층 필름에 대한 프로세스 가스들은 실레인, 디실레인, 헥사메틸디실라젠(hexamethyldisilazane) 또는 산소를 함유하지 않은 다른 실리콘 함유 전구체 중 하나를 포함할 수 있다. 추가로, 반응제 가스들은 질소, 암모니아 또는 산소를 갖지 않는 다른 질소 함유 가스들을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 어느 하나의 프로세스 단계는 전체 가스 흐름의 최대 50%까지일 수 있는 불활성 가스(Ar)를 이용하여 이루어질 수 있다. 반응제 그리고 전구체 가스들 및 회석제를 양자 모두를 포함하는 전체 가스 흐름은 미터당 50 SCCM로부터 미터당 5000 SCCM까지 그리고 특정한 발명의 실시예들에서는, 200 SCCM과 2000 SCCM 사이일 수 있다. RF 전력 밀도는 0.05 Watts/cm²와 5 Watts/cm² 사이이고, 특정한 발명의 실시예들에서는, 0.1 Watts/cm²로부터 2 Watts/cm²까지일 수 있다. 라디오 주파수 또는 VHF 전력은, 코팅된 기판의 면을 대면하는 플라즈마 소스, 및 가능하게는, 그 뿐만 아니라 기판의 반대 면에 대면하고 그리고 이에 인접한 바이어스 전극 양자 모두에 공급될 수 있다. 일부 실시예들에서, 바이어스 전극에 인가된 rf 또는 VHF 전력은 증착될 기판 표면을 대면하는 플라즈마 소스에 인가된 것과 상이한 여기 주파수에 있을 수 있다. 이온 충격 전력 밀도 대 증착 레이트의 더 낮은 비를 갖는 제 2 타입의 층에 대한 증착 프로세스 단계들은 더 높은 전력 밀도 비 층들과 유사한 프로세스 조건들 하에서 이루어질 수 있지만, 이온 충격은 더 낮을 수 있거나, 증착 레이트는 대략 동일한 이온 충격에 의해 더 높을 수 있다. 재료 증착에 대한 요건들은 압력 및 가스 흐름 범위들에 영향을 미칠 수 있지만, 양자 모두의 타입들의 층들에 대한 프로세스 제어 파라미터들은 위에서 서술된 범위들 내에 있을 것이다.

[0119] [00110] 예시적 실시예들에서의 이러한 프로세스에 대해, 이용되는 가스들은, 전구체들: 전체 흐름의 0.1%로부터 20%까지 그리고 특정한 발명의 실시예들에서는, 1%와 10% 사이의 실레인 또는 디실레인; 및 반응제들: 0%로부터 50%로 그리고 다른 발명의 실시예들에서는, 5%로부터 25%로의 아르곤; 20%로부터 75%로 그리고 다른 발명의 실시예들에서는, 40%로부터 75%로의 질소; 0%로부터 10%로 그리고 다른 발명의 실시예들에서는, 0.5%로부터 5%로의 암모니아; 및 0%로부터 10%로 그리고 다른 발명의 실시예들에서는, 0%로부터 1%로의 산소로서 포함할 수 있다.

[0120] 배리어 코팅의 어느 하나의 계층

[0121] [00111] 일부 실시예들에서, 배리어 코팅의 어느 하나의 층은 실리콘-기반 화합물, 이를테면, 실리콘 질화물, 실리콘 산질화물 또는 실리콘 산화물을 함유할 수 있다. 일부 실시예들에서, 다층 캡슐화 코팅은 알루미늄, 티타늄, 아연, 주석, 지르코늄, 인듐, 이트륨, 또는 하프늄 중 적어도 하나를 함유하는 금속 화합물을 함유하거나, 실리콘 및 금속 양자 모두를 함유할 수 있다. 배리어 재료는 플라즈마 강화 증착에 의해 다양한 전구체 가스들로부터 증착될 수 있다. 위에서 설명된 평활화 구조물의 위에 증착되면, 배리어 필름은 증착 동안 강렬한 이온 충격으로 완화하도록 노출될 수 있다. 일부 실시예들에서, 충격은 (평활화 구조물에서와 같이) 필름의 상당한 스퍼터 에칭을 야기하기에 충분한 레벨들이지만, 증착된 층을 적절히 고밀도화게, 동중이게 그리고 가스 확산에 내성이 있게 만들기엔 충분한 전력 밀도에서 이루어지지 않을 수 있다.

[0122] [00112] 일부 예시적 실시예들에서, 이온 충격 전력은 실질적으로, 스퍼터-에치 레이트가 최대 동시의 증착 레이트의 절반일 수 있도록 일부 층들의 증착 동안 더 클 수 있다. 층들의 최종 넷 두께는 형성되는 높은 압축

성 재료가 기판 또는 디바이스의 상당한 왜곡을 야기하기에 너무 얇을 수 있도록 아주 최소일 수 있다 - 5 nm 내지 10 nm만큼 작을 수 있다. 배리어 층 내에서의 이러한 협대역들은, 달리 성장 층 내에서 수직적으로 전파하고 배리어 성능을 절충할 결함들의 전파를 막는데 - 일부 경우들에서 작은 통합된 입자들로부터 스템밍(stemming)하는데 유용할 수 있다. 배리어 전체 두께가 200 nm과 1000 nm 사이인 일부 실시예들에서 - 이러한 조밀하고 압축성이 더한 층들은 최고 품질 배리어 재료를 보장하고 누설들을 최소화하기 위해 2회부터 20회까지 반복될 수 있다. 추가로, 서브층들이 매우 얇기 때문에, 배리어 코팅의 전체 두께는 50 nm로부터 100 nm까지일 수 있다.

- [0123] 무기물(Inorganic).
- [0124] [00113] 예시적인 실시예들에서, 완전한 배리어 구조물은 완전히 무기 및 비-중합체 재료일 수 있다.
- [0125] 저농도 탄소-도핑(Lightly carbon-doped).
- [0126] [00114] 몇몇 실시예들에서, 배리어 층은, 0.5 % 내지 5 %의 탄소의 부가적인 함유량과 함께, 실리콘, 알루미늄, 티타늄, 주석, 아연, 인듐, 지르코늄, 하프늄, 및 이트륨 중 하나 이상의 질화물 또는 산질화물 중 적어도 하나를 함유할 수 있다. 몇몇 바람직한 실시예들에서, (전체 실리콘 + 금속 + 탄소 함유량의 부분으로서의) 탄소는 약 1 % 내지 3 %의 범위에 있을 수 있다. 막들의 탄소의 부가는, 심지어 그러한 작은 농도들에 서도, 막들의 항복 변형 레벨 - 탄성 - 을 증가시키고, 막들의 취성을 감소시킨다. 그러한 혼합물들은 순수한 무기 막들보다, 휨 또는 스트레칭에 대해 더 내성이 있을 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 그러한 배리어 층은, 바로 위에서 설명된 순수한 무기 층보다 훨씬 더 두꺼울 수 있다. 이러한 재료는, OLED 캡슐화 및 광전지 캡슐화를 포함하지만 이에 제한되지는 않는 모든 타입들의 내후성(weatherable) 및/또는 플렉서블 코팅들에 대한 배리어 재료로서 유리하게 채용될 수 있다. OLED에 대해 또는 PV에 대해, 그러한 더 두꺼운 배리어들은, 평활화 구조물에 의해 적절하게 평활화되고 덮이지 않은 더 큰 입자들에 대한 효과적인 무-누설 캡슐화를 유리하게 허용할 수 있다.
- [0127] [00115] 도 5는, 3 층 캡슐화를 위에 갖는 기판(500)을 예시한다. 실질적으로, 작은 퍼센티지의 산소 함유량과 실리콘 질화물로 이루어진 제 1 조밀한 층(510)이 존재한다. 몇몇 실시예들에서, 이러한 제 1 층은, 반응물들 질소 및 암모니아, 및 디-실란과 실란 중 하나를 포함하는 전구체 가스를 포함하는 피드 가스들로, 약 10 nm/분 내지 분당 50 nm의 낮은 증착 레이트로 증착될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 이온 충격의 전력 밀도는 0.1 와트/제곱 센티미터 내지 제곱 센티미터당 1 와트의 범위에 있고; 소스로의 총 실란 유동은 소스 길이의 미터당, 분당 약 10 표준 cc 내지 분당 50 표준 cc이다. 그 위에, 스트레인에 대해 더 내성이 있고, 증착 레이트에 관하여 더 적은 이온 충격을 받고, 더 두꺼운 층(515)이 증착되었다. 이러한 층은 제 1 층보다 더 투과성일 수 있지만, 여전히, 0.01 grams/meter squared/day 미만의 투과율을 가질 수 있고, 최종적으로, 증착 동안에 또는 직후에 상당한 이온 충격을 받은 제 2 배리어 층(520)을 가질 수 있다.
- [0128] [00116] 도 6은, 실질적으로 실리콘 질화물로 이루어진 다층 배리어 구조물(600)의 단면의 TEM(transmission electron micrograph)을 도시한다. 이러한 막은, 도면에서 더 어두운 더 강성인 재료(601)의 약 13개의 비교적 더 두꺼운 층들, 및 더 연성이고 더 얇은 더 밝은 컬러의 재료(602)의 14개의 층들을 갖는다.
- [0129] [00117] 도 7은, 두께가 약 200 nm인 10개의 층들을 갖는 실리콘 질화물 막의 엘립소메트리 측정을 도시한다. 이러한 막에 대한 굴절률(RI)(701) 및 흡광 계수(702)에 대한 커브가 도시된다. RI 피크들이 1.8 위에 있음이 분명히 드러나며, 이는, 300 °C 내지 400 °C와 같은 더 높은 온도들에서 플라즈마 강화 증착에 의해 제조된 실리콘 질화물 막들에 대해 정상이고, 훌륭한 수분 배리어 특성들임을 증명한다.
- [0130] [00118] 도 8은, 거의 100 %의 상대 습도를 갖는 95 °C 분위기에 노출되었던 실리콘 질화물 막에서의 측정된 산소 원자 농도를 도시한다. 이는, 수분 배리어 막들의 가속 수명 테스트에 대해 매우 공격적인 환경이다. 측정된 산소는, 커브(801)에서 도시된 바와 같이, 수분이, 환경에 대한 4 시간의 노출 후에, 실리콘 질화물 내로, 약 40 Å보다 더 깊지 않게 - 매우 짧은 거리 -, 매우 약간 투과한 것을 나타낸다. 부가적인 23 시간의 노출 후에, 커브(802)는, 수분이 단지 약 100 Å의 약간의 정도로 투과한 것을 나타낸다. 이는, 다층 실리콘 질화물 막의 훌륭한 배리어 성능을 표시한다. 2000 Å의 두께에서의 이러한 막은, 엄격한 칼슘-기판 벤딩 테스트들에 의해, 2 센티미터들의 벤드 반경에 관한 적어도 10000 휨들에 대한 크래킹을 방지하는 것으로 나타났었다. 이는, 그러한 막에 대한 실제 이례적인 레벨의 가요성(flexibility)이고, 그러한 두께의 무기 막에 대해서는 전례가 없다.
- [0131] [00119] 도 9a는, 연성 상단 층(900)에 부분적으로 임베딩된 입자(905)를 도시하고, 오버행잉 재료(915)를 갖는

표면 구역들 및 노출된 뾰족한 피쳐들(910)이 존재한다. 도 9b에서, 그러한 동일한 입자는, 이온 충격 대 증착 레이트의 높은 비율로 증착된 배리어 재료의 제 1 층으로 부분적으로 덮였다. 오버행 구역들(920)이 충전되면서, 몇몇 뾰족한 피쳐들(925)이 트렁케이팅되고 평활화된 것이 분명하다.

