

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 733**

51 Int. Cl.:

**C03C 8/04** (2006.01)  
**C03C 17/00** (2006.01)  
**C03C 17/04** (2006.01)  
**C03C 17/34** (2006.01)  
**H01L 51/52** (2006.01)  
**H05B 33/02** (2006.01)  
**H05B 33/10** (2006.01)  
**H05B 33/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2014** E 14177291 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** EP 2975008

54 Título: **Sustrato OLED difusor transparente y método para producir dicho sustrato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, YOUNG SEONG;**  
**HAN, JIN WOO y**  
**SHIN, EUI JIN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 625 733 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**

Sustrato OLED difusor transparente y método para producir dicho sustrato

La presente invención se refiere a un nuevo método para producir sustratos de vidrio, dispersantes de luz, translúcidos, para diodos orgánicos emisores de luz (OLED) y a sustratos obtenibles mediante dicho método.

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

10 Es comúnmente conocido que la extracción de luz a partir de los OLED convencionales es bastante escasa, siendo la mayor parte de la luz atrapada por la reflexión interna total en las capas orgánicas de alto índice y en las capas conductoras transparentes (TCL). La reflexión interna total tiene lugar no sólo en el límite entre las TCL de alto índice y el sustrato subyacente (índice de refracción de aproximadamente 1,5), sino también en el límite entre el vidrio y el aire.

15 Según las estimaciones, en los OLED convencionales que no comprenden ninguna capa de extracción adicional, aproximadamente 60% de la luz emitida a partir de las capas orgánicas queda atrapada en el límite TCL/vidrio, una fracción adicional de 20% queda atrapada en la superficie de vidrio/aire y sólo aproximadamente 20% sale del OLED al aire.

20 Se sabe cómo reducir este atrapamiento de luz por medio de una capa de dispersión de luz entre las TCL y el sustrato de vidrio. Dichas capas de dispersión de luz tienen una matriz transparente con un índice de refracción alto próximo al índice de refracción de TCL y contienen una pluralidad de elementos de dispersión de luz que tienen un índice de refracción diferente del de la matriz. Tales matrices de alto índice se obtienen comúnmente por fusión de una frita de vidrio de alto índice, obteniéndose de este modo capas delgadas de esmalte de alto índice sobre sustratos de vidrio de bajo índice. Los elementos de dispersión de luz pueden ser partículas sólidas añadidas a la  
25 frita de vidrio antes de la etapa de fusión, cristales formados durante la etapa de fusión o burbujas de aire formadas durante la etapa de fusión.

También se sabe cómo aumentar el desacoplamiento de la luz texturizando la interfase, es decir, creando un relieve en la interfase entre el vidrio y las capas de alto índice del OLED, por ejemplo mediante grabado al ácido o esmerilado del sustrato transparente de bajo índice antes de aplicar y fusionar una frita de vidrio de alto índice.

30 Ambos medios de extracción son comúnmente llamados "capas de extracción interna" ("IEL, por sus siglas en inglés") porque están situados entre el sustrato OLED y las TCL.

Las capas de extracción externa ("EEL, por sus siglas en inglés"), también comúnmente conocidas en la técnica, trabajan de manera similar, pero están situadas en la frontera entre el vidrio y el aire.

35 La presente invención se encuentra en el campo de las capas de extracción interna (IEL) que tienen una matriz de vidrio transparente de alto índice que contiene burbujas de aire como elementos difusores de bajo índice. Tales IEL con burbujas de aire de difusión de luz son ventajosas sobre IEL similares con partículas sólidas porque no hay riesgo de que partículas de gran tamaño sobresalgan de la matriz y generen cortocircuito y/o corrientes de fuga entre electrodos en el producto OLED final.

