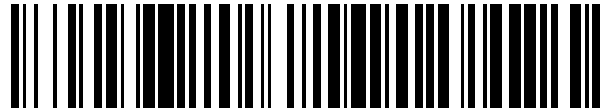


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 141**

51 Int. Cl.:

H01L 51/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2013** **E 13172085 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016** **EP 2814078**

54 Título: **Substrato de OLED difusor transparente y método para producir tal substrato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2016

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18, Avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:

LECAMP, GUILLAUME;
SAUVINET, VINCENT y
LEE, YOUNGSEONG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 564 141 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Substrato de OLED difusor transparente y método para producir tal substrato

La presente invención se refiere a un substrato difusor para diodos emisores de luz orgánicos (OLED) que tiene mejores rendimientos de extracción de luz, y a métodos para producir tal substrato.

5 Los OLEDs son elementos optoelectrónicos que comprenden una pila de capas orgánicas con colorantes fluorescentes o fosforescentes emparedada entre dos electrodos, uno de los cuales por lo menos es translúcido. Cuando se aplica un voltaje a los electrodos los electrones inyectados desde el cátodo y los agujeros inyectados desde el ánodo se combinan dentro de las capas orgánicas, lo que da como resultado la emisión de luz desde las capas fluorescentes/fosforescentes.

10 Es de conocimiento general que la extracción de luz de OLEDs convencionales es bastante pobre, siendo atrapada la mayor parte de la luz por reflexión interna total y absorción en las capas orgánicas de alto índice y en las capas conductoras transparentes (TCL). La reflexión interna total tiene lugar no solo en el límite entre las TCL de alto índice y el substrato de vidrio subyacente (índice de refracción de alrededor de 0,5) sino también en el límite entre el vidrio y el aire.

15 Según estimaciones, en OLEDs convencionales que no comprenden ninguna capa de extracción adicional alrededor de 50-60% de la luz emitida desde las capas orgánicas es atrapada en el límite TCL/vidrio, una fracción de 20-30% adicional es atrapada en la superficie vidrio/aire y solo alrededor del 20% sale del OLED al aire.

20 Se sabe reducir este atrapamiento de la luz insertando medios de dispersión de la luz – a menudo denominados capa de extracción interna – entre las TCL de alto índice y el substrato de vidrio de bajo índice. Las capas de extracción interna más comúnmente usadas tienen un alto índice de refracción cercano al índice de las TCL y contienen una pluralidad de elementos difusores de luz tales como burbujas de aire o partículas de bajo índice dispersas en ellas.

25 También se sabe incrementar el desacoplamiento de la luz texturizando simplemente la interfase entre el vidrio y las capas de alto índice, es decir, las TCL y la pila orgánica de los OLED. Esto se puede obtener creando primero una rugosidad apropiada en la superficie del substrato de vidrio y a continuación planarizando el perfil de rugosidad resultante con una capa de planarización de alto índice antes de revestir las TCL.

30 El documento JP 2005 353367 describe un substrato para un dispositivo de OLED en el que se incrustan partículas de óxido metálico en un aglomerante de bajo índice y se planarizan por medio de un material de alto índice. En el documento WO 2012/091415, una monocapa de partículas de dispersión inmersas en una material de alto índice se incrustan en un aglomerante de bajo índice.

El solicitante ya ha proporcionado diferentes métodos para crear una apropiada rugosidad superficial sobre substratos de vidrio para OLEDs:

35 – El documento WO2011/089343 describe substratos de OLED que comprenden por lo menos una superficie texturada planarizada con un revestimiento de vidrio de alto índice. Se describe que los substratos están texturizados por tratamiento químico con ácido.

- La solicitud europea 12306179.8 presentada el 28 de septiembre de 2012 describe un método alternativo interesante para rugosificar uno o ambos lados del substrato de vidrio, que comprende rugosificación mecánica (esmerilado).

40 - Las solicitudes europeas 13168335 y 13168341 presentadas el 17 de mayo de 2013 describen métodos para unir partículas minerales de bajo índice por medio de un aglomerante mineral de bajo índice al substrato de vidrio, creando por ello una superficie rugosa que se planariza a continuación con un esmalte de alto índice.

Se puede mostrar que, para que sea más efectiva, una interfase entre el substrato de bajo índice y las capas de alto índice de un OLED debe tener una rugosidad con pendientes bastante pronunciadas.

45 Es bien conocido que, según la ley de Snell, una alta diferencia entre los índices de refracción de los dos medios implica un indeseablemente bajo ángulo crítico (θ_c):

$$\theta_c = \arcseno(n_a/n_b)$$

en la que n_a es el índice de refracción del medio de bajo índice y n_b es el índice de refracción del medio de alto índice.

50 El ángulo crítico de la interfase entre una capa de planarización con un índice de refracción n_b de 1,9 sobre un substrato de vidrio que tiene un índice de refracción n_a de 1,5 es de alrededor de 52°.

La Figura 1 muestra que en un modelo 2D en el que la rugosidad de la superficie está formada por pirámides – la

pendiente (α) mínima de las pirámides para estar seguros de un rayo de luz penetra desde el medio de alto índice en el medio de bajo índice en primera incidencia es $\alpha = \pi/2 - \theta_c$. En otras palabras, cuando θ_c es 52° , las pirámides deben tener una pendiente de por lo menos 38° .

5 Desgraciadamente ha resultado ser muy difícil o incluso imposible preparar sustratos de vidrio con una rugosidad superficial que tiene una pendiente media por encima de 20° por métodos de rugosificación convencionales, tales como ataque químico, arenado o esmerilado.