- [0132] [00120] 이온 충격 전력 대 증착 레이트의 더 작은 비율들로 증착된 타입 2 재료의 층들은, 타입 1 재료만큼 효과적인 배리어 재료는 아니지만, 여전히, 심지어, 약 10^{-1} g/m²/day 내지 10^{-3} g/m²/day의 효과적인 WVTR(Water Vapor Transmission Rate)로 다층 배리어 기능을 보조할 수 있다. 이들은, 이러한 것들, 도 10에서 예시된 바와 같이 위에 증착될 배리어 층에 대해 더 평탄한 표면을 제공하는 것에 의해서 뿐만 아니라, VITEX 프로세스와 같은 프로세스들에서 현재 사용되는 유기 중합체 평탄화 층들에 관하여 큰 이점을 제공하는 상이한 더 높은 비율의 타입 1 재료 배리어 층들에서의 핀홀 결함들 사이의 측방향 수분 운반의 레이트를 크게 감소시키는 것에 의해 행한다.
- [0133] [00121] 개시된 유리한 코팅을 생성할 수 있는 박막 증착 시스템들의 구성들 및 타입들, 및 그러한 코팅들을 제조하기 위한 프로세스들은, 기술의 상업적인 성공에 대해 매우 중요하다. 그러한 막들을 생성할 수 있는 여러 타입들 및 구성들이 존재하며, 이는 이후의 도면들에서 도시될 것이다. 모든 그러한 도면들에서, 프로세스 제어 파라미터들은 일반적으로, 위에서 설명된 바와 동일한 범위들 내에 있다. 가스 압력 범위, 기관의 면적당 가스 유동들의 범위, 전극의 면적당 rf 전력 밀도, 및 반응물 및 전구체 가스의 상대적인 유동들은 일반적으로, 도 10 내지 도 14에서 개략적으로 도시된 반응기들에 대한 범위들과 동일한 범위들에 있을 것이다. 도 10 내지 도 14에서 도시된 시스템들에 적용되는 근사적인 범위들이 아래에 있다.
- [0134] [00122] 증착 레이트는, 분당 약 500 nm만큼 큰 증착 레이트로부터 분당 10 nm만큼 작은 증착 레이트까지 변화될 수 있다.
- [0135] [00123] 가스 압력들은, 3 Pa 내지 500 Pa, 그리고 특정한 발명의 실시예들에서, 5 Pa 내지 200 Pa일 수 있다.
- [0136] [00124] 실리콘 질화물-계 다층 막에 대한 프로세스 가스들은, 실란, 디실란, 헥사메틸디실라잔, 또는 산소를 함유하지 않는 다른 실리콘 함유 전구체 중 하나를 포함할 수 있다.
- [0137] [00125] 추가로, 반응물 가스들은, 질소, 암모니아, 또는 산소를 갖지 않는 다른 질소 함유 가스들을 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 어느 하나의 프로세스 단계는, 총 가스 유동의 50 %까지일 수 있는 비활성 가스(Ar)로 행해질 수 있다.
- [0138] [00126] 희석제들 및 전구체 및 반응물 양자 모두를 포함하는 총 가스 유동은, 미터당 50 SCCM 내지 미터당 5000 SCCM, 그리고 특정한 발명의 실시예들에서, 200 SCCM 내지 2000 SCCM일 수 있다.
- [0139] [00127] RF 전력 밀도는, 0.05 와트/cm² 내지 5 와트/cm², 그리고 특정한 발명의 실시예들에서, 0.1 와트/cm² 내지 2 와트/cm²일 수 있다.
- [0140] [00128] 무선 주파수 또는 VHF 전력은, 코팅된 기관의 축을 향하는 플라즈마 소스, 그리고 가능하게는, 게다가, 기관의 반대 축을 향하고 기관의 반대 축에 인접한 바이어스 전극 양자 모두에 공급될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 바이어스 전극에 인가되는 rf 또는 VHF 전력은, 위에 증착될 기관 표면을 향하는 플라즈마 소스에 인가되는 것과 상이한 여기 주파수에 있을 수 있다.
- [0141] [00129] 이러한 프로세스에 대해, 예시적인 실시예들에서, 사용되는 가스들은, 전구체들로서, 총 유동의 0.1 % 내지 20 % 그리고 특정한 발명의 실시예들에서 1 % 내지 10 %인 실란 또는 디실란, 그리고, 반응물들로서, 0 % 내지 50 % 그리고 다른 발명의 실시예들에서 5 % 내지 25 %인 아르곤, 20 % 내지 75 % 그리고 다른 발명의 실시예들에서 40 % 내지 75 %인 질소, 0 % 내지 10 % 그리고 다른 발명의 실시예들에서 0.5 % 내지 5 %인 암모니아, 및 0 % 내지 10 % 그리고 다른 발명의 실시예들에서 0 % 내지 1 %인 산소를 포함할 수 있다.
- [0142] [00130] 예시적인 플라즈마 소스의 단면도가 도 10a에 도시된다. 일부 실시예들에서, 소스 구성은 세장형 전극들(1001 및 1002) 사이에 5 mm 내지 40 mm의 갭을 도시하며, 세장형 전극들(1001 및 1002) 각각은 도면에서 도시된 바와 같은 그것의 폭 또는 높이보다 적어도 4배만큼 더 길다. 이러한 전극들과 기관(1012) 사이에서 최소 갭이 약 5 mm 내지 40 mm일 수 있도록, 전극들이 절연 스탠드오프(1003)에 의해 지지된다. 일부 실시예들에서, 전극들과 기관 사이의 갭은 (도면에서 좌측으로부터 우측으로, 기관 움직임의 방향을 따라 측정된) 전극들의 폭 미만일 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극들 사이의 갭은 전극들의 높이 미만일 수 있다. 전극들 사이의 최소 갭 대 전극들과 기관 사이의 최소 갭의 비는 1/4 내지 대략 4일 수 있고, 본 발명의 다른 실시예들에서는 1/2

내지 2일 수 있다. rf 및 VHF 대역들의 하나 또는 둘 이상의 주파수들에 있을 수 있는 AC 전력이 공급부(1008)로부터 전극들에 제공되고, 변압기, 필터 및/또는 전력에 대한 스플리터 중 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있는 매칭 네트워크(1009)를 통해 전달되어서, 전극들 양쪽 모두에 전력이 공급되며, 일부 실시예들에서는 전극들에 대한 AC 전력 사이의 위상각이 약 90° 보다 더 크다. 반응 가스 또는 혼합물이 스탠드오프의 매니폴드(1004)에 공급될 수 있고, 그 다음으로, 가스는 작은 홀들 또는 슬롯(들)(1005)을 통해 주입되고, 전극들 사이에서 기판을 향해 아래로 흐르고, 전극들 사이에서 지속되는 플라즈마(1016)에서 활성화된다. 막 증착을 위한 적어도 하나의 전구체를 포함할 수 있는 제 2 가스는 매니폴드들(1006 및 1007)로부터 하향 유동 가스에 주입되고, 하향 유동 가스에서 제 2 가스가 혼합되고 반응하여, 기판 상에 증착되는 막을 형성하는 종을 생성한다. 가스 스트림이 전극들 사이를 흐른 후에, 가스 스트림은 전극들 아래에서 전극들과 기판 사이를 흐르는데, 전극들과 기판 사이에는 플라즈마(1017)가 존재한다. 중성종 및 이온종의 농도들 및 에너지가 선택된 프로세스에 적합하도록, 플라즈마들(1016 및 1017)의 강도 또는 전력 밀도가 독립적으로 제어될 수 있다. 기판은, 크기가 10 Ohms 미만인 임피던스(Z)(1011)를 통해 접지될 수 있는 페디스털(1010) 위에서 이동한다. AC 전력은, 전극들(1001 및 1002)에 제공되는 ac 전력과 상이한 주파수 또는 주파수들에 있을 수 있는, 독립적으로 제어가능한 소스(1015)에 의해 하부 전극(1013)에 공급된다. 하부 전극에 대한 전력의 소스는 하나보다 많은 수의 이러한 전극에 대한 전류의 임피던스 매칭 및 분할을 포함할 수 있다. 전극(1013)은 상부 전극들 중 하나의 상부 전극의 폭 또는 높이보다 더 클 수 있고, 유전체(1014)에 의해 페디스털로부터 절연될 수 있는데, 그 이유는 전극(1013)이 전극들 사이의 갭 아래에 포지셔닝되기 때문이다. 초당 약 1/5 cm 미만의 속도로 이러한 소스를 통한 기판의 단일 패스는 다층 배리어 또는 캡슐화로서 충분할 수 있다. 이것은, 전극들의 기판-대면 측들 아래의 기판 패스들 상에 포인트로서 증착되는 막들이 증착 레이트가 더 낮지만 2개의 전극들 사이의 갭 아래에 동일한 포인트 패스들로서 증착되는 재료만큼 적어도 이온 충격 전력 밀도가 높을 것이기 때문이다. 이러한 기판이 도 10a에 도시된 소스 아래를 지나가는 경우, 기판은 먼저, 기판이 제 1 전극 아래를 지나갈 때, 증착 레이트에 대해 더 높은 이온 충격 전력 밀도 비를 가진 매우 얇은 막 층(타입 1 층)을 가질 것이며 - 기판 상에 증착됨 -, 그리고 그 다음으로 기판이 전극들 사이의 갭 아래를 지나갈 때, 여기서 증착 레이트가 훨씬 더 높을수록 - 5배만큼 더 높음 -, 더 연성이고 덜 압축적인 재료의 더 두꺼운 층이 증착되어서, 증착되는 층은 다소 더 두꺼운 타입 2 재료 층이다. 그 다음으로, 포인트가 제 2 전극 아래로 이동할 때, 기판은 증착 레이트에 대해 더 높은 비의 이온 충격 전력 밀도로 증착되는 제 2의 더 얇은 층(타입 1 재료)을 가질 것이다.

[0143] [00131] 도 10b는 코팅 프로세스들을 수행하기 위한 플라즈마 소스(1050)의 실시예의 단면도이다. 일부 실시예들에서, 소스 구성은 세장형 전극들(1051 및 1052) 사이에 5 mm 내지 40 mm의 갭을 도시하며, 세장형 전극들(1051 및 1052) 각각은 도면에서 도시되는 세장형 전극들(1051 및 1052) 각각의 폭 또는 높이보다 더 길다. 전극들(1051, 1052)은 절연 스탠드오프(1053)에 의해 지지되어서, 이러한 전극들과 기판(1062) 사이에서, 최소 갭은 약 5 mm 내지 40 mm일 수 있다. 특정 실시예들에서, 전극들(1051, 1052)과 기판 사이의 갭은 (도면에서 좌측으로부터 우측으로, 기판 움직임의 방향을 따라 측정된) 전극들의 폭 미만일 수 있다. 일부 실시예들에서, 전극들(1051, 1052) 사이의 최소 갭은 전극들(1051 및 1052)의 높이 미만일 수 있다. 전극들(1051, 1052) 사이의 최소 갭 대 전극들(1051, 1052)과 기판(1062) 사이의 최소 갭의 비는 1/4 내지 대략 4일 수 있고, 특정 실시예들에서는 1/2 내지 2일 수 있다. rf 및 VHF 대역들의 하나 또는 둘 이상의 주파수들에 있을 수 있는 AC 전력이 공급부(1058)로부터 전극들(1051, 1052)에 제공되고, 변압기, 필터 및/또는 전력에 대한 스플리터 중 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있는 매칭 네트워크 및 2차 회로 엘리먼트(1059)를 통해 전달되어서, 전극들 양쪽 모두에 전력이 공급되며, 일부 실시예들에서는 전극들에 대한 AC 전력 사이의 위상각이 약 90° 보다 더 크다. 반응 가스 또는 혼합물이 스탠드오프의 매니폴드(1004)에 공급될 수 있고, 그 다음으로, 가스는 작은 홀들 또는 슬롯(들)(1005)을 통해 주입되고, 전극들(1051, 1052) 사이에서 기판을 향해 아래로 흐르고, 전극들(1051, 1052) 사이에서 지속되는 플라즈마(1067)에서 활성화된다. 막 증착을 위한 적어도 하나의 전구체를 포함할 수 있는 제 2 가스는 전극(1051)의 매니폴드(1057) 및 전극(1052)의 그 대응부로부터 하향 유동 가스에 주입되고, 하향 유동 가스에서 제 2 가스가 혼합되고 반응하여, 기판 상에 증착되는 막을 형성하는 종을 생성한다. 가스 스트림이 전극들 사이를 흐른 후에, 가스는 전극들(1051, 1052) 아래에서 전극들(1051, 1052)과 기판(1062) 사이를 흐르는데, 전극들(1051, 1052)과 기판(1062) 사이에는 플라즈마(1068)가 존재한다. 프로세싱 구역에서의 가스 압력 및 전극들에 대한 단위 표면적 당 RF 또는 VHF 전력이 실질적으로, 앞서 주어진 범위들 내에 있을 수 있어서, 막들의 기계적 투과성 및 광학 특성들은 캡슐화 막들에 대해 원하는 범위들 내에 있을 수 있다.