40 No obstante, a pesar de la ausencia de partículas sólidas, no es fácil obtener esmaltes difusores con una calidad de superficie perfecta simplemente fusionando fritas de vidrio de alto índice sobre sustratos de vidrio de bajo índice. De hecho, las burbujas de aire formadas y atrapadas en la matriz de fusión durante la etapa de fusión se elevan hacia la superficie donde estallan y se nivelan. Sin embargo, las burbujas de aire abiertas o parcialmente abiertas solidificadas en la superficie de IEL antes de nivelarse completamente crean irregularidades superficiales similares a cráteres que pueden tener bordes más punzantes y conducir a corrientes de fuga entre electrodos y agujeros en el  
45 OLED final.

El documento EP 2 178 343 B1 describe un sustrato de vidrio translúcido para OLED con una capa de extracción interna (capa de dispersión) que comprende una matriz de vidrio de alto índice y elementos de dispersión de burbujas de aire. De acuerdo con este documento, la superficie de la capa de dispersión está libre de defectos de superficie debidos a cráteres de burbujas de aire abiertas (véanse los párrafos [0026] a [0028] y la Fig. 55). Sin embargo, un análisis exhaustivo de este documento y en particular del párrafo [0202] muestra que este resultado es simplemente un artefacto debido a un método inadecuado de recuento de los elementos de dispersión en las capas superficiales inferiores.

55 El solicitante ha presentado recientemente una solicitud de patente surcoreana NÚM. 10-2013-0084314 (17 de julio de 2013) (Publicada como KR 10-2015-0009858 el 27.01.2015), no en la fecha de presentación de la presente solicitud, que describe un sustrato estratificado para un dispositivo emisor de luz con un sistema de huecos

altamente interconectados situados en la interfase entre el sustrato de vidrio de bajo índice y el esmalte de alto índice. Dicha capa de dispersión tiene una calidad superficial muy alta con una densidad de burbujas abiertas de menos de  $0,1/\text{cm}^2$ , pero adolece del inconveniente de que el agua u otros fluidos que entran en contacto con los bordes del sustrato estratificado pueden percolarse a través de los huecos interconectados sobre grandes áreas del estratificado y, a través de orificios, en la pila de capas orgánicas con colorantes fluorescentes o fosforescentes, dando como resultando la destrucción de dichas capas.

Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar un sustrato estratificado para OLED similar al descrito en la solicitud de Corea del Sur NÚM. 10-2013-0084314 presentada el 17 de julio de 2013 (Publicada como KR 10-2015-0009858 el 27.01.2015) a nombre de Saint-Gobain Glass France, donde el sistema de huecos interconectados en la capa de sustrato de esmalte/vidrio de alto índice es reemplazado por una pluralidad de burbujas de aire individuales no conectadas entre sí y que se pegan a dicha interfase, esencialmente sin emerger a la superficie de la fritada de vidrio de alto índice de fusión.

El solicitante encontró sorprendentemente que un gran número de burbujas de aire individuales se formaron en la capa inferior de una fritada de alto índice de fusión, pegándose al sustrato de vidrio subyacente esencialmente sin emerger a la superficie, cuando la fritada de vidrio se aplicó y no se fundió directamente en contacto con el sustrato de vidrio sino sobre una fina capa de óxido metálico aplicada como recubrimiento sobre dicha superficie de vidrio de antemano.

El objeto de la presente solicitud es un método para preparar un sustrato estratificado para una emisión de luz según se define en la reivindicación 1.

Otro objeto de la presente solicitud es un sustrato estratificado obtenible por el método anterior según se define en la reivindicación 7.

El sustrato de vidrio proporcionado en la etapa (a) es un sustrato plano translúcido o transparente de vidrio mineral, por ejemplo vidrio de sosa y cal, que tiene generalmente un espesor entre 0,1 y 5 mm, preferiblemente entre 0,3 y 1,6 mm. Su transmisión de luz (norma ISO9050, iluminante D65 (TLD) como se define por la norma ISO/IEC 10526 al considerar el observador colorimétrico patrón CIE 1931 según define ISO/IEC 10527) es preferiblemente tan alta como sea posible y típicamente superior a 80%, preferiblemente superior a 85% o incluso superior a 90%.