10 La figura 2a muestra una imagen de SEM y la distribución de pendientes de un sustrato de vidrio atacado con ácido (Satinovo®) tal como se describe en el documento WO2011/089343; La Figura 2b muestra una imagen de SEM y la distribución de pendientes de un sustrato obtenido por esmerilado tal como se describe en la solicitud EP n° 12306179.8; y la figura 2c muestra una imagen de SEM y la distribución de pendientes de un sustrato de vidrio arenado primero y a continuación ligeramente atacado con ácido. En las tres muestras el valor de la mediana de la pendiente está muy por debajo de 20° y la relación de pendientes por encima de 38° es casi cero. Esto quiere decir que sólo muy pocos rayos de luz entran en la fase de vidrio de bajo índice en la primera incidencia.

15 Es por lo tanto deseable preparar sustratos para OLEDs con interfaces que tienen o bien valores más grandes de θ_c (es decir, superiores relaciones n_a/n_b) o pendientes más pronunciadas, para permitir que penetre una mayor fracción de rayos de luz en el sustrato de bajo índice en la primera incidencia.

20 La idea subyacente de la presente invención es incrementar el θ_c y disminuir las correspondientes requeridas pendientes mínimas, dividiendo la interfase en dos interfases. De hecho, es fácil calcular que si una capa adicional con índice de refracción intermedio ($N_{\text{intermedio}} = 1,7$) se pudiera insertar entre la capa de planarización de alto índice ($n_b = 1,9$) y el sustrato de vidrio de bajo índice ($n_a = 1,5$), esto crearía dos interfaces con un ángulo θ_c crítico de alrededor de 63° y requeriría pendientes mínimas de sólo 27° en lugar de 38° .

En la presente invención el solicitante proporciona un modo muy simple de insertar una capa mineral que tiene un índice de refracción intermedio (de aquí en adelante denominada "capa intermedia") entre el sustrato de bajo índice y la capa de planarización de alto índice.

25 La capa intermedia de la presente invención es una monocapa densamente empaquetada de partículas minerales que tienen un índice de refracción que es intermedio entre el de alto índice de la capa de planarización y el bajo índice del sustrato, estando unida dicha monocapa de partículas al sustrato de vidrio mediante un aglomerante mineral de bajo índice. Para asegurarse de que esta capa de partículas intermedia está en contacto tanto con la
30 capa de planarización de alto índice como con la capa de bajo índice, el aglomerante mineral de bajo índice, por supuesto, no debe cubrir las partículas y las partículas deben sobresalir del aglomerante mineral para estar en contacto con la capa de alto índice. La selección de las partículas minerales para formar la capa intermedia tiene la ventaja adicional de que no requiere ninguna etapa adicional de rugosificación porque las dos interfaces resultantes son, naturalmente difusoras, como se puede ver en la Figura 3.

35 En un primer aspecto, la presente invención por lo tanto se refiere a un sustrato de OLED difusor transparente que comprende los siguientes elementos o capas sucesiva:

(a) un sustrato plano transparente hecho de vidrio mineral que tiene un índice de refracción n_1 de entre 1,48 y 1,58,

(b) una monocapa de partículas minerales unida a un lado del sustrato por medio de un aglomerante mineral de bajo índice que tiene un índice de refracción n_2 de entre 1,45 y 1,61, y

40 (c) una capa de alto índice hecha de un esmalte que tiene un índice de refracción n_4 comprendido entre 1,82 y 2,10 que cubre la monocapa de partículas minerales,

45 teniendo las partículas minerales un índice de refracción n_3 comprendido entre $n_2+0,08$ y $n_4-0,08$, preferentemente entre $n_2+0,10$ y $n_4-0,10$, y que sobresale del aglomerante mineral de bajo índice para estar directamente en contacto con la capa de alto índice, formando por ello una primera interfase difusora (DI_1) entre las partículas minerales y el aglomerante de bajo índice, y una segunda interfase difusora (DI_2) entre las partículas minerales y la capa de alto índice.

50 La presente invención también proporciona dos métodos para preparar un sustrato difusor como se define anteriormente. Estos métodos tienen en común las etapas necesarias para formar la capa (c) de esmalte de alto índice, y difieren entre sí esencialmente en el modo de unir la monocapa (b) de partículas al sustrato (a). Ambos métodos se describirán con más detalle aquí a continuación.

En la presente solicitud, el índice de refracción del sustrato, aglomerante mineral, capa de partículas y de planarización se entiende que se refiere al índice de refracción medido a 550 nm, a menos que se especifique lo contrario.

El sustrato de vidrio mineral plano tiene generalmente un grosor de entre 0,1 y 5 mm, preferentemente de entre 0,3

y 1,6 mm. Su transmisión de la luz es ventajosamente tan alta como sea posible, preferentemente comprendida entre 88% y 93%.

5 El sustrato de vidrio y el aglomerante mineral que se usa en la presente invención tienen aproximadamente el mismo índice de refracción, comprendido preferentemente entre 1,50 y 1,56 para el sustrato de vidrio (n_1), y entre 1,47 y 1,59 para el aglomerante mineral (n_2). La diferencia de índice de refracción entre el aglomerante mineral y el sustrato de vidrio preferentemente no es mayor de 0,05, preferentemente a lo sumo 0,03.

10 Por las razones explicadas anteriormente las partículas minerales sobresalen necesariamente del aglomerante mineral. No deben estar incrustadas substancialmente en él. El abultamiento de las partículas de la capa de aglomerante se puede conseguir seleccionando una cantidad apropiada de aglomerante mineral - suficientemente baja como para no cubrir completamente las partículas - y asegurándose de que durante la etapa de unión de las partículas al sustrato por medio del aglomerante mineral, la viscosidad del aglomerante líquido, ya sea sol o frita de vidrio fundida, es suficientemente baja para permitir que el aglomerante fluya entre las partículas y se extienda sobre el sustrato de vidrio subyacente, dejando la parte superior de las partículas expuesta a la atmósfera.