[0144] [00132] 도 10b를 계속 참조하면, 플라즈마들(1067 및 1068)의 강도 또는 전력 밀도는, 플라즈마(1067)에 대해 이러한 전극들 사이에 대부분의 전력을 집중시키는 2개의 상이한 전력 공급부들 - 1058 - 에 대한 전력을 변화시킴으로써 독립적으로 제어될 수 있는 한편, 공급부(1063)는 동위상으로 더 많은 전력을 전극들(1051 및

1052)에 전달하고, 그러므로 전극들(1051, 1052)과 기관(1062) 사이의 플라즈마(1068)에 자신의 전력의 대부분을 제공한다. 기관은 크기가 10 Ohms 미만인 임피던스(Z)(1061)를 통해 접지될 수 있는 페디스털(1060) 위에서 움직인다. 특히, 페디스털(1060)에는 전력이 공급되는 어떠한 전극도 존재하지 않는다. 전력 공급부(1063)는 공급부(1058)에 의해 제공되는 ac 전력과 상이한 주파수 또는 주파수들에 있을 수 있다. 전극들에 대한 전력의 제 2 소스는 하나보다 많은 수의 이러한 전극에 대한 전류의 임피던스 매칭 및 분할을 포함할 수 있다.

[0145] [00133] 주어진 타입의 증착 시스템에 대한 다층 구조물의 임의의 층에 대해 도 10a 및 10b에 도시된 플라즈마 소스들의 실시예들에서의 프로세스 제어 파라미터들은, 어느 타입의 프로세스 단계가 수행되는지에 좌우될 것이다. 일부 실시예들에서, 인-라인 또는 R2R 증착 시스템에 대한 이온 충격 전력 밀도는 증착 구역 내에서 거의 일정할 수 있지만, 재료의 증착 레이트에서 변화가 존재할 수 있어서, 증착 레이트에 대한 이온 충격의 비가 실질적으로 가변될 수 있다. 특정 실시예들에서, 증착 시스템 내의 포인트에서의 증착 레이트는 분 당 약 500 nm 만큼 높은 것으로부터 분 당 10 nm만큼 낮은 것으로 가변될 수 있다. 일부 실시예들에서, 막 증착 레이트에 대해 더 높은 비의 이온 충격 전력 밀도를 수용하는 층들은 거의 동등한 가스 압력으로 더 낮은 비를 가진 그러한 층들에 증착될 수 있으며, 여기서, 압력들 양쪽 모두는 3 Pa 내지 500 Pa일 수 있고, 특정 실시예들에서는 5 Pa 내지 200 Pa일 수 있다. 일부 실시예들에서, 더 높은 충격 전력 밀도 비 층 증착은, 더 낮은 충격 전력 비 층 증착보다 더 낮은 가스 압력으로 또는 더 많은 아르곤 가스 희석제로 수행될 수 있어서, 충격은 증가될 수 있는 한편, 증착 레이트는 동일하거나 또는 감소될 수 있다.

[0146] [00134] 대안적인 증착 시스템의 개략도가 도 11에 도시된다. 프로세스 가스(1109)를 위한 세장형 절연 배기 덕트들(1101)이 도시되고, 세장형 절연 배기 덕트들(1101)은 또한, 세장형 rf 전력 공급되는 전극들(1102)을 서로 분리시키며, 이들은 가스를 인젝터 노즐들(1103)을 통해 자신들과 기관(1108) 사이의 공간에 주입하고, 인젝터 노즐들(1103)은 일부 실시예들에서는 중공 캐소드들일 수 있다. 전극들(1102)은, 전도 라인들(1106)을 통해 rf 전력 공급부 A 또는 rf 전력 공급부 B로부터 rf 전력을 교번적으로 공급받으며, 각각 가스 공급부(1104)로부터 프로세스 가스를 공급받는다. 그 다음으로, 앞서 전력 공급되는 전극들(1102) 각각으로부터의 rf 전류는 페디스털(1108)에 의해 수신된다. rf 전력 공급부 A에 의해 전력 공급된 전극들(1102)이 공급부 B에 의해 공급되는 전력보다 50% 더 많은 전력을 수신하는 경우, 이러한 소스들의 적어도 한 더즌(dozen)이 존재한다면, 시스템은 개시된 다층 캡슐화 구조물을 증착시킬 수 있는데, 그 이유는 더 높은 전력을 얻는 소스들이 단지 알맞게만 더 높은 증착 레이트들을 제공할 수 있지만, 증착 레이트에 대한 충격의 높은 그리고 낮은 비를 가진 교번하는 층들을 초래하는 상당히 더 많은 이온 충격 전력을 제공할 것이기 때문이다.

[0147] [00135] 도 12는, 또한 샤워헤드인 상부 전극(1201)을 가진 이동 기관을 위한 증착 시스템의 개략적 단면도를 도시하며, 이는 일부 실시예들에서, 세장된 또는 테이퍼링된 주입 홀들(1202) 또는 단순히 가스 주입을 위한 작은 직경의 채널들을 가질 수 있다. 기관에 인접한 표면을 가진 일련의 병렬 세장형 전극들(1205 및 1206)이 기관 아래에 있다. 일부 실시예들에서는 2개의 분리된 rf 또는 VHF 전력 공급부들(1203 및 1204)로부터의 RF 또는 VHF 전력이 전도 라인들(1207)에 의해 이러한 전극들에 인가될 수 있어서, 1206 및 1208과 같은 교번적인 선형 페디스털 전극들이 동일한 공급부에 의해 전력 공급되고, 중간 전극은 상이한 공급부에 의해 전력 공급된다. 일부 대안적인 실시예들에서, 전극들의 2개의 세트들은 동일한 공급부에 의해, 그러나 상이한 전압 진폭 및 동일한 또는 반대 위상으로 전력 공급되며, 이는 상이한 수들의 턴들을 가진 다수의 2차 권선들을 갖는 변압기를 이용하여 수행될 수 있다. 어느 경우에서든, 전극들의 2개의 세트들에 대한 전력은 상이할 수 있다. 이러한 경우, 증착 레이트 및 기관 위 플라즈마 컨디션들은 매우 알맞을 수 있는데, 그 이유는 주로, 일부 실시예들에서 가스 주입이 샤워헤드의 전체 영역에 걸쳐 동일할 수 있기 때문이다. 또한, 샤워헤드와 기관 사이의 갭이 선형 페디스털 전극들의 폭에 필적하는 경우, 플라즈마 및 증착 레이트는 기관 움직임의 방향으로 포지션에 따라 훨씬 더 적게 가변된다. 이러한 경우, 증착 레이트는 통상적으로, 선형 페디스털 전극에 대한 전력에 따라 선형으로 더 적게 증가될 것이다. 이러한 시스템은 기관 상의 임의의 포인트에 계단식 가변 이온 충격 전력을 제공하도록 동작하여서, 성장하는 막은 증착 레이트에 대한 이온 충격 전력 밀도의 더 높은 그리고 더 낮은 비들을 갖는 층들을 가진 다층 코팅을 효과적으로 수용한다.

[0148] [00136] 도 13은 2개의 서로 다른 rf 또는 VHF 전력 공급부들에 의해 개별적으로 전력링될 수 있는 - 또는 일부 실시예들에서는 서로 다른 전압 및/또는 서로 다른 위상의 전력을 2개의 세트들에 제공하는 다수의 2차 권선들을 갖는 변압기와 함께 이러한 하나의 전력 공급부에 의해 전력링될 수 있는 2개의 세트들을 포함하는 다수의 가늘고 긴 선형 샤워헤드 전극들(1301, 1302, 1303)이 존재하는 증착 시스템의 개략도를 보여준다. 두 세트들의 전극들에 대해 개별적으로 제어 가능한 가스 공급부들을 제공할 수 있는, 도시되지 않은 가스 공급 시스템이 또한 존재한다. 기관(1308)이 그 위에서 도면의 왼쪽 또는 오른쪽으로 이동할 수 있는 전기적으로 접지된 페데

스탈(1307)이 또한 존재한다. 가늘고 긴 전극들과 기판 사이의 갭은 가늘고 긴 전극들의 폭보다 더 작거나 약간 더 클 수도 있다. 전극들의 폭보다 다소 더 작은 일부 실시예들에서, 각각의 전극 아래의 플라즈마들은 실질적으로 상이할 수도 있는 반면, 갭이 폭보다 더 크다면 플라즈마는 기판 상의 포인트가 하나의 전극 아래에서 옆으로 이동할 때 특성들에 적은 변화들을 가질 것이다. 가스 및 rf/VHF 전력의 공급은 하나의 전극 아래 영역에서 다음 전극 아래 영역으로 이온 충격 에너지 및 전류 밀도의 변화를 제공하도록, 또는 이온 충격 전력 밀도는 한 영역에서 다음 영역까지 훨씬 적게 변화하는 한편, 한 영역에서 다음 영역까지 상당히 변화하는 증착 레이트를 제공하도록 제어될 수도 있다. 일부 실시예들에서, 실란의 유량은 증착 레이트가 한 영역에서 다음 영역까지 변화하도록 두 세트들의 전극들에 대해 서로 다르게 되지만, 두 세트들의 전극들에 대한 rf 전력은 이온 충격 전력 밀도가 한 영역에서 다음 영역까지 거의 변화하지 않도록 단지 작은 차이만을 갖는다. 대안적인 실시예들에서, 증착 레이트를 영역들 간에 대략 일정하게 하도록 두 세트들의 전극들에 대해 상대적인 전구체 흐름이 조정되는 한편, 두 세트들에 대한 바이어스 전력은 영역들 간의 이온 충격 전력 밀도의 상당한 차를 제공하도록 조정된다. 대안적인 실시예들에서는, 박막 코팅이 실질적으로 실리콘 질화물이라면, 증착된 막의 산소 함량이 영역마다 달라지도록, 한 세트의 전극들에 대한 가스 공급에 산소와 같은 가스 첨가제의 적은 양들(실란 흐름의 일부인 흐름에 의해 1% 내지 5%)의 추가가 있을 수도 있다. rf 전력 및 다른 가스 흐름들이 전극 세트마다 아주 약간만 달라지고, 이온 충격 전력 밀도가 약간만 달라진다면, 증착 레이트가 층마다 다른 정도, 밀도 및 응력 특성들을 갖는 층들을 가진 막을 생성하여 불투과성 및 가요성의 원하는 결합을 발생시키도록 증착 레이트가 더 상당히 달라질 수 있다.

[0149] [00137] 도 14는 중공 캐소드들일 수도 있는 가스 주입기 홀들(1402)을 가진 전력링된 샤워헤드(1401) 및 접지된 페테스탈(1407)이 존재하는 레거시 증착 시스템 구성 "병렬 플레이트 반응기"를 보여준다. 플라즈마를 발생시키기 위해, 전력 라인들(1404)에 의해 샤워헤드에 접속된 rf 또는 VHF 또는 다중 주파수 전력 공급부(1403) 그리고 가스 라인 또는 라인들(1405)에 의해 샤워헤드에 접속된 프로세스 가스 공급부(1406)가 존재한다. 기판(1408)은 고정 포지션에서, 또는 기판(1408)이 상부 플레이트와 하부 플레이트 사이의 공간을 통과해 이동할 때 질소, 산소, 암모니아, 아산화질소, 그리고 산소와 질소와 같은 반응성 엘리먼트들을 갖는 다른 가스 화합물들을 포함할 수 있는, 앞서 설명한 것과 같은 반응 재료를 포함하는 프로세스 가스들을 제공함으로써 프로세싱될 수도 있다. 시간 단계들에서 이 반응기에 대한 반응 재료 및 전구체 가스 흐름들을 변화시키고, 그리고 어떤 실시예에서는 동일한 시간 단계들 중 적어도 일부에서 rf/VHF 전력을 변화시킴으로써 이러한 구성으로 플렉서블 캡슐화 막이 만들어질 수도 있다. 이것에 의해, 시스템은 대체로 동일한 엘리먼트 조성을 갖지만, 증착 화학량, 밀도, 고유 응력 및 하나 또는 그 초과외의 소수 엘리먼트 성분들이 일부 층들에서 인접 층까지 달라지게 만들어진 재료의 적어도 두 가지 타입들의 얇은 층들(3nm 내지 100nm 두께)을 증착한다. 일부 실시예들에서 이러한 변화는 이온 충격 전력 밀도 대 막 증착 레이트의 비에 있어서의 어떤 층들에서 다음 층까지의 변화에 기인하며, 어떤 실시예에서는 막의 엘리먼트 조성의 약간의 변화에 부분적으로 기인할 수도 있다. 일반적으로, 이온 충격 전력 밀도 대 증착 레이트의 비는 이러한 플렉서블 배리어 막을 생성하도록, 더 연성이고 충격을 덜 받는 층들에서부터 더 많은 충격을 받는 인접한 층까지, 모두 위에 도시된 전력 및 증착 레이트 범위들 이내인 1.5 내지 10만분의 팩터에 의해 변화해야 한다.