En la etapa (b) del método de la presente invención, se recubre una capa delgada de un óxido metálico mediante cualquier método adecuado sobre un lado del sustrato de vidrio plano, preferiblemente mediante pulverización por magnetrón reactiva o no reactiva, depósito de capa atómica (ALD) o recubrimiento húmedo sol-gel. Dicha capa de óxido metálico puede cubrir toda la superficie de un lado del sustrato de vidrio. En una realización alternativa, sólo parte de la superficie del sustrato está recubierta con la capa de óxido metálico. Podría ser particularmente interesante recubrir el sustrato con una capa de óxido metálico estampada para preparar un sustrato estratificado final con un patrón de extracción no uniforme.

Sin pretender estar limitado por ninguna teoría, el solicitante piensa que los huecos esféricos de dispersión de luz se generan durante la etapa de cocción (d) por reacción entre el óxido metálico y un componente de la fritada de vidrio de alto índice superpuesta. La naturaleza específica de dicha reacción aún no se ha elucidado completamente. Se piensa que el gas  $\text{O}_2$  podría evolucionar como un producto de reacción. La mayoría de los huecos esféricos no son sólo burbujas de aire atrapadas en la fritada de vidrio durante las etapas de fusión-solidificación, tal como se describe en el documento EP 2 178 343 B1, sino burbujas de gas generadas durante la etapa de cocción.

De hecho, el solicitante observó que la densidad de huecos esféricos es mucho mayor en áreas en las que la capa de fritada de vidrio se aplica como recubrimiento sobre la capa de óxido metálico que en las áreas donde se aplica como recubrimiento directamente sobre el sustrato de vidrio desnudo.

No existe un límite específico para el espesor de la capa de óxido metálico siempre que proporcione suficientes componentes reactivos para generar una cantidad significativa de huecos esféricos en la mitad inferior de la capa de esmalte resultante. Una capa de óxido metálico de unos pocos nanómetros sólo ha resultado ser capaz de desencadenar la formación de huecos esféricos deseables.

La capa de óxido metálico tiene preferiblemente un espesor comprendido entre 5 y 80 nm, más preferiblemente entre 10 y 40 nm, e incluso más preferiblemente entre 15 y 30 nm.

En el momento en que se presentó la presente solicitud, el solicitante había demostrado experimentalmente que al menos tres óxidos metálicos, es decir,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , condujeron a la formación de huecos esféricos cerca de la interfase de fritada de vidrio. El experto en la técnica, sin apartarse de la presente invención, puede sustituir fácilmente estos óxidos metálicos por diferentes óxidos metálicos tales como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2$ , o mezclas de los mismos para completar el trabajo experimental del solicitante y encontrar óxidos metálicos adicionales adecuados para su uso en el método de la presente invención.

El óxido metálico se selecciona consecuentemente del grupo que consiste en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , y mezclas de los mismos.

El lado del sustrato de vidrio que lleva la capa de óxido metálico delgada estampada o sin estampar se recubre con una frita de vidrio de alto índice.

El índice de refracción de dicha frita de vidrio está comprendido preferiblemente entre 1,70 y 2,20, más preferiblemente entre 1,80 y 2,10.

- 5 La frita de vidrio de alto índice ventajosamente comprende al menos 50% en peso y más preferiblemente al menos 60% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

La frita de vidrio se debe seleccionar para que tenga un punto de fusión (punto de Littleton) comprendido entre  $450^\circ\text{C}$  y  $570^\circ\text{C}$  y debe conducir a un esmalte que tenga un índice de refracción de 1,8 a 2,1. Las fritas de vidrio preferidas tienen la siguiente composición:

- 10  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 55 - 75% en peso

$\text{BaO}$ : 0 - 20% en peso

$\text{ZnO}$ : 0 - 20% en peso

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 - 7% en peso

$\text{SiO}_2$ : 5 - 15% en peso

- 15  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 5 - 20% en peso

$\text{Na}_2\text{O}$ : 0,1 - 1% en peso

$\text{CeO}_2$ : 0 - 0,1% en peso

- 20 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 sustrato de vidrio recubierto con óxido metálico mediante impresión por serigrafía o revestimiento con matriz de ranura. La capa resultante se seca por calentamiento a una temperatura de  $120 - 200^\circ\text{C}$ . El aglutinante orgánico (etilcelulosa) se quema a una temperatura entre  $350 - 440^\circ\text{C}$ , y la etapa de cocción, es decir, la fusión de la frita de vidrio de alto índice, que da como resultado el esmalte final, se lleva a cabo a una temperatura preferiblemente entre  $540^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ .

- 25 Se ha demostrado que los esmaltes resultantes tienen una rugosidad superficial con una desviación de la media aritmética  $R_a$  (ISO 4287) de menos de 3 nm cuando se mide por AFM en un área de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ .

La cantidad de frita de vidrio de alto índice aplicada como recubrimiento sobre la capa de óxido metálico está comprendida generalmente entre 20 y  $200 \text{ g/m}^2$ , preferiblemente entre 25 y  $150 \text{ g/m}^2$ , más preferiblemente entre 30 y  $100 \text{ g/m}^2$ , y lo más preferiblemente entre 35 y  $70 \text{ g/m}^2$ .

- 30 En la etapa de cocción (d), la frita de vidrio se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de Littleton de la frita de vidrio, dando como resultado la fusión de la frita de vidrio, la reacción de componentes de la frita de vidrio con componentes del óxido metálico subyacente y la formación de huecos esféricos en esta zona de reacción. En el revestimiento de esmalte solidificado final, es generalmente imposible diferenciar claramente la capa de óxido de metal original de la capa de frita de vidrio. Lo más probable es que la capa de óxido metálico sea digerida por la frita de vidrio creando localmente una frita de vidrio con una composición ligeramente diferente. Por lo tanto, es imposible especificar el espesor de cada una de estas dos capas. El espesor total de la capa de esmalte solidificada, en lo sucesivo denominada "capa de esmalte de alto índice" que comprende una pluralidad de huecos esféricos (elementos de dispersión) incluidos en la misma está comprendida preferiblemente entre  $3 \mu\text{m}$  y  $25 \mu\text{m}$ , más preferiblemente entre  $4 \mu\text{m}$  y  $20 \mu\text{m}$  y lo más preferiblemente entre  $5 \mu\text{m}$  y  $15 \mu\text{m}$ .

- 40 Uno de los aspectos más sorprendentes de la presente invención es la observación de que las burbujas gaseosas formadas durante la etapa de cocción en el fondo de la capa de frita de vidrio (zona de reacción con el óxido metálico) no emergen en la fase de vidrio fundido hacia su superficie sino que parecen retenerse en una ubicación bastante próxima a la interfase entre el esmalte resultante y el sustrato de vidrio subyacente. Esta retención de los elementos de dispersión da como resultado una excelente calidad superficial del esmalte de alto índice solidificado, sin rebajes de tipo cráter debido a burbujas abiertas solidificadas.

Para mantener eficientemente los huecos esféricos cerca del fondo de la capa de esmalte de alto índice e impedir que emerjan, la temperatura de cocción de la etapa (d) no debe ser excesivamente alta y la duración de la etapa de cocción no debe ser excesivamente larga.

- 50 La duración de la etapa de cocción (d) está comprendida preferiblemente entre 3 y 30 minutos, más preferiblemente entre 5 y 20 minutos.

Huelga decir que la fritada de vidrio de alto índice usada en la presente invención y el esmalte resultante de ella preferiblemente deberán estar sustancialmente desprovistos de partículas de dispersión sólidas tales como partículas de SiO<sub>2</sub> o de TiO<sub>2</sub> cristalinas. Tales partículas se usan comúnmente como elementos de dispersión en capas de extracción interna pero requieren una capa de planarización adicional, incrementando de ese modo, de manera no deseable el espesor total de la capa de extracción.