15 Las partículas minerales usadas en la presente invención pueden ser partículas cristalinas, amorfas o semicristalinas. Pueden tener una forma aleatoria con bordes más o menos agudos pero preferentemente son partículas bastante esféricas libres de bordes agudos.

20 En una realización preferida, las partículas minerales son partículas esféricas sólidas. Tales partículas esféricas se prefieren a las partículas de borde agudo con formas al azar porque se extienden fácilmente sobre la superficie del sustrato facilitando por ello la formación de una delgada monocapa de partículas esféricas, en lugar de agregados de gran tamaño. Las partículas de tipo esférico desprovistas de bordes agudos también se planarizan más fácilmente que las partículas de formas al azar. Se debe entender que la partículas esféricas huecas no están incluidas en la definición de las partículas minerales de la presente invención, debido a que el gas contenido en ellas tiene un índice de refracción no comprendido entre $n_2+0,08$ y $n_4-0,08$.

25 La expresión "partícula mineral", especialmente cuando se usa para describir el método de la presente invención, incluye partículas funcionalizadas con grupos superficiales orgánicos, tales como grupos siloxano. Dichos grupos superficiales orgánicos sufren descomposición térmica durante la etapa de horneado o fusión del aglomerante mineral o, a más tardar, durante la formación de la capa de esmalte de alto índice.

30 Las partículas minerales usadas en la presente invención, esféricas o no, tienen un diámetro esférico medio equivalente (medido por dispersión dinámica de la luz) de entre 0,3 μm y 10 μm , preferentemente de entre 0,5 μm y 8 μm , más preferentemente de entre 0,8 μm y 7 μm , siendo definido el diámetro esférico equivalente de las partículas irregularmente formadas como el diámetro de la esfera que tiene el mismo volumen que la partícula mineral.

35 El diámetro esférico medio equivalente sin embargo no es el único parámetro de tamaño a considerar para seleccionar las partículas minerales a usar en la presente invención. Ventajosamente, las partículas minerales están esencialmente libres de partículas de gran tamaño, que sobresaldrían no solo del aglomerante mineral sino también de la capa de planarización de alto índice y conducirían entonces a la fuga de corriente en el OLED final. Las partículas minerales usadas en la presente invención consecuentemente están preferente y esencialmente desprovistas de partículas que tienen un diámetro esférico equivalente mayor de 15 μm , preferentemente mayor de 12 μm .

40 En una realización preferida de la presente invención, las partículas minerales tienen un índice de refracción (a 550 nm) comprendido entre 1,67 y 1,79, preferentemente entre 1,70 y 1,76, y se seleccionan, por ejemplo, de partículas hechas predominantemente, es decir, por lo menos el 90%, de alúmina (Al_2O_3).

45 Para conseguir una alta eficiencia de extracción de luz es importante formar una monocapa muy compacta de partículas minerales que tiene un índice de refracción intermedio. En la presente invención una monocapa de partículas se define como una capa que tiene un grosor medio menor que el diámetro esférico equivalente promedio de las partículas minerales, siendo el grosor medio de la capa de partículas el volumen total de las partículas, dividido entre el área superficial de la zona revestida con partículas.

50 Una capa muy empaquetada significa que las partículas están muy cerca entre sí o en contacto unas con las otras y que hay muy poca área superficial de la región revestida no cubierta por las partículas. En la presente invención preferentemente menos de 45%, más preferentemente menos de 30% y más preferentemente menos de 20% de la zona revestida no está cubierta por partículas minerales. En esta área de la superficie entre partículas, el aglomerante mineral de bajo índice está en contacto con la capa de planarización de alto índice y la interfase no se divide en dos interfaces.

55 Para obtener una monocapa muy empaquetada es importante seleccionar cuidadosamente la cantidad de partículas minerales por área de la superficie. Esta cantidad está comprendida generalmente entre 2 g/m^2 y 20 g/m^2 .

Para asegurarse de que en el producto final, las partículas minerales no están incrustadas en el aglomerante mineral

de bajo índice y significativamente sobresalen del mismo, es necesario seleccionar cuidadosamente la cantidad de aglomerante mineral con respecto a la cantidad de partículas minerales. Si se usan cantidades demasiado altas de aglomerante mineral, las partículas minerales no estarán en contacto con la capa de planarización de alto índice. Por otra parte, en el caso de que la cantidad de aglomerante mineral sea demasiado baja con respecto a las partículas minerales, la fuerza de unión del aglomerante mineral es demasiado débil y la capa mineral resultante será excesivamente frágil y se daña fácilmente cuando se maneja.

El solicitante encontró que la relación en volumen de las partículas minerales al aglomerante mineral ventajosamente debería estar comprendida entre 0,4 y 5, preferentemente entre 0,6 y 4 y más preferentemente entre 0,9 y 3,0. La relación en peso de las partículas minerales a la frita de vidrio o a la materia seca del sol está comprendida entre 0,5 y 8, preferentemente entre 1 y 5.

El esmalte (c) de alto índice debe ser lo suficientemente grueso como para cubrir completamente y planarizar el perfil de rugosidad de la monocapa de partículas (b) minerales.

El grosor de la capa (c) de alto índice está comprendido ventajosamente entre 3 μm y 20 μm , preferentemente entre 4 μm y 15 μm y más preferentemente entre 5 μm y 12 μm . El grosor de la capa de alto índice se define aquí como la distancia media entre las líneas medias (definido como en la norma ISO 4287, 3.1.8.1) del perfil de rugosidad de la monocapa de partículas que sobresalen del aglomerante mineral de bajo índice y el perfil de rugosidad de la capa final de alto índice.