[0150] [00138] 도 10 - 도 14에 개략적으로 도시된 것과 같은 증착 시스템들의 일부 실시예들에서, 층들 간의 막 특성들이 변화는 단지 두 레벨들일 수도 있고, 또는 더 많은, 최대 50개의 서로 다른 비들일 수도 있다.

[0151] [00139] 도 15는 더 조밀한 그리고 덜 조밀한 층들을 교번하는 5-층의 상당히 플렉서블한 무기 캡슐화에 의한 CIGS 또는 유기 광전지 디바이스의 개략도를 보여준다. 도시된 광전지 디바이스는 하부 도전 층(1505), 광 변환을 위한 한 쌍의 층들(1510, 1515), 및 상부 TCO 층(1520)을 갖는 액티브 디바이스이다. 표면 입자들은 20nm 내지 100nm 두께이며 높은 이온 충격 대 증착 레이트 비를 갖는 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물 유전체로 만들어진 제 1 배리어 층(1525)으로 평활하고 타이트하게 둘러싸인다. 제 2 층(1530)은 낮은 밀도를 갖고 더 연성인 20nm 내지 100nm 두께의 실리콘 질화물 또는 산질화물 층이다. 다음 하드 층(1535) 및 더 연성인 층(1540)이 앞서 설명한 초기 2개의 층들과 동일한 범위들의 두께 및 특성들 내에 있다. 마지막으로, 일부 실시예들에서는, 도시된 4개의 배리어 층들 위에 하드 굽힘 방지 코팅인 매우 얇은(< 50nm) 상부 실리콘 이산화물 또는 실리콘 산질화물 층(1545)이 있을 수도 있다. 그러나 이들의 두께들은 캡슐화의 전체 두께가 약 1000nm 미만일 수 있도록, 명시된 범위들 내에 있어야 한다. 이러한 4 층 캡슐화는 가장 민감한 대면적 PV 패널들의 요건들을 충족하고 제곱미터당 10개 미만의 결합들을 달성해야 한다. 층들은 무기 재료에 대한 정상보다 더 탄력적이기 때문에, 개시된 방법들은 플렉서블 기판들 상의 전자 디바이스들이 가혹한 기후들 -40°C 내지 85°C -에서의 실외 사용을 위해 요구되는 것과 같은 큰 온도 변화들을 견딜 수 있게 또는 기능을 절충하는 미세 균

열 없이 10mm 미만의 굽힘 반경으로 구부러질 수 있게 한다.

[0152] [00140] 특정 실시예에서, 기관이 직사각형 또는 연속 웨브인 기관 상의 밀폐식으로 캡슐화된 CIGS 디바이스는 기관에 의해 지지되는 하부 제 1 도전 층을 포함하는데, 여기서 하부 도전 층 위에는 CIGS 광전지 층이 있고, CIGS 광전지 층 위에는 최상부 제 2 도전 층이 있으며, 여기서 도전 층들 중 적어도 하나는 투명하다. 투명 유전체 재료는 최상부 제 2 도전 층 위에 증착되는데, 여기서 투명 유전체 재료의 상부 표면의 기울기는 일반적으로 기관의 평면에 대해 70° 미만이다. 밀폐식 배리어 막이 투명 유전체 재료 상에 도포되며, 밀폐식 배리어 막은 가시광에 대해 투명하고, 질소, 1% 내지 5%의 탄소, 및 실리콘, 알루미늄, 아연 및 주석 중 적어도 하나를 더 포함한다.

[0153] [00141] 일부 실시예에서 집속형 PV에 대한 캡슐화된 집속기 렌즈 패널의 단면이 도 16에 도시된다. 일부 실시예들에서는 아크릴 또는 다른 플라스틱으로 만들어진 플라스틱 기관(1600)은 20nm 내지 100nm의 두께로 1.7 내지 2.0의 RI 및 120GPa 내지 300GPa의 영률을 갖는 조밀하고 압축적으로 증착된, 실질적으로 실리콘 질화물(Si₃N₄) 층(1605)을 갖는다. 실리콘 질화물 또는 산소 도핑된 실리콘 질화물로 이루어진 다음 층(1610)은 약 1.65 내지 1.95의 RI를 갖고 60GPa 내지 120GPa의 영률 및 180nm 내지 280nm의 두께로 더 연성이다. 더 조밀하고 덜 투과성 있는 Si₃N₄ 재료로 이루어진 제 2 층(1615)은 또한 제 1 층과 동일한 범위의 영률 및 두께와 함께 제 1 층과 동일한 범위의 RI를 갖는다. 더 연성이고 투과성이 더 높은 재료로 이루어진 다음 층(1620)은 제 1 층(1610)과 동일한 범위의 두께, 영률 및 고유 응력을 갖는다. 제 5 캡슐화 층(1635)은 또한, 더 높은 이온 충격 전력 밀도 대 증착 레이트 비로 만들어진, 불투과성이 더 높고 더 조밀한 재료인 실질적으로 실리콘 질화물이다. 이는 제 1 층 및 제 3 층보다 최대 20% 더 얇을 수도 있지만, 이전 층들과 동일한 두께 범위 내에 있다. 이 층은 또한 제 1 층 및 제 3 층(1615, 1625)과 동일한 고유 응력과 영률 모두를 갖는다. 마지막으로, 보다 안정적인 굽힘 방지 표면을 제공하기 위해 상부에 증착된 실리콘 이산화물 또는 실리콘 산질화물 층이 있을 수도 있다. 이 층은 20nm만큼 얇고 100nm 이내일 수도 있다.

[0154] [00142] 몇몇 실시예들에서, 도 17에 도시된 바와 같은 완성된 캡슐화된 OLED 디바이스의 구조는, 2개의 배리어 층들을 갖는 4개-층(2개 다이어드(two dyad)) 캡슐화를 포함할 수도 있다. 플렉서블 OLED 디바이스를 지원하는 것은, 밀폐식 배리어(1700)를 또한 포함할 수도 있는 기관이다. 이러한 기관은, 전기적으로 도전성인 층(1705) 및 층(1705) 상의 홀 수송 층(1710)을 지지한다. 이러한 층은 차례로, OLED 층(1720)으로부터의 광을 원하는 파장 또는 파장들의 분포를 갖는 광자들로 변환하는 형광체 층(1715)을 지지한다. OLED 층(1720)은 차례로 전자 수송 층(1725)을 지지하고, OLED 층(1720)을 통해 도통할 경우 광을 생성할 전자들을 제공하는 매우 얇은 낮은 일함수 캐소드 층(1730)을 지지한다. 캐소드 상에는 알루미늄 도핑된 아연 산화물일 수도 있는 투명 도전 산화물 층(1735)이 존재하며, 이는 차례로, 배리어 코팅의 (1740)의 제 1 층을 지지한다. 이러한 (1740)의 제 1 층은 실질적으로 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물이고, 증착 레이트에 대하여 더 높은 이온 충격 전력의 비로 증착된 타입 1 재료이다. 그것은, 두께가 5 nm 내지 50 nm의 두께이고, 120 GPa 내지 300 GPa의 영률을 갖는다. 이러한 층 상에, 두께가 10 nm 내지 100 nm이고 실질적으로 50 MPa보다 적은 고유 응력을 갖는 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물로 형성된 제 1 층과 거의 동일한 조성을 갖는 더 연성인 재료 타입 2의 제 2 층(1745)이 존재한다. 이러한 층은 차례로, 제 1 배리어 층과 대략적으로 동일한 속성들 뿐만 아니라 동일한 범위 내의 두께를 갖는 타입 1 재료의 제 2 배리어 층(1750)을 지지한다. 이러한 층 상에, 제 1 더 연성인 타입 2 층과 대략적으로 동일한 조성 및 두께의 제 2 더 연성인 층(1755)이 존재한다. 배리어 층들 사이의 타입 2 층들은 그 자체가 10⁻¹ 내지 10⁻³ g/m²/day의 배리어 성능을 가질 적절하게 효과적인 배리어 재료임이 유의되어야 한다. 마지막으로, 제 2 타입 2 층 상에, 이러한 층형 배리어 구조에서의 제 1 및 제 2 타입 1 층들에서와 같은 속성들을 갖는 제 3 타입 1 층(1760)이 존재한다. 더 연성인 층들은 제 1 및 제 2 배리어 층들에서 발생할 수도 있는 결함들의 수직 정렬을 회피하는 것을 돕기 때문에, 그러한 배리어들에 대해, 기관의 평면에서의 결함들 사이의 거리는 수 밀리미터 또는 그 초과일 가능성이 있다. 이것은, 평활화 구조 재료에서의 느린 투과로 인해, 상단 배리어 층의 결함으로부터 하부 배리어 층의 결함으로의 수분 투과에서 수 년의 지연을 초래한다. 평활화 구조의 2개의 효과들, 즉, (1) 2개의 배리어 층들에서의 수직으로 정렬된 결함들을 사실상 제거하는 것, 및 (2) 평활화 구조 사이의 느린 투과 및 누설 경로의 중형비로 인한 상부 및 하부 배리어 층들에서의 결함들 사이의 수분 및 산소 투과에서의 매우 긴 지연을 만드는 것의 결합이 핵심이다.

[0155] [00143] 몇몇 실시예들에서, 이러한 배리어 구조의 재료는, 더 연성인 층들에서 1% 내지 3%의 탄소 함량을 가질 수도 있다. 이들 배리어 층들은, 그들이 더 많은 이온 충격을 겪었고 더 큰 압축성의 고유 응력을 갖기 때문에, 이온 충격을 겪은 이후로는 표면을 평활화하는 것을 또한 돕는다. 타입 2 배리어 층들일 수도 있는 그

들 밴드들은 증착 레이트에 비해 더 적은 이온 충격을 수용했을 수도 있고(이는, 주어진 증착된 재료의 양이 증착 동안 더 적은 이온 충격을 수용했음을 의미함), 더 많은 탄소 함량을 가질 수도 있다. 그러한 밴드들은 막의 두께에 걸쳐 교번한다.