Como ya se ha explicado anteriormente, los huecos esféricos formados durante la etapa de cocción no están distribuidos aleatoriamente en todo el espesor de la capa de esmalte de alto índice, sino que están situados predominantemente en la mitad "inferior", es decir, cerca de la interfase de dicha capa de esmalte con el sustrato de vidrio subyacente. Para estar completamente incluidos en la capa de esmalte, los huecos esféricos, por supuesto, deben ser significativamente más pequeños que el espesor de la capa de esmalte. Al menos 95%, preferiblemente al menos 99%, y más preferiblemente esencialmente todos los huecos de aire esféricos tienen un diámetro menor que el espesor medio de la capa de esmalte y están situados en la mitad inferior de la capa de esmalte de alto índice cerca de la interfase con el sustrato de vidrio subyacente. La expresión "situada en la mitad inferior de la capa de esmalte de alto índice" significa que al menos 80% del volumen del vacío está situado por debajo del plano medio de la capa de esmalte.

Los huecos esféricos tienen preferiblemente un diámetro esférico promedio equivalente entre 0,2 μm y 8 μm, más preferiblemente entre 0,4 μm y 4 μm, y lo más preferiblemente entre 0,5 μm y 3 μm.

Los huecos esféricos se distribuyen aleatoriamente sobre toda el área correspondiente a la superficie del sustrato de vidrio previamente recubierto con la capa de óxido metálico. Para dispersar eficazmente la luz emitida a partir de la pila de capas orgánicas que contienen colorantes fluorescentes o fosforescentes, la densidad de los huecos esféricos está preferiblemente comprendida entre 10<sup>4</sup> y 25x10<sup>6</sup> por mm<sup>2</sup>, más preferiblemente entre 10<sup>5</sup> y 5x10<sup>6</sup> por mm<sup>2</sup>.

Cuando se observan desde una dirección perpendicular al plano general del sustrato (vista de proyección), los huecos esféricos ocupan preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 25% de la superficie, y como máximo 80%, más preferiblemente como máximo 70% de la superficie del sustrato previamente cubierta por el óxido metálico.

Como se puede observar en la Figura 2, que muestra una sección de un sustrato estratificado de acuerdo con la presente invención, casi todos los huecos esféricos están en contacto con el sustrato de vidrio subyacente, formando así una monocapa de huecos individuales en contacto con dicho sustrato de vidrio. Dichos huecos pueden estar muy próximos entre sí o incluso en contacto entre sí, pero no están conectados entre sí. Por lo tanto, se impide eficazmente la percolación de fluidos, tales como agua u otros disolventes en forma líquida o gaseosa, que entren desde la periferia del sustrato estratificado de la invención. Los OLED fabricados a partir del sustrato estratificado de la presente invención son por lo tanto mucho menos sensibles al agua o al disolvente que los fabricados a partir de los sustratos estratificados descritos en la solicitud de patente surcoreana NÚM. 10-2013-008431 4 (publicado como KR 10-2015-0009858 el 27.01.2015).

El sustrato estratificado de la presente invención está destinado a utilizarse como un sustrato translúcido para la producción de OLED emisores de fondo. Un OLED emisor de fondo comprende un sustrato translúcido que lleva un electrodo translúcido, generalmente el ánodo, y un electrodo reflectante de luz, generalmente el cátodo. La luz emitida a partir de la pila de capas orgánicas emisoras de luz o bien es emitida directamente a través del ánodo translúcido y el sustrato, o es reflejada primero por el cátodo hacia y a través del ánodo translúcido y el sustrato.

Antes de montar la pila de capas orgánicas emisoras de luz, se debe aplicar como recubrimiento, por lo tanto, una capa conductora transparente (capa de electrodo) sobre la parte superior de la capa de extracción interna. En una realización preferida, el sustrato estratificado de la presente invención comprende adicionalmente, por consiguiente, una capa electroconductora transparente sobre la capa de esmalte de alto índice, estando preferiblemente dicha capa electroconductora directamente en contacto con la capa de esmalte o siendo aplicada como recubrimiento sobre una capa intermedia, por ejemplo una capa barrera o capa de protección.