La rugosidad de la superficie de la capa de alto índice final debe ser preferentemente tan baja como sea posible y el esmalte de alto índice tiene ventajosamente una desviación media aritmética R_a de menos de 3 nm, más preferentemente menos de 2 nm y lo más preferentemente menos de 1 nm.

La capa de alto índice está preferente y esencialmente libre de elementos difusores dispersos en ella, especialmente libre de partículas sólidas difusoras dispersas en ella. De hecho tales partículas sólidas difusoras podrían indeseablemente sobresalir de la superficie de la capa de alto índice y provocar corrientes de fuga en el OLED final.

Como se explica anteriormente, insertando la capa intermedia entre el aglomerante mineral de bajo índice y la capa de planarización de alto índice la interfase original no difusora se divide en dos interfaces difusoras que tienen cada una un perfil de rugosidad como se muestra en la Figura 3.

El perfil de rugosidad de la primera (DI_1) y segunda (DI_2) interface difusora tiene independientemente una desviación media aritmética R_a de entre 0,1 y 5 μm , preferentemente de entre 0,2 y 4 μm , más preferentemente de entre 0,3 y 3 μm . La desviación aritmética media R_a se define en la norma ISO 4287. Se puede medir en el producto final por microscopía electrónica de barrido (SEM) de secciones transversales de la muestra obteniendo un perfil usando análisis de imágenes, o antes de la planarización, bien por medidas de perfiles de la superficie o microscopía láser 3D para la primera interfase entre la capa de planarización y la capa de unión con las partículas.

En una realización preferida, el sustrato de OLED difusor transparente de la presente invención comprende además una capa (d) conductora eléctrica transparente directamente en contacto con la capa (c) de esmalte de alto índice. Tales capas conductoras transparentes que se pueden usar como ánodos para OLEDs son bien conocidas en la técnica anterior. El material más comúnmente usado es ITO (óxido de estaño e indio). La capa conductora transparente debe tener una transmisión de luz de por lo menos 80%, y un índice de refracción de entre 1,7 y 2,2. Su grosor total está típicamente comprendido entre 50 y 200 nm.

Como se menciona anteriormente, la presente invención también se refiere a dos métodos distintos para preparar el sustrato de OLED de la presente invención.

El primer método para preparar un sustrato tal de OLED comprende las siguientes etapas sucesivas:

(1) Proporcionar un sustrato plano transparente hecho de vidrio mineral que tiene un índice de refracción n_1 de entre 1,48 y 1,58;

(2) Dispersar partículas minerales que tienen un índice de refracción n_3 en un sol de por lo menos un precursor de un aglomerante mineral que tiene un índice de refracción n_2 de entre 1,45 y 1,61;

(3) Aplicar la dispersión resultante sobre un lado del sustrato en una cantidad para formar una monocapa de partículas minerales,

(4) Secar y hornear la capa resultante por calentamiento, lo que como resultado una capa que comprende una monocapa de partículas minerales unidas al sustrato por medio de un aglomerante mineral que tiene un índice de refracción n_2 de entre 1,45 y 1,61,

(5) Aplicar sobre la monocapa de partículas minerales una capa de frita de vidrio de alto índice que tiene un índice de refracción n_4 de entre 1,82 y 2,10,

(6) Secar y fundir dicha frita de vidrio para obtener una capa de esmalte de alto índice que tiene un índice de

refracción n_4 comprendido entre 1,82 y 2,10 que cubre la monocapa de partículas minerales;

siendo seleccionadas las partículas minerales de modo que tengan un índice de refracción n_3 comprendido entre $n_2+0,08$ y $n_4-0,08$.

Este primer método se denominará de aquí en adelante el "método de sol-gel".

- 5 Los substratos de vidrio planos proporcionados en la etapa (1) generalmente tienen un grosor de entre 0,1 y 5 mm, preferentemente de entre 0,3 y 1,6 mm.

10 En la etapa (2) las partículas minerales como se describe anteriormente se suspenden en un sol de por lo menos un precursor de un aglomerante mineral. Dicho precursor se selecciona preferentemente del grupo que consiste en silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, tetra-alcoxisilanos, preferentemente tetra-etoxisilanos, alcóxidos de titanio, alcóxidos de aluminio, alcóxidos de circonio, o sus mezclas. Los alcóxidos de circonio y los alcóxidos de titanio se usan mezclados con otros precursores en cantidades suficientemente bajas como para no exceder del índice de refracción máximo (1,61) del aglomerante mineral final.

15 La suspensión resultante se aplica a continuación, en la etapa (3), sobre un lado del substrato plano, por métodos conocidos tales como, por ejemplo, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento por centrifugación, o revestimiento por ranura.

20 El disolvente de la fase de sol se evapora a continuación y la capa seca se somete a una etapa de horneado. El secado y horneado en la etapa (4) se lleva a cabo ventajosamente calentando a una temperatura de por lo menos 100°C, preferentemente de 100°C a 300°C, más preferentemente de 110 a 200°C. Cuando las partículas minerales usadas son partículas modificadas orgánicamente que llevan grupos superficiales orgánicos, tales como grupos alquilsililo, el horneado se debe implementar a una temperatura suficientemente alta para efectuar la descomposición térmica de estos grupos superficiales.

25 En la etapa (5) se aplica a continuación una frita de vidrio de alto índice sobre la capa horneada que comprende las partículas minerales por cualquier método adecuado, tal como impresión por estarcido, revestimiento por pulverización, revestimiento con barra, revestimiento con rodillo, revestimiento por ranura y revestimiento por centrifugación, de una suspensión acuosa u orgánica de dicha frita de vidrio. Una descripción de las apropiadas fritas de vidrio y métodos para revestirlas y hornearlas se puede encontrar, por ejemplo, en el documento EP 2 178 343.