[0156] [0144] 플렉서블 OLED 디스플레이들 또는 라이팅에 대한 캡슐화는, 도 18에 도시된 바와 같이, 각각이 타입 1 층 및 타입 2 층을 포함하는 층들의 4개의 쌍들을 가질 수도 있다. 플렉서블 OLED 디바이스를 지원하는 것은, 밀폐식 배리어(1800)를 또한 포함할 수도 있는 기관이다. 이러한 기관은, 전기적으로 도전성인 층(1805) 및 층(1805) 상의 홀 수송 층(1810)을 지지한다. 이러한 층은 차례로, OLED 층(1820)으로부터의 광을 원하는 파장 또는 파장들의 분포를 갖는 광자들로 변환하는 형광체 층(1815)을 지지한다. OLED 층(1820)은 차례로 전자 수송 층(1825)을 지지하고, 이는 차례로, OLED 층(1820)을 통해 도통할 경우 광을 생성할 전자들을 제공하는 매우 얇은 낮은 일함수 캐소드 층(1830)을 지지한다. 캐소드 상에는 알루미늄 도핑된 아연 산화물일 수도 있는 투명 도전 산화물 층(1835)이 존재하며, 이는 차례로, 배리어 코팅의 (1840)의 제 1 층을 지지한다. 이러한 층은 실질적으로 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물이고, 증착 레이트에 대하여 더 높은 이온 충격 전력의 비로 증착된 타입 1 재료이다. 그것은, 두께가 5 nm 내지 50 nm의 두께이고, 120 GPa 내지 300 GPa의 영률을 갖는다. 이러한 층 상에, 두께가 10 nm 내지 100 nm이고 실질적으로 50 MPa보다 적은 고유 응력을 갖는 실리콘 질화물 또는 실리콘 산질화물로 형성된 제 1 층과 거의 동일한 조성을 갖는 더 연성인 재료 타입 2의 제 2 층(1845)이 존재한다. 이러한 층은 차례로, 제 1 배리어 층과 대략적으로 동일한 속성들 뿐만 아니라 동일한 범위 내의 두께를 갖는 타입 1 재료의 제 2, 제 3, 및 제 4 배리어 층들(1850)을 포함하는 6개의 층들을 더 지지한다. 이들 타입 1 층들 각각의 상에, 제 1 더 연성인 타입 2 층과 대략적으로 동일한 조성 및 두께의 제 2, 제 3, 및 제 4 더 연성인 층들(1855)이 존재한다. 배리어 층들 사이의 타입 2 층들은 그들 자체가 10^{-1} 내지 10^{-3} g/m²/day의 배리어 성능을 갖는 적절하게 효과적인 배리어 재료임이 유의되어야 한다. 더 연성인 층들은 제 1 및 제 2 배리어 층들에서 발생할 수도 있는 결함들의 수직 정렬을 회피하는 것을 돕기 때문에, 그러한 배리어들에 대해, 기관의 평면에서의 결함들 사이의 거리는 수 밀리미터 또는 그 초과일 가능성이 있다. 이것은, 평활화 구조 재료에서의 느린 투과로 인해, 상단 배리어 층의 결함으로부터 하부 배리어 층의 결함으로의 수분 투과에서 수 년의 지연을 초래한다. 더 연성인 층들의 2개의 효과들, 즉, (1) 2개의 배리어 층들에서의 수직으로 정렬된 결함들을 사실상 제거하는 것, 및 (2) 평활화 구조 사이의 느린 투과 및 누설 경로의 중형비로 인한 위 및 아래 배리어 층들에서의 결함들 사이의 수분 및 산소 투과에서의 매우 긴 지연을 만드는 것의 결합이 핵심이다.

[0157] [00145] 몇몇 실시예들에서, 기재된 캡슐화 증착은, 중합체 기관(그 기관 상에 이미 존재하는 어떠한 디바이스도 갖지 않지만 이후 배리어 막 위에 증착될 재료들을 보호하기 위한 기관으로서 기능함) 상에서 이루어질 수도 있다. 몇몇 실시예들에서, 배리어 증착 방법은, 이를테면 기관 상에 이미 증착된 유기 LED 또는 PV 재료들 또는 전기적으로 도전성인 금속 산화물들 또는 금속들 밑에 설치된 디바이스들 또는 재료들을 커버하기 위해 사용된다.

[0158] [00146] 특정한 실시예에서, 기관이 직사각형 또는 연속 웨브인 기관 상의 밀폐식 캡슐화된 OLED 디바이스는, 기관 상에서 지지되는 다층 구조물을 포함하며, 다층 구조물은, 하부 도전 층, 홀 수송 층, 유기 발광 다이오드 층, 전자 수송 층, 및 상부 투명 도전 층을 포함한다. 밀폐식 캡슐화된 OLED 디바이스의 실시예는 추가로, 다층 구조물 상의 적어도 하나의 평활화 구조물을 포함하며, 적어도 하나의 평활화 구조물은, 30 nm 두께 미만의 적어도 2개의 서브-층들을 갖는 조밀한 투명 유전체 재료이고, 적어도 2개의 서브-층들 각각은 500 MPa보다 더 큰 압축적인 고유 막 응력을 갖고, 여기서, 적어도 하나의 평활화 구조물의 상부 표면은 기관의 큰 스케일 평면에 대해 일반적으로 70° 미만의 기울기로 평활화되며, 적어도 하나의 평활화 구조물들 각각 상에는 가시 광에 대해 대체로 투명한 밀폐식 배리어 층이 존재하며, 여기서, 밀폐식 배리어 층은 실리콘, 질소, 및 1% 내지 3%의 탄소를 포함한다.

[0159] [00147] 몇몇 실시예들에서, 방법은, 하부에 놓인 재료들의 지형을 커버하기 위한 중합체 기반 층에 의해 이미 표면이 평탄화되어 있는 전자 디바이스를 지원하는 기관 상에서 사용될 수도 있다. 이러한 디바이스는, OLED-기반 디스플레이 또는 광전지 패널 또는 OLED 라이팅 패널일 수도 있다. 몇몇 실시예들에서의 프로세스는, 적어도 하나의 평활화 구조물 및 배리어 층의 증착에 부가하여 [초저온 에어로졸 세정, UV 세정, 중합체 하위층의 근접-표면 영역 내로 실리콘 원자들을 포함시키는 표면 컨디셔닝 프로세스, 및 플라즈마 표면 처리]를 포함하는 사전-처리들 중 하나 또는 그 조합을 포함할 수도 있다. 그 후, 위에 설명된 바와 같은 적절한 캡슐화 아키텍처는 상이한 타입들의 제품들 및 기관들에 대해 사용될 수도 있다.

[0160] [00148] 본 발명은, 위에 설명된 컴포넌트들의 구성들 또는 프로세스 단계들의 특정한 결합들로 제한하는

것으로 의도되는 것이 아니라 교시된 원리들을 구체화할 수 있는, 특정하게 설명되거나 또는 예시되지 않은 결합들을 포함할 수도 있다.

[0161] [00149] 몇몇 실시예들에서, 개시된 증착 프로세스는, 시간의 임의의 순간에서, 기관 표면 상의 상이한 포지션들에서의 재료의 증착 레이트 및 이온 충격 전력 밀도 양자 모두에 대해 실질적인 변화를 가질 수 있다. 플라즈마 소스(들)에 대해 이동하는 기관의 경우, 이는, 기관 상의 임의의 주어진 포인트에 대해, 막 증착 레이트 및 이온 충격 중 어느 하나 또는 양자 모두가 시간에 따라 변할 수 있음을 의미할 수 있다. 선형 플라즈마 소스들의 경우, 단일이든지 또는 어레이들로 그룹핑되었던지간에, 고정 기관 상의 포지션에 대해 증착 레이트에서의 상당한 변화가 있을 수 있고, 이에 의해, 기관이 소스에 대해 이동될 때, 증착된 막은, 더 강한 이온 충격을 갖는 몇몇 재료 층들을 포함하여서, 증착된 재료를 표면 입자들에 조밀하게(densely) 바인딩할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 이전에 증착된 재료 및 돌출 입자들을 평활하게 하기 위해, 프로세스는 표면의 스퍼터 에칭을 포함할 수 있다. 이는 표면 요철들(irregularities)을 아주 타이트하게 심리스하게 감싸고(encase) 둘러싸는 새로운 재료와 입자 사이의 임의의 갭을 타이트하게 충전한다. 이는, 입자들의 상부 상의 몇몇 지역들을 커버하고, 입자들의 베이스 주위의 용적을 충전하며, 증착된 막의 상부에서의 노출된 부분들을 남겨두어, 평활한 표면을 초래할 수 있다. 이러한 구조물 내의 층들의 증착은 150°C 미만의 기관 온도들에서 이루어질 수 있고, 특히 본 발명의 실시예들에서는, 100°C 미만의 기관 온도들에서 발생한다. 몇몇 실시예들에서, OLED 디바이스들을 수반하는 기관들과 같은 민감성 기관들 또는 몇몇 플라스틱들의 경우, 증착은 85°C 미만의 기관 온도들에서 이루어질 수 있다. 그러한 낮은 기관 온도들에서 상당한 증착 레이트들의, 산화물, 산화질화물, 또는 질화물 재료들의 증착은, 통합된 참조들에서와 같이 전극들의 쌍들 사이에서의 반응성 가스들의 주입을 갖는 선형 플라즈마 소스들을 사용하는 것에 의해 가능해질 수 있다.

[0162] [00150] 개시된 방법은, 다음의 이유들: (1) 방법이, 증착된 층들을 입자들 및 표면 결함들에 더 강하게 본딩하기 때문에, 그리고 (2) 노출된 표면을 더 평활하게 놔두어서, 배리어 층에 대해 더 양호하고 덜 거친 표면을 베이스로서 제공하기 때문에, 종래 기술이 부분적으로 실패했던 부분을 성공한다. 이로써, 이러한 방법 및 막은, 기관이 고정된 경우, 또는 온도 증가에 기인하여 팽창되는 경우, 입자들과 배리어 막 사이의 마이크로-크랙킹(micro-cracking)을 회피한다. 그러한 마이크로 크랙킹은 일반적으로, 배리어 층들과 같은, 위 또는 아래의 층들로 전파되어, 종종 누설들을 초래한다.

[0163] [00151] 몇몇 실시예들에서, 이온 충격의 변하는 레벨들이 증착과 동시적일 수 있고, 증착이 일어나는 동일한 플라즈마 소스들에 의해 제공될 수 있다. 이는, 입자 또는 표면 결함 주위에, 증착된 재료를 더 조밀하게 충전하도록 도울 수 있고, 입자들로부터 돌출된 피쳐들을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 벌크 막 특성들에 영향을 줄 수 있다.

[0164] 다층 배리어 구조물.

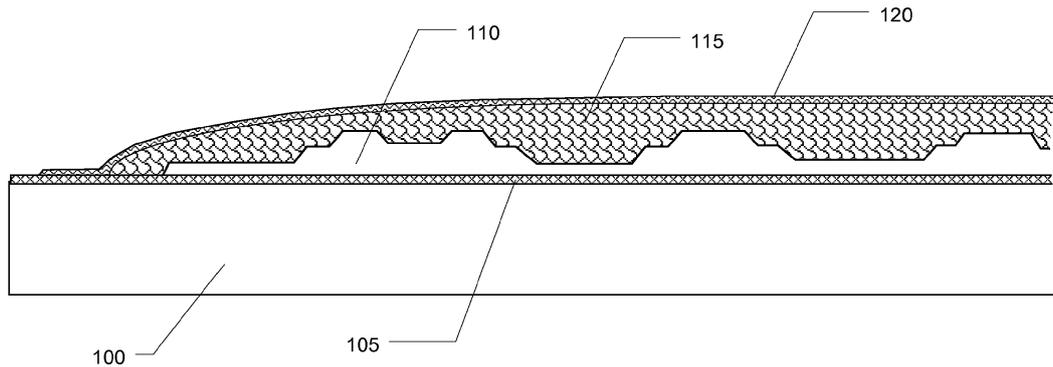
[00152] 몇몇 실시예들에서 이러한 재료 또는 구조물은 가시 광선에 대해 실질적으로 투명할 수 있고, 재료를 통과하는 수증기 또는 산소의 확산 레이트들이, 전형적으로 약 10^{-3} grams/m²/day 내지 약 10^{-8} grams/m²/day로 매우 낮도록, 가스들에 대해 매우 불투과성(impervious)이어야 한다. 몇몇 예시적인 실시예들에서, 배리어는 최대 150°C의 기관 온도들에서, 그리고 몇몇 예시적인 실시예들에서는 100°C 미만의 기관 온도들에서 증착될 수 있다. OLED와 같은 매우 온도 민감성인 재료가 있는 몇몇 실시예들에서는, 배리어는 80°C 미만의 기관 온도에서 증착될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 배리어는, 막 조성이 실질적으로 변하지 않지만, 다른 막 특성들이 교번하는 또는 주기적인 방식으로 변하는 다수의 얇은 층들을 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 더 큰 압축 고유 응력(compressive intrinsic stress)을 갖는 더 조밀한 재료의 층이, 더 작은 압축 또는 인장 고유 응력을 갖는 덜 조밀한 재료의 층들과 교번한다. 몇몇 실시예들에서, 실리콘 산화물을 갖는 더 연성의 층들을 만들기 위해, 주입되는 가스에 소량이 산소가 부가되고, 그러한 층들은, 덜 침투적인 배리어 층들인 실리콘 질화물의 층들보다 더 탄력적(elastic)일 것이다. 몇몇 실시예들에서, 침투성을 증가시킬 CHx 종의 혼합물이, 더 연성이며 더 플렉서블(flexible)한 층들에 있을 수 있다. 이는, 층을 증착시키는 소스의 공급 가스에 소량의 탄소 함유 가스를 부가함으로써 달성될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 층들은, 증착 동안 표면 상의 막의 성장 레이트에 대해 더 많은 양의 이온 충격에 노출되고, 그리고 표면 상의 재료의 성장 레이트에 대해 그렇게 많은 이온 충격을 겪지 않은 층들 사이에서 교번한다. 그러한 재료들은, 교번하는 방식으로, 또는 충격 또는 증착 레이트 중 어느 하나 또는 양자 모두가 연속적으로 변화하면서 증착될 수 있다. 플라즈마 증착된 막들의 마이크로-구조물, 조성, 및 밀도를 결정하기 위해, 막의 성장 레이트에 대한 이온 충격 전력 밀도의 비는 잘 공지되어 있다. 따라서, 막의 증착 동안, 증착 레이트들에 대한 이온 충격 전력의 비를 변화시킴으로써, 특성들의 등급

화(grading) 또는 계층화(layering)가 있을 것이다. 기관에서의 이온 충격 또는 증착 레이트의 시기에서의 급속한 변화들에 의해 분리되는, 충격 및 성장 레이트들이 안정되거나 또는 천천히 변하는 기간들이 있는 경우, 증착된 막은, 일정한 특성들을 갖는 더 브로드한 밴드들, 및 그러한 더 두꺼운 밴드들 사이에, 막의 특성들이 전이하는 협소한 밴드들을 갖는 계층화를 보여줄 것이다. 증착 내내 충격 및 증착이 천천히 전이할 경우, 막의 두께에 걸쳐 재료의 조성 및 특성들이 변할 것이다.