En una realización preferida, el método de la presente invención comprende además una etapa adicional de recubrimiento de una capa electroconductora transparente (TCL) sobre la capa de esmalte de alto índice. Preferiblemente, esta capa es un óxido conductor transparente tal como ITO (óxido de indio y estaño). La formación de tal TCL puede llevarse a cabo de acuerdo con métodos convencionales conocidos por el experto en la técnica, tales como la pulverización por magnetron.

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra el procedimiento de preparación del sustrato estratificado de la presente invención.

La Figura 2 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) que muestra una vista en sección transversal de un sustrato estratificado de acuerdo con la invención.

En la Figura 1, se proporciona en primer lugar un sustrato de vidrio transparente plano 1 en la etapa (a). En la etapa (b) se aplica después una capa de óxido metálico 2 sobre un lado de este sustrato por pulverización por magnetron.

En la siguiente etapa (etapa (c)) se aplica una capa 3 de una fritada de vidrio de alto índice, por ejemplo mediante impresión por serigrafía de una pasta que incluye la fritada de vidrio y un medio orgánico (polímero y disolvente orgánico).

5 El sustrato resultante que lleva la capa de óxido metálico 2 y la capa de pasta de vidrio 3 se somete después en la etapa (d) a un calentamiento escalonado para evaporar primero el disolvente orgánico, a continuación quemar el polímero orgánico y eventualmente fundir el polvo de fritada de vidrio para obtener una capa de esmalte de alto índice 4. Durante esta etapa de calentamiento final, se forman huecos esféricos 5 en el fondo de la capa de fritada de vidrio a partir de la reacción entre el óxido metálico y la fritada de vidrio. Los huecos esféricos se adhieren a la interfase del esmalte de alto índice 4 y no emergen a la superficie de la capa de esmalte. Después se aplica como recubrimiento 10 una capa electroconductora transparente 6 en la etapa (e) sobre la superficie lisa del esmalte 4 de alto índice.

En la fotografía SEM de la Figura 2, el sustrato de vidrio gris oscuro está cubierto por una capa gris más claro de esmalte de alto índice. Una monocapa de huecos esféricos está completamente incluida en la misma y situada en contacto con la interfase entre el sustrato de vidrio y el esmalte superpuesto. El sustrato estratificado mostrado no comprende todavía una capa electroconductora transparente. Se puede observar que la superficie de la capa de esmalte de alto índice es perfectamente lisa y libre de irregularidades superficiales similares a cráteres.

**Ejemplo**

Se recubrió por centrifugación una lámina de vidrio de sosa-cal de 0,7 mm con una solución de precursor de TiO<sub>2</sub>. La lámina de vidrio recubierta se sometió luego durante 10 minutos a una temperatura de 150°C para la evaporación del disolvente y después durante aproximadamente 1 hora a una temperatura de 400°C para efectuar la densificación de la capa de TiO<sub>2</sub>.

La lámina de vidrio recubierta con TiO<sub>2</sub> resultante se imprimió por serigrafía con una pasta que comprendía 75% en peso de una fritada de vidrio de alto índice (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub>) y 25% en peso de un medio orgánico (etilcelulosa y disolvente orgánico) y se sometió a una etapa de secado (10 minutos a 150°C).

25 El sustrato se calentó después durante aproximadamente 10 minutos a 570°C, dando como resultado una capa de esmalte de alto índice (12 μm) que contenía una pluralidad de huecos esféricos.

El tamaño medio de los huecos esféricos y la tasa de cobertura (área de la superficie recubierta con TiO<sub>2</sub> ocupada por los huecos esféricos) se midieron mediante análisis de imagen en tres muestras diferentes con aumento del espesor de la capa de TiO<sub>2</sub>.