La frita de vidrio se debe seleccionar para que tenga un punto de fusión comprendido entre 450°C y 570°C y debe conducir a un esmalte que tiene un índice de refracción de 1,8 a 2,1.

- 30 Las fritas de vidrio preferidas tienen la siguiente composición:

Bi_2O_3 : 55-75% en peso

BaO : 0-20% en peso

ZnO : 0-20% en peso

Al_2O_3 : 1-7% en peso

- 35 SiO_2 : 5-15% en peso

B_2O_3 : 5-20% en peso

Na_2O : 0,1-1% en peso

CeO_2 : 0-0,1% en peso

40 En una realización típica, las partículas de frita de vidrio (70-80% en peso) se mezclan con 20-30% en peso de un vehículo orgánico (etilcelulosa y disolvente orgánico). La pasta de frita resultante se aplica a continuación sobre el substrato de vidrio revestido difusor por impresión por estarcido o revestimiento por ranura. La capa resultante se seca por calentamiento a una temperatura de 120-200°C. El aglomerante orgánico (etilcelulosa) se quema a una temperatura de entre 350-440°C, y la etapa de horneado que da como resultado el esmalte final se lleva a cabo a una temperatura de entre 510°C y 610°C, preferentemente entre 520°C y 600°C.

- 45 Se ha mostrado que los esmaltes resultantes tienen una rugosidad superficial con una desviación media aritmética R_a (ISO 4287) de menos de 3 nm cuando se mide por AFM en un área de 10 μm x 10 μm .

La cantidad de la frita de vidrio de alto índice revestida sobre la monocapa de partículas minerales está comprendida generalmente entre 20 y 200 g/m^2 , preferentemente entre 25 y 150 g/m^2 , más preferentemente entre 30 y 100 g/m^2 , y más preferentemente entre 35 y 70 g/m^2 .

- 5 La frita de vidrio de alto índice usada en la presente invención y el esmalte resultante de la misma preferentemente están sustancialmente desprovistos de partículas sólidas de dispersión, tales como partículas de SiO₂ o TiO₂ cristalino. Tales partículas se usan comúnmente como elementos de dispersión en capas de dispersión de alto índice pero generalmente requieren una capa de planarización adicional, lo que aumenta el grosor total del revestimiento de alto índice.
- El segundo método para preparar un sustrato de OLED según la presente invención se denominará de aquí en adelante el "método de fusión". Difiere del "método de sol-gel" descrito anteriormente sólo por la forma de la unión de las partículas minerales al sustrato de vidrio. Esta unión se consigue no gelificando un sol de precursores, sino mediante la fusión de una frita de vidrio.
- 10 El método de fusión de la presente invención comprende las siguientes etapas sucesivas:
- (1) Proporcionar un sustrato plano transparente hecho de vidrio mineral que tiene un índice de refracción n_1 de entre 1,48 y 1,58;
- (2) Aplicar sobre un lado de dicho sustrato una frita de vidrio de bajo índice que tiene un índice de refracción de entre 1,45 y 1,61 mezclada con partículas minerales que tienen un índice de refracción n_3 y una temperatura de transición vítrea (Tg) o una temperatura de fusión por lo menos 50°C mayor que la Tg de la frita de vidrio;
- 15 (3) Calentar la capa de frita de vidrio resultante a una temperatura que permite la fusión de la frita de vidrio sin fusión de las partículas minerales, lo que da como resultado una capa que comprende una monocapa de partículas minerales unidas al sustrato por medio de un aglomerante mineral que tiene un índice de refracción n_2 ;
- (4) Aplicar sobre la monocapa de partículas minerales una capa de una frita de vidrio de alto índice que tiene un índice de refracción de entre 1,82 y 2,10;
- 20 (5) Secar y fundir dicha frita de vidrio de alto índice para obtener un esmalte de alto índice que tiene un índice de refracción n_4 comprendido entre 1,82 y 2,10 que cubre la monocapa de partículas minerales,
- siendo seleccionadas las partículas minerales de modo que tengan un índice de refracción n_3 comprendido entre $n_2+0,08$ y $n_4-0,08$.
- 25 Por lo que respecta al proceso de sol-gel, los sustratos de vidrio planos proporcionadas en la etapa (1) tienen ventajosamente un grosor de entre 0,1 y 5 mm, preferentemente de entre 0,3 y 1,6 mm.
- En la etapa (2) las partículas de frita de vidrio y las partículas minerales se mezclan y se suspenden en un vehículo orgánico convencional que comprende un disolvente orgánico y un polímero orgánico. La suspensión se aplica a continuación según técnicas conocidas tales como impresión por estarcido o revestimiento por ranura. Las partículas minerales pueden ser amorfas, cristalinas o semi-cristalinas. No se deben fundir o ablandarse sustancialmente durante la etapa (4) de fusión subsecuente de la frita de vidrio. Por eso el punto de fusión de las partículas cristalinas o la Tg de la fracción amorfa de las partículas debe ser significativamente mayor que la Tg de la frita de vidrio, es decir, por lo menos 50°C, más preferentemente por lo menos 100°C más alta que la Tg de la frita de vidrio.
- 30 Las fritas de vidrio de bajo índice que se pueden usar en la presente invención para unir las partículas minerales a los sustratos de vidrio son bien conocidas en la técnica.
- Las fritas de vidrio de bajo índice preferidas tienen la siguiente composición:
- SiO₂: 10-40% en peso
- Al₂O₃: 1-7% en peso
- B₂O₃: 20-50% en peso
- 40 Na₂O + K₂O + Li₂O: 5-30% en peso
- ZnO: 3-35% en peso
- En la etapa (3) del método de fusión, la frita y el sustrato revestido de partículas se somete a horneado a una temperatura suficientemente alta para efectuar la fusión de la frita de vidrio. Para obtener la fusión completa de la frita de vidrio y una viscosidad suficientemente baja, generalmente es necesario calentar el sustrato a una temperatura por lo menos 100°C más alta que la Tg de la frita de vidrio y mantener esta temperatura durante una duración de aproximadamente 2 a 30 minutos.
- 45 En una realización típica, la frita de vidrio y partículas minerales (70-80% en peso) se mezclan con 20-30% en peso de un vehículo orgánico (etilcelulosa y disolvente orgánico). La pasta resultante se aplica a continuación sobre el sustrato de vidrio, por ejemplo, por impresión por estarcido o revestimiento por ranura. La capa resultante se seca calentando a una temperatura de 120-200°C. El aglomerante orgánico (etilcelulosa) se quema a una temperatura de
- 50