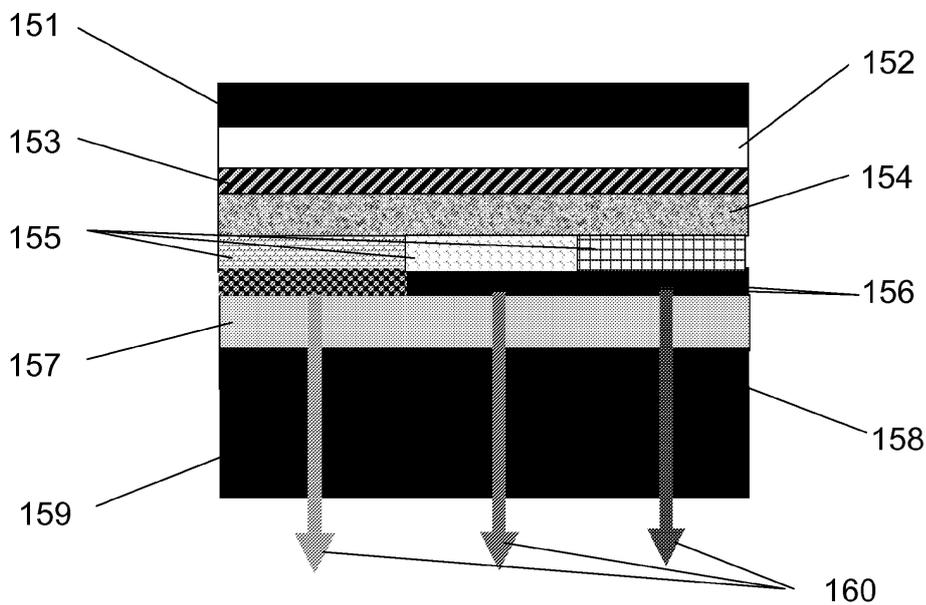
[0166] [00153] 전술한 설명은 본 발명의 특정 실시예들의 예시이지만, 본 발명의 실행에 대한 제한으로서 의도되지 않는다. 이하의 청구항들이, 그의 모든 등가물들을 포함하여, 본 발명의 범위를 정의하는 것으로 의도된다.

도면

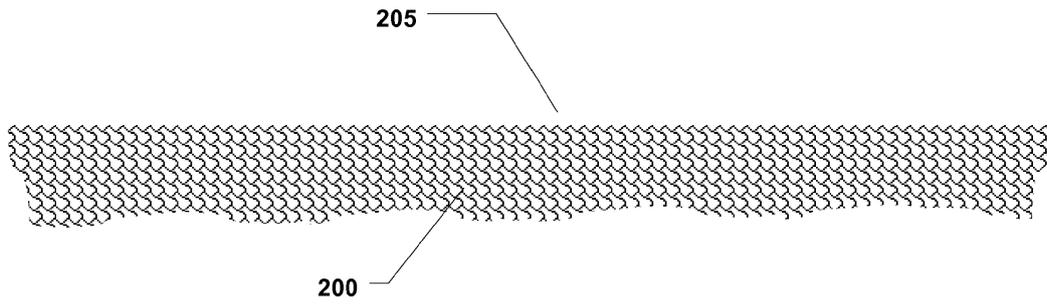
도면1a



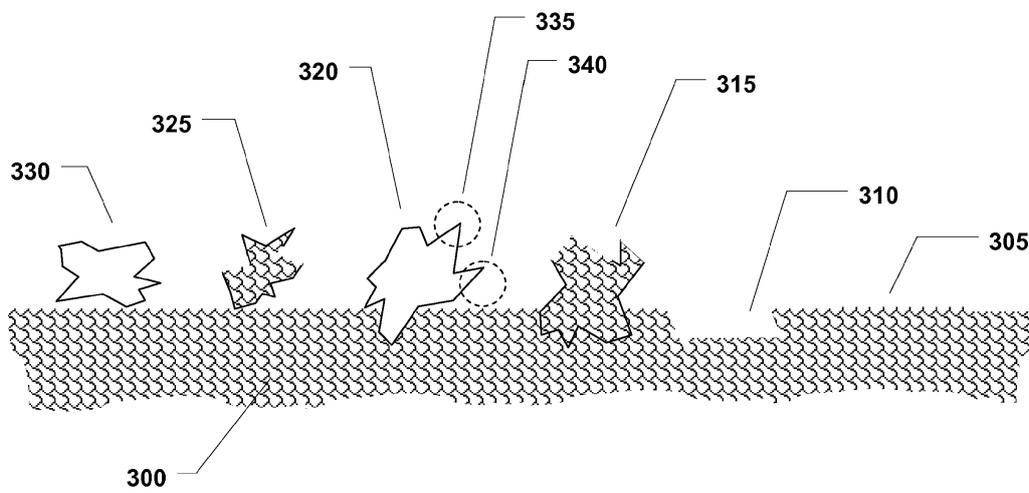
도면1b



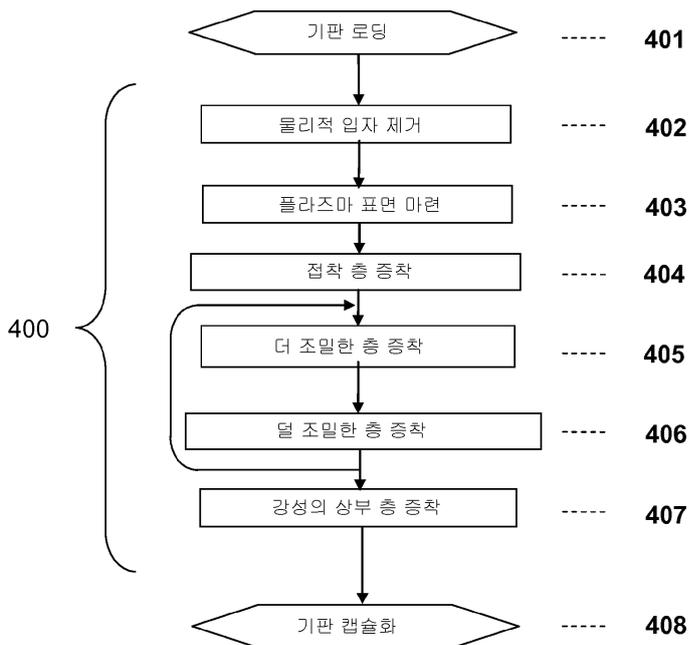
도면2



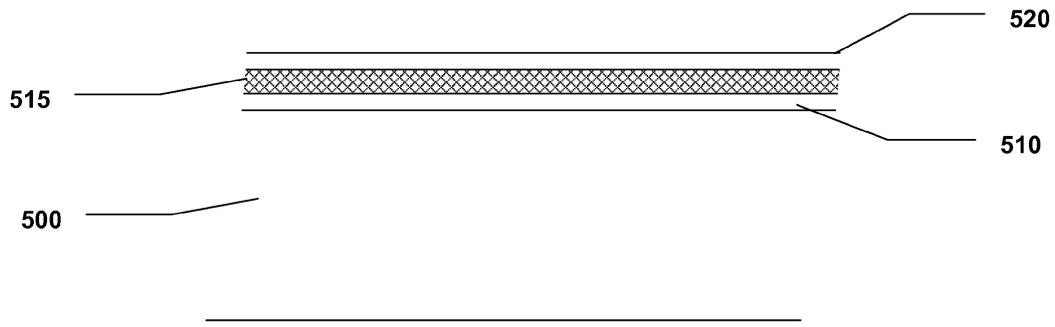
도면3



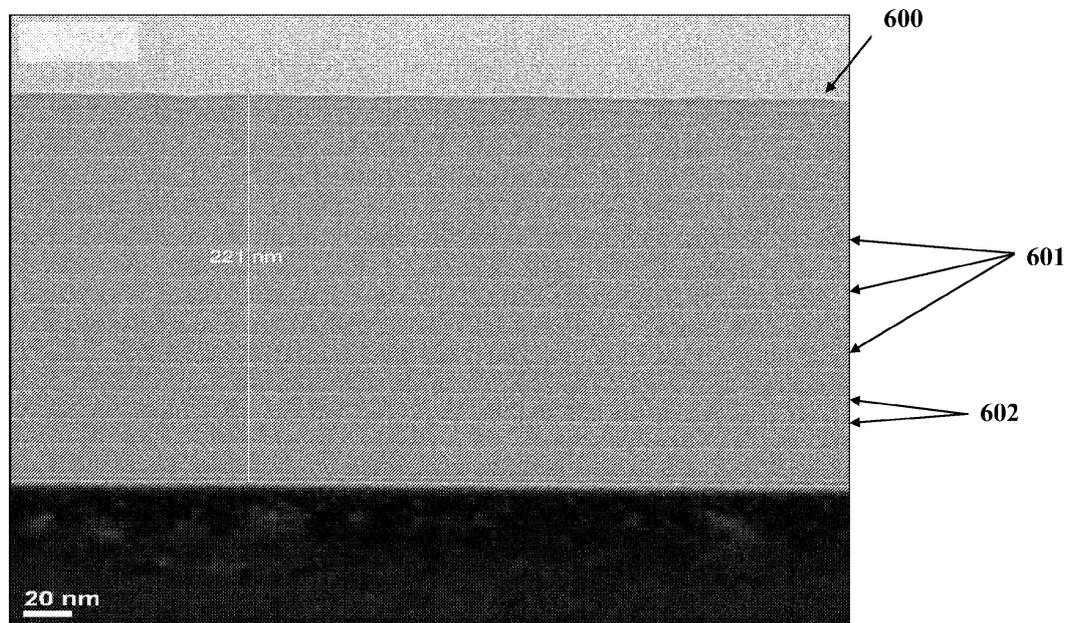
도면4



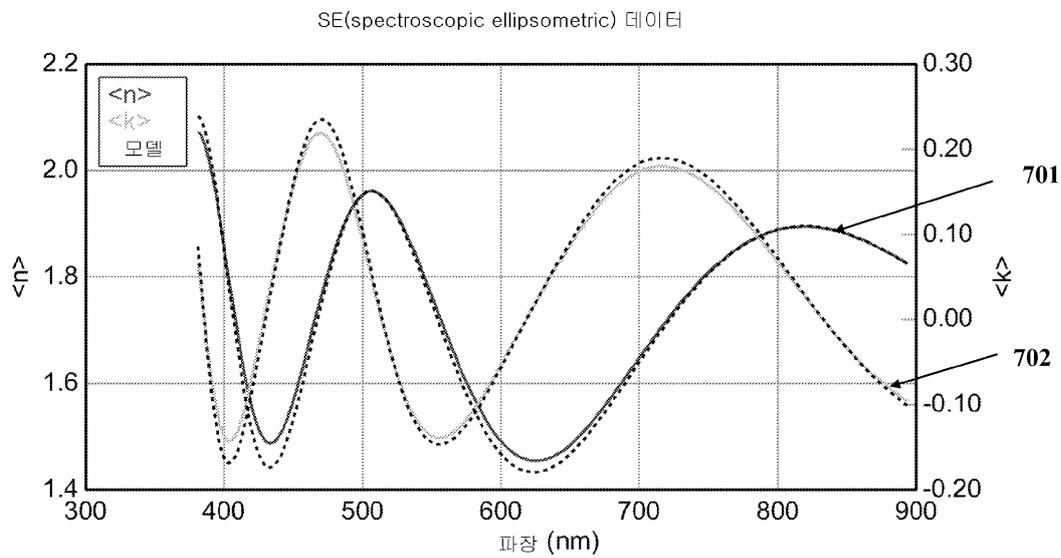
도면5



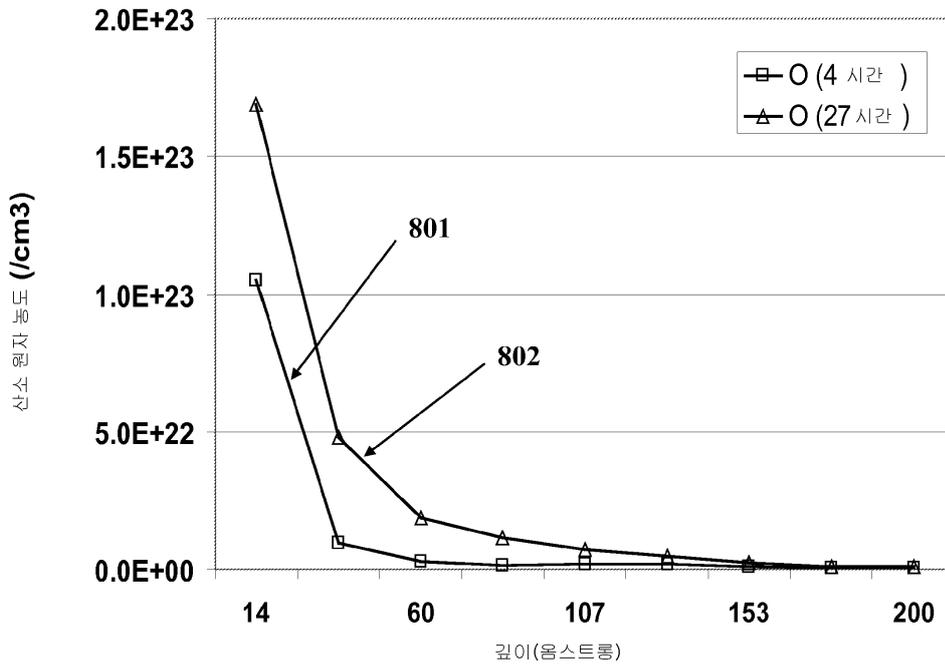
도면6



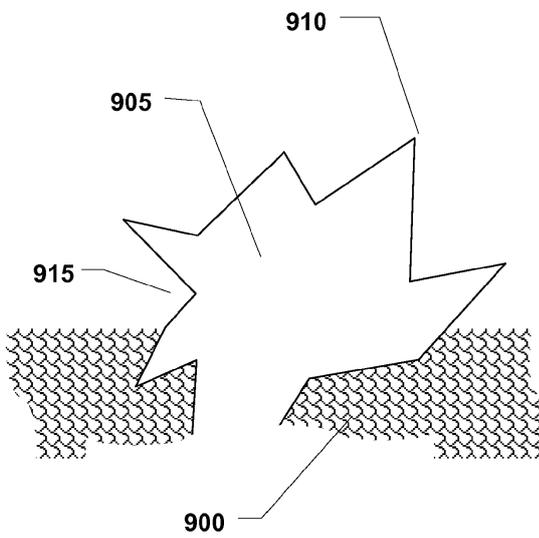
도면7



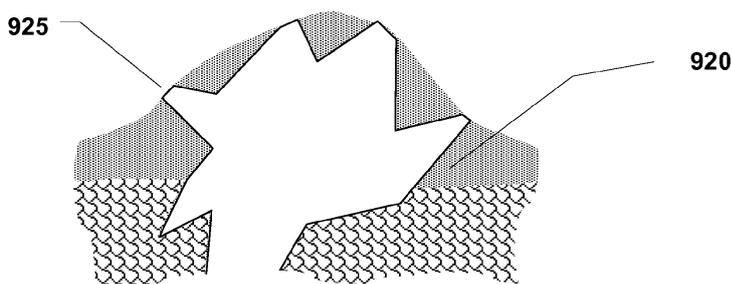
도면8



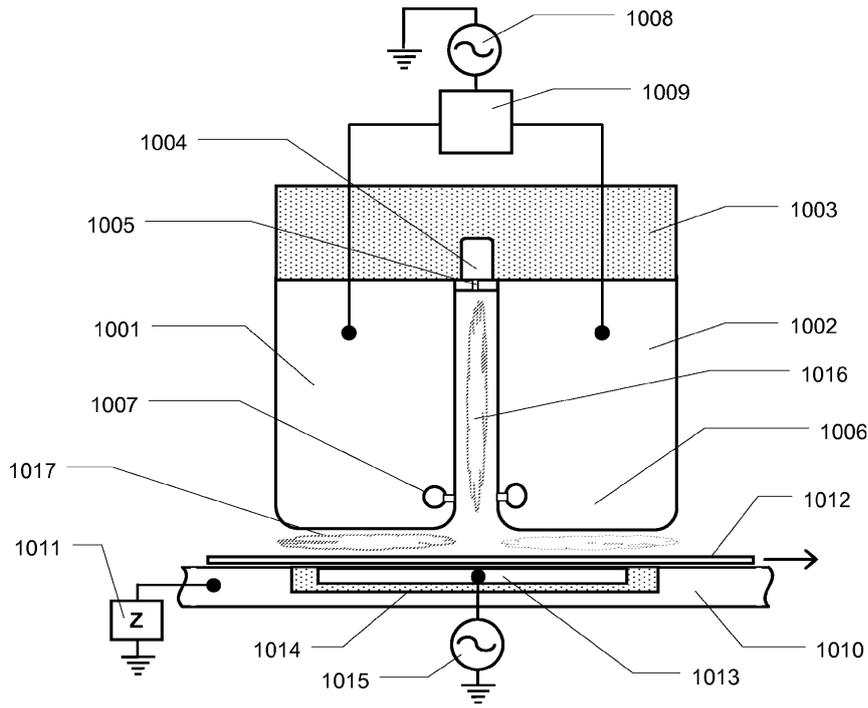
도면9a



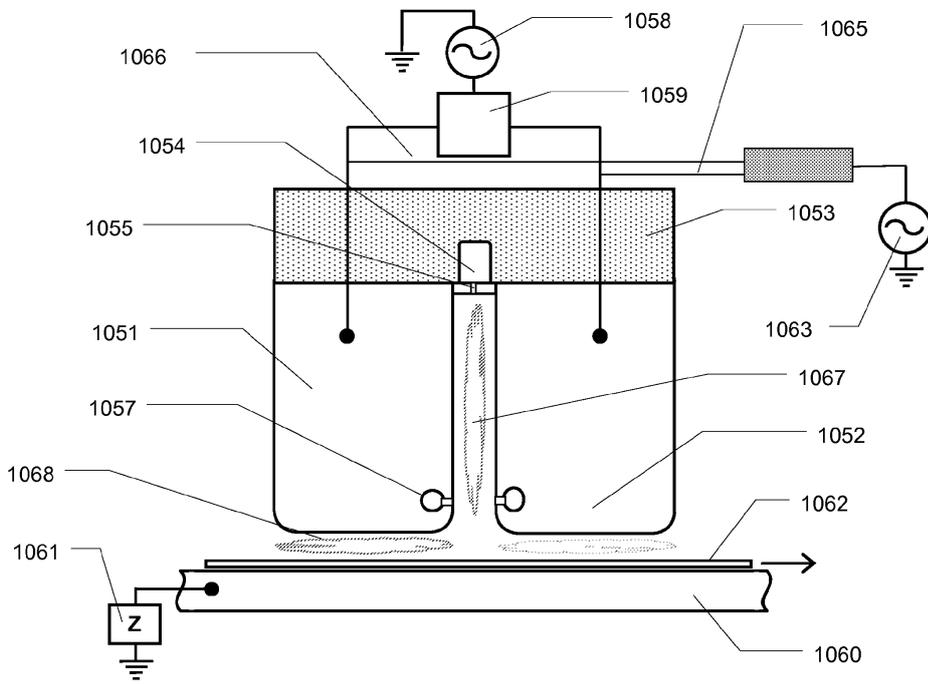