entre 350-440°C, y la etapa de horneado que da como resultado el esmalte final se lleva a cabo a una temperatura de entre 510°C y 610°C, preferentemente entre 520°C y 600°C.

Las etapas (4) y (5) del "método de fusión" son idénticas a las etapas (5) y (6) del "método de sol-gel" descrito anteriormente.

- 5 Los substratos difusores planarizados con esmalte de alto índice son particularmente útiles como substratos para OLEDs de emisión inferior. Una capa conductora transparente tiene que ser aplicada en la parte superior del esmalte de alto índice antes de la aplicación de la pila de capas emisoras de luz orgánicas.

10 En una realización preferida, el método de la presente invención por lo tanto comprende adicionalmente una etapa adicional de revestimiento de esmalte de alto índice con una capa conductora transparente, preferentemente un óxido conductor transparente tal como ITO. La formación de tal TCL se puede llevar a cabo según métodos convencionales, tales como pulverización catódica por magnetrón.

15 La Figura 3 es una vista en sección esquemática de un substrato de OLED según la presente invención. Las partículas 3 de alúmina esferoidales que tienen un índice de refracción n_3 de 1,76 están unidas por medio de un aglomerante 2 de bajo índice que tienen un índice de refracción n_2 de 1,54, sobre un substrato 1 de vidrio que tiene un índice de refracción n_1 de idéntico a n_2 . Las partículas 3 no están incrustadas en el aglomerante 2 y sus partes superiores que sobresalen del mismo están en contacto con la capa 4 de planarización de alto índice que tiene un índice de refracción n_4 de 1,90. Cuando las partículas no son directamente adyacentes entre sí definen un espacio en el que la capa 4 de alto índice está directamente en contacto con el aglomerante 2 de bajo índice. La monocapa de partículas define dos interfaces difusoras: la primera interfase DI_1 difusora en la que las partículas 3 están en contacto con la capa 4 de planarización de alto índice y la segunda interfase DI_2 difusora en la que las partículas están en contacto con el aglomerante de bajo índice. Una capa 5 conductora transparente se reviste sobre la capa 4 de planarización de alto índice.

Ejemplo 1

25 Una frita de bajo índice (15 partes en peso) se mezcla con partículas de Al_2O_3 (20 partes en peso) que tienen un diámetro equivalente medio de 6 μm . El polvo resultante se dispersa en 70 partes en peso de un medio orgánico usando un procedimiento de molienda de 3 rodillos.

La frita de bajo índice usada tiene la siguiente composición: 28,4% en peso de SiO_2 ; 3,6% en peso de Al_2O_3 ; 39,5% en peso de B_2O_3 ; 15,9% en peso de óxidos alcalinos (Na_2O , Li_2O , K_2O); 12,6% en peso de ZnO . Tiene un índice de refracción de 1,54 y una Tg de 484°C.

30 La suspensión resultante se reviste por impresión por estarcido sobre un substrato de vidrio de sosa-cal (0,7 mm) con un peso total en seco de 13 g/m^2 y a continuación se somete a secado a 150°C. El revestimiento seco se hornea a 600°C durante 20 minutos en un horno de IR.

El substrato resultante con la capa de partículas horneada se reviste a continuación por impresión por estarcido con una suspensión de una frita de alto índice ($n = 1,90$).

35 El revestimiento se seca a continuación a 150°C y se hornea durante 10 minutos a 545°C en un horno de IR.

Ejemplo 2

40 Se dispersan 20 g de polvo de alúmina que tiene un diámetro medio de 6 μm en 150 g de 2-metoxipropanol y se dispersan por ultrasonidos. A esta dispersión se le añaden 30 g de Xenios® Surface Perfection (Evonik GmbH). La dispersión resultante se aplica a continuación por revestimiento por inmersión sobre un substrato de vidrio limpio y se seca durante alrededor de un minuto a 120°C. A continuación se calienta el substrato revestido se seca a una velocidad de 5°C/minuto hasta una temperatura de 500°C y se hornea durante 5 minutos a esta temperatura.

La capa resultante se reviste a continuación por impresión por estarcido con una suspensión de frita de alto índice ($n = 1,90$). El revestimiento se seca a 150°C y se somete a horneado durante 10 minutos a 545°C en un horno de IR.