도면9b



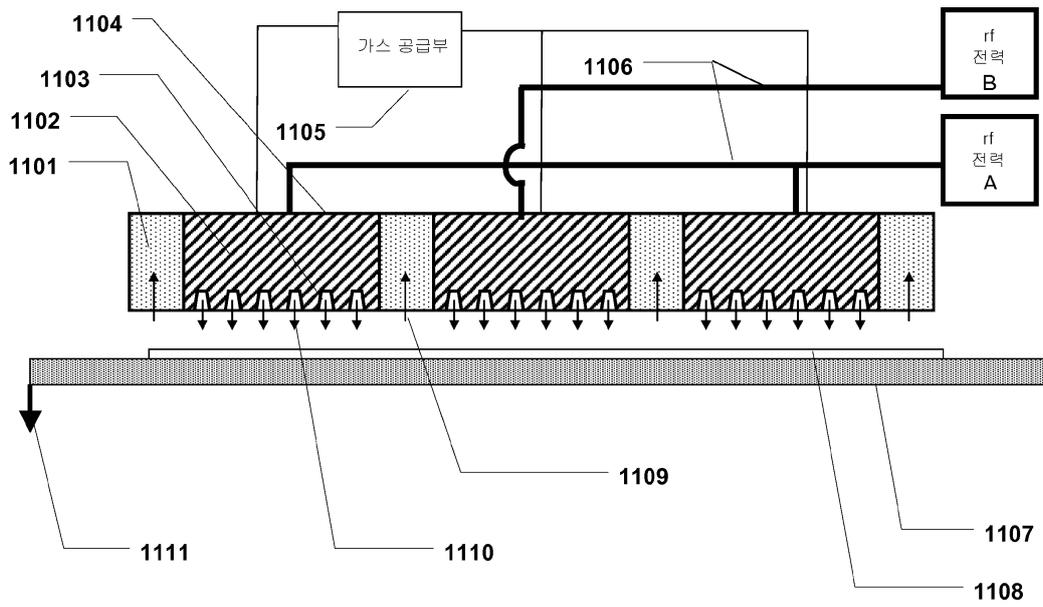
도면10a



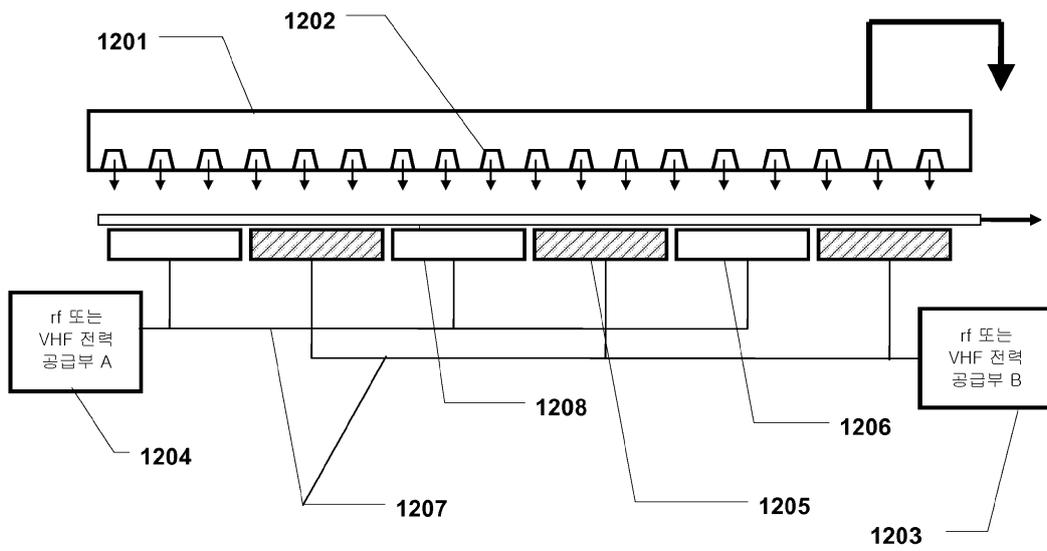
도면10b



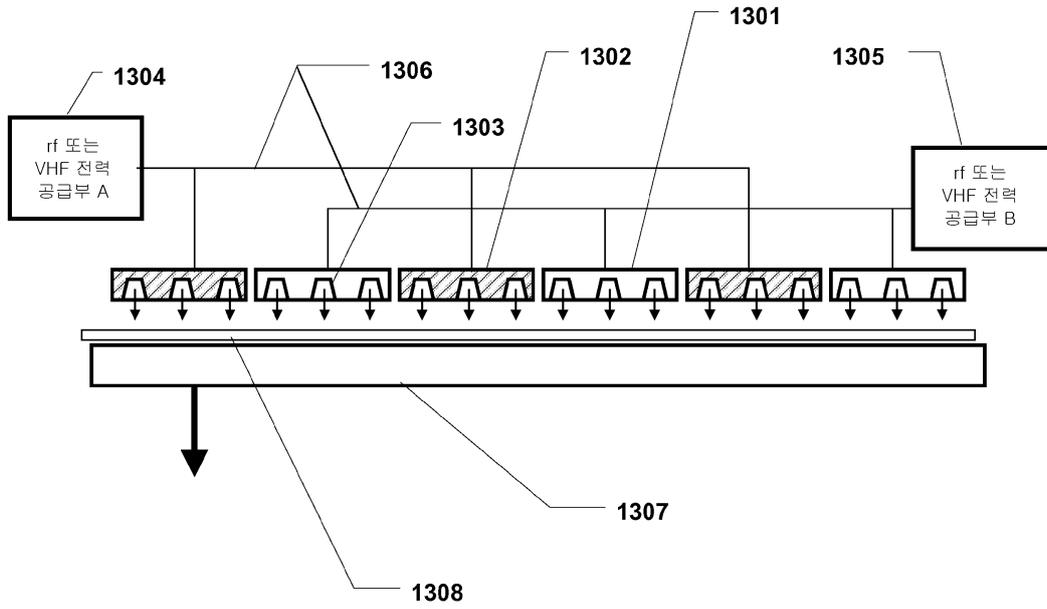
도면11



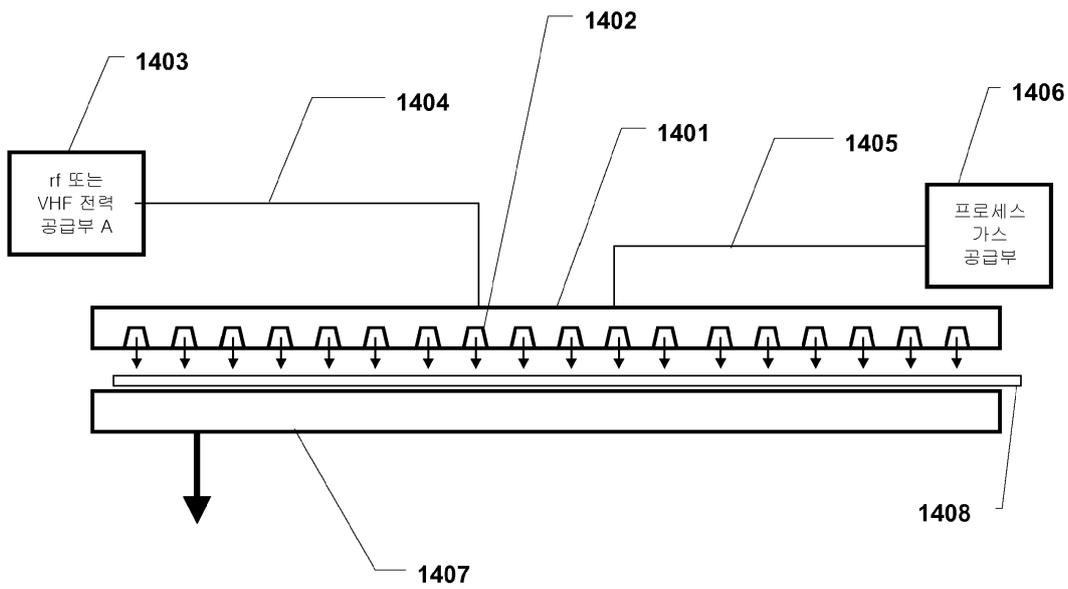
도면12



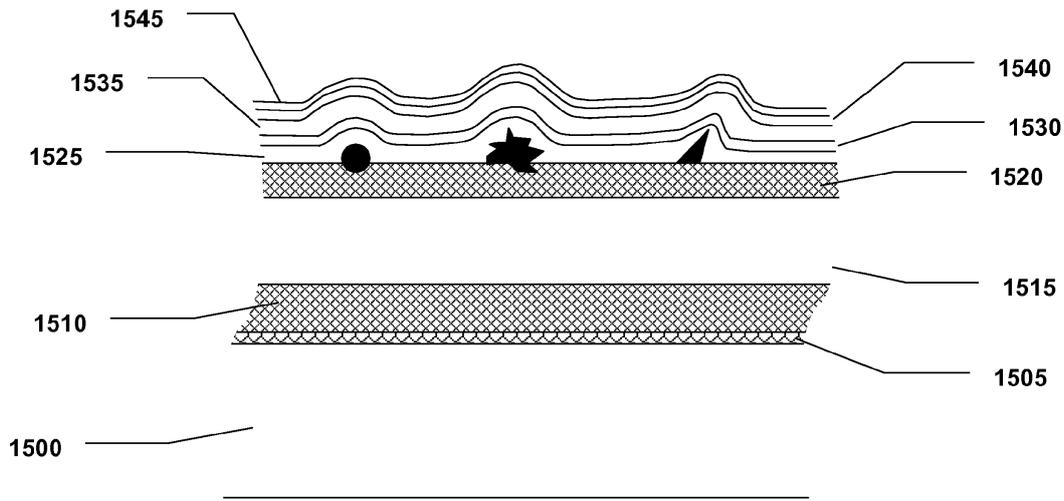
도면13



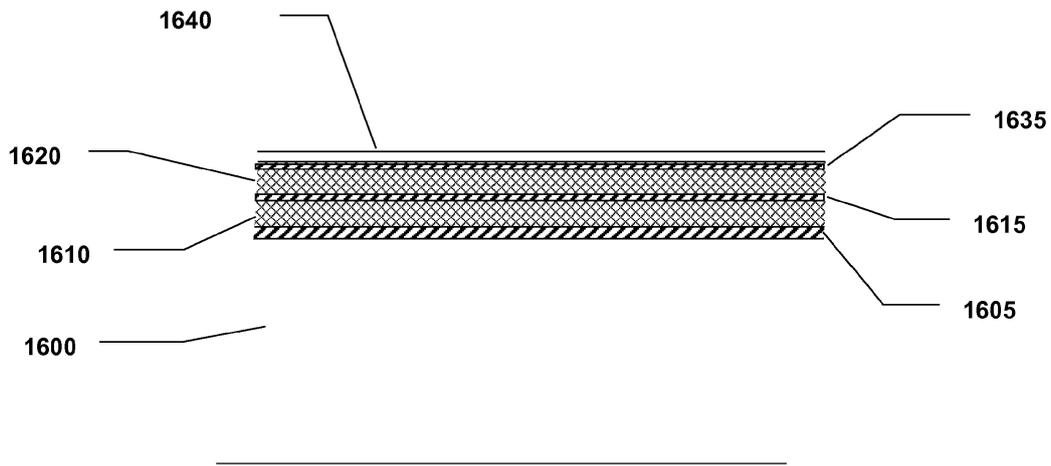
도면14



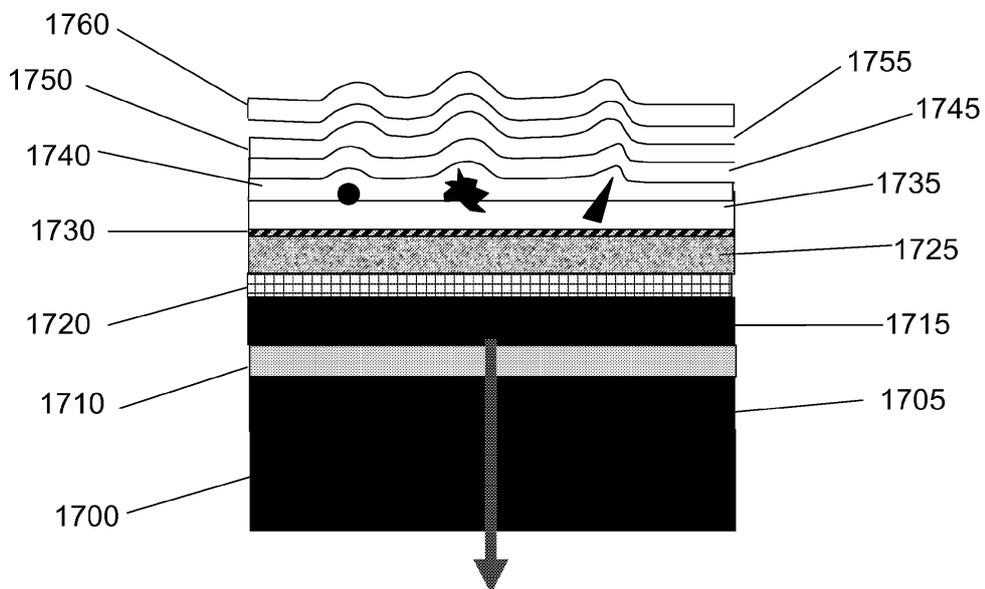
도면15



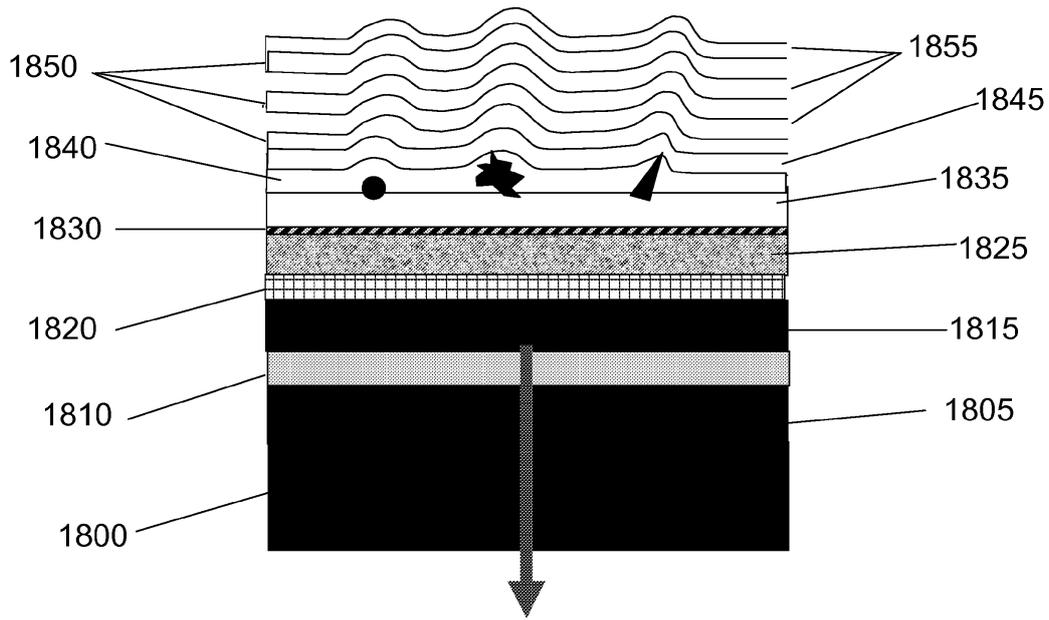
도면16



도면17



도면18



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

상기 제 1 ac 전력 공급부(1058)

【변경후】

상기 제 1 전력 공급부(1058)