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato de OLED difusor transparente que comprende los siguientes elementos o capas sucesivas:
 - (a) un sustrato plano transparente hecho de vidrio mineral que tiene un índice de refracción n_1 de entre 1,48 y 1,58,
 - (b) una monocapa de partículas minerales unidas a un lado del sustrato por medio de un aglomerante mineral de bajo índice que tiene un índice de refracción n_2 de entre 1,45 y 1,61, y
 - (c) una capa de alto índice hecha de un esmalte que tiene un índice de refracción n_4 comprendido entre 1,82 y 2,10 que cubre la monocapa de partículas minerales,
 caracterizado por
 - las partículas minerales que tiene un índice de refracción n_3 comprendido entre $n_2+0,08$ y $n_4-0,08$ y que sobresalen del aglomerante mineral de bajo índice para que estén directamente en contacto con la capa de alto índice, formando por ello una primera interfase difusora (DI_1) entre las partículas minerales y el aglomerante de bajo índice, y una segunda interfase difusora (DI_2) entre las partículas minerales y la capa de alto índice.
2. El sustrato según la reivindicación 1, en el que las partículas minerales tienen un diámetro esférico equivalente promedio de entre 0,3 μm y 10 μm , preferentemente de entre 0,5 μm y 8 μm , más preferentemente de entre 0,8 μm y 7 μm .
3. El sustrato según la reivindicación 1 o 2, en el que n_1 está comprendido entre 1,50 y 1,56 y n_2 está comprendido entre 1,47 y 1,59.
4. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas minerales están esencialmente libres de partículas que tienen un diámetro esférico equivalente superior a 15 μm .
5. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el índice de refracción de la capa de alto índice está comprendido entre 1,85 y 2,05, preferentemente entre 1,90 y 2,00.
6. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grosor de la capa de alto índice está comprendido entre 3 μm y 20 μm , preferentemente entre 4 μm y 15 μm y más preferentemente entre 5 μm y 12 μm .
7. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas minerales son partículas de alúmina.
8. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el perfil de rugosidad de la primera y segunda interfase difusora tiene una desviación media aritmética R_a comprendida entre 0,1 y 5 μm , preferentemente de entre 0,2 y 4 μm , más preferentemente de entre 0,3 y 3 μm .
9. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación en volumen de las partículas minerales al aglomerante mineral de bajo índice está comprendida entre 0,4 y 5, preferentemente entre 0,6 y 4 y más preferentemente entre 0,9 y 3.
10. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente una capa conductora eléctrica transparente sobre la capa de esmalte de alto índice.
11. Un método para preparar un sustrato de OLED difusor transparente difusor según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - (1) Proporcionar un sustrato plano transparente hecho de vidrio mineral que tiene un índice de refracción n_1 de entre 1,48 y 1,58;
 - (2) Dispersar partículas minerales que tienen un índice de refracción n_3 en un sol de por lo menos un precursor de un aglomerante mineral que tiene un índice de refracción n_2 de entre 1,45 y 1,61;
 - (3) Aplicar la dispersión resultante en un lado del sustrato en una cantidad para formar una monocapa de partículas minerales,
 - (4) Secar y hornear la capa resultante por calentamiento, lo que da como resultado una capa que comprende una monocapa de partículas minerales unidas al sustrato por medio de un aglomerante mineral que tiene un índice de refracción n_2 ,
 - (5) Aplicar sobre la monocapa de partículas minerales una capa de frita de vidrio de alto índice que tiene un índice de refracción n_4 de entre 1,82 y 2,10,
 - (6) Secar y fundir dicha frita de vidrio para obtener una capa de esmalte de alto índice que tiene un índice de

refracción n_4 comprendido entre 1,82 y 2,10 que cubre la monocapa de partículas minerales;

siendo seleccionadas las partículas minerales de modo que tengan un índice de refracción n_3 comprendido entre $n_2+0,08$ y $n_4-0,08$.

5 12. El método según la reivindicación 11, en el que el por lo menos un precursor de un aglomerante mineral se selecciona del grupo que consiste en silicato de sodio, potasio o litio, tetra-alcoxisilanos, alcóxidos de titanio, alcóxidos de aluminio, alcóxidos de circonio.

13. El método según la reivindicación 12, en el que el secado y horneado en la etapa (4) se lleva a cabo por calentamiento a una temperatura de por lo menos 100°C, preferentemente de 100°C a 300°C, más preferentemente de 110 a 200°C.

10 14. Un método para preparar un sustrato de OLED difusor transparente según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende las siguientes etapas:

(1) Proporcionar un sustrato plano transparente hecho de vidrio mineral que tiene un índice de refracción n_1 de entre 1,48 y 1,58;

15 (2) Aplicar sobre un lado de dicho sustrato una fritada de vidrio de bajo índice que tiene un índice de refracción de entre 1,45 y 1,61 mezclada con partículas minerales que tienen un índice de refracción n_3 y una temperatura de transición vítrea (T_g) o una temperatura de fusión por lo menos 50°C mayor que la T_g de la fritada de vidrio;

(3) Calentar la capa de fritada de vidrio resultante a una temperatura que permite la fusión de la fritada de vidrio sin fusión de las partículas minerales, lo que da como resultado una capa que comprende una monocapa de partículas minerales unidas al sustrato por medio de un aglomerante mineral que tiene un índice de refracción n_2 ;

20 (4) Aplicar sobre la monocapa de partículas minerales una capa de una fritada de vidrio de alto índice que tiene un índice de refracción entre 1,82 y 2,10;

(5) Secar y fundir dicha fritada de vidrio de alto índice para obtener un esmalte de alto índice que tiene un índice de refracción n_4 comprendido entre 1,82 y 2,10 que cubre la monocapa de partículas minerales,

25 siendo seleccionadas las partículas minerales de modo que tengan un índice de refracción n_3 comprendido entre $n_2+0,08$ y $n_4-0,08$.

15. El método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la relación en peso de las partículas minerales a la fritada de vidrio o a la materia seca del sol está comprendida entre 0,5 y 8, preferentemente entre 1 y 5.

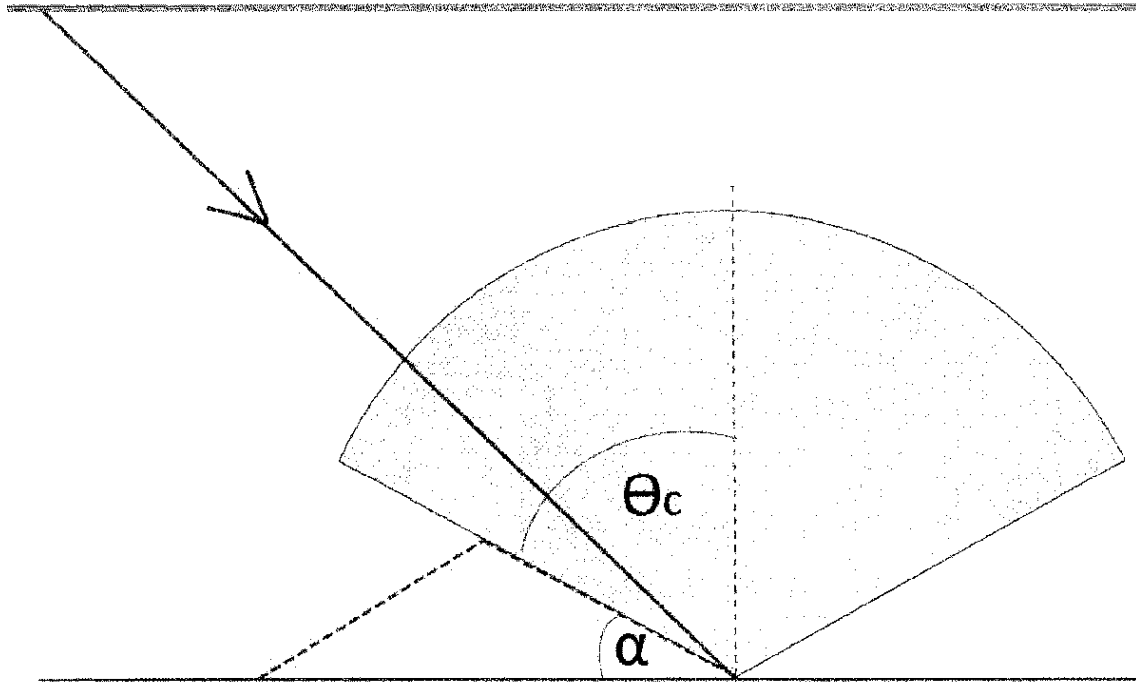


Fig. 1

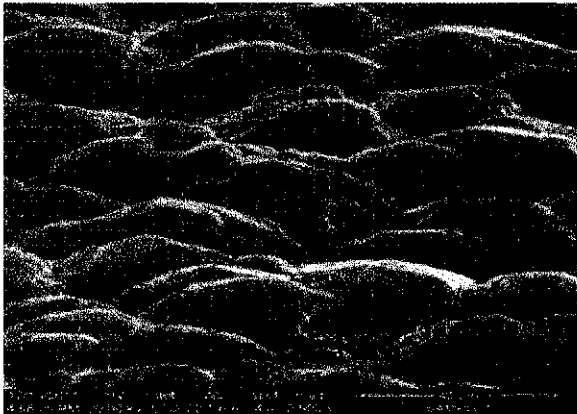
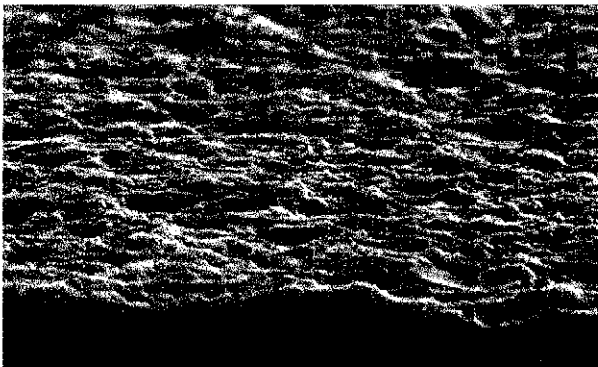
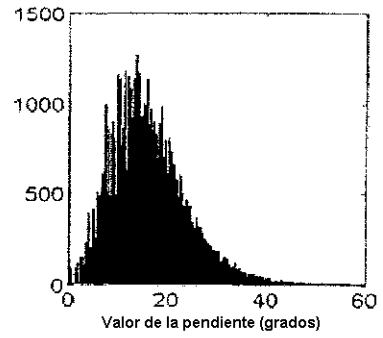
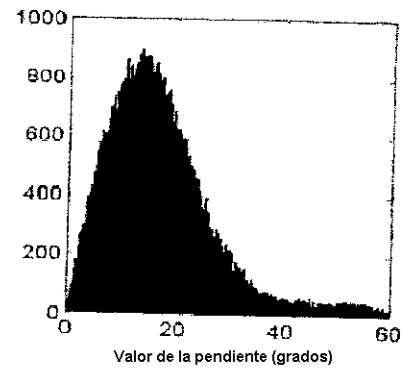


Fig. 2A



SEM MAG: 2.00 kx DET: SE Detector
HV: 25.0 kV FECHA: 10/31/12 20 um
VAC: HiVac Dispositivo: TS5136MM

Fig. 2B



SEM MAG: 2.00 kx DET: SE Detector 20 um Vega Escari
HV: 25.0 kV FECHA: 10/31/12 HANGLAS R&D
VAC: HiVac Dispositivo: TS5136MM

Fig. 2C

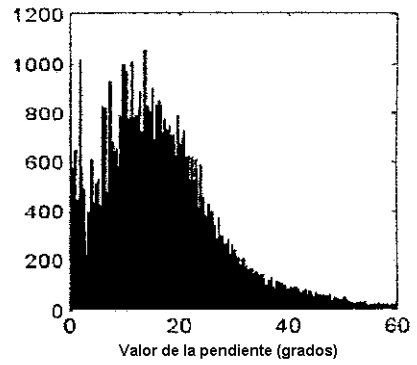


Fig.3