30 La siguiente tabla muestra el tamaño medio de los huecos esféricos, la tasa de cobertura y el índice de turbidez del sustrato resultante para cantidades crecientes de TiO<sub>2</sub> en comparación con un control negativo realizado por recubrimiento de la fritada de vidrio de alto índice directamente sobre el vidrio de sosa-cal.

	Control negativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Espesor de la capa de TiO <sub>2</sub> después de la densificación	0	26 nm	32 nm	39 nm
Tamaño medio de los huecos esféricos	-	1,1 μm	1,4 μm	3,6 μm
Tasa de cobertura	-	49,9 %	65 %	73,1 %
Índice de turbidez de IEL	12,9 %	56,0 %	74,1 %	75,2

La capa de esmalte de alto índice del control negativo estaba libre de huecos esféricos situados en la parte inferior de la capa de esmalte.

35 El aumento de la cantidad de óxido metálico dio como resultado un aumento del tamaño medio de los huecos esféricos formados en la interfase vidrio/esmalte, del área ocupada por los huecos y del índice de turbidez de la capa IEL resultante.

Estos datos experimentales muestran claramente que los huecos esféricos en el fondo de la capa de esmalte son resultado de la interacción de la capa de óxido metálico con la fritada de vidrio de alto índice superpuesta.

40 La figura 3 muestra una vista en proyección (izquierda) y una vista en sección transversal (derecha) para cada uno de los ejemplos 1, 2 y 3 anteriores de acuerdo con la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un sustrato estratificado para un dispositivo emisor de luz, que comprende al menos las siguientes etapas:
- (a) proporcionar un sustrato de vidrio (1) que tiene un índice de refracción, a 550 nm, entre 1,45 y 1,65,
- 5 (b) aplicar como recubrimiento una capa de óxido metálico (2) sobre un lado del sustrato de vidrio, seleccionándose el óxido metálico del grupo que consiste en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2$  y mezclas de los mismos,
- (c) aplicar como recubrimiento una fritada de vidrio (3) que tiene un índice de refracción, a 550 nm, de al menos 1,7 sobre dicha capa de óxido metálico (2), comprendiendo dicha fritada de vidrio al menos 30% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,
- 10 (d) calentar el sustrato de vidrio recubierto resultante a una temperatura por encima de la temperatura de Littleton de la fritada de vidrio y comprendida entre 530°C y 620°C, haciendo de este modo reaccionar el óxido metálico con la fritada de vidrio de fusión y formar una capa de esmalte de alto índice (4) con una pluralidad de huecos esféricos (5) incrustados en la sección inferior de la capa de esmalte cerca de la interfase con el sustrato de vidrio.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de óxido metálico tiene un espesor comprendido entre 5 y 80 nm, preferiblemente entre 10 y 40 nm, más preferiblemente entre 15 y 30 nm.
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el índice de refracción de la fritada de vidrio está comprendido entre 1,70 y 2,20, preferiblemente entre 1,80 y 2,10.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fritada de vidrio comprende al menos 50% en peso y más preferiblemente al menos 60% en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .
- 20 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fusión de la fritada de vidrio de alto índice se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 540°C y 600°C.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente (e) aplicar como recubrimiento una capa electroconductora transparente (TCL) sobre la capa de esmalte de alto índice (4).
- 25 7. Un sustrato estratificado obtenible por el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende
- (i) un sustrato de vidrio (1) que tiene un índice de refracción entre 1,45 y 1,65,
- (ii) una capa de esmalte de vidrio de alto índice (4) que tiene un índice de refracción, a 550 nm, de al menos 1,7,
- 30 caracterizado por el hecho de que una pluralidad de huecos esféricos (5) están incrustados en la capa de esmalte de alto índice cerca de la interfase de la capa de esmalte con el sustrato de vidrio subyacente, teniendo al menos 95%, preferiblemente al menos 99% y más preferiblemente esencialmente todos los huecos esféricos un diámetro significativamente menor que el semiespesor de la capa de esmalte y estando situado en la mitad inferior de la capa de esmalte de alto índice cerca de la interfase (7) con el sustrato de vidrio subyacente (1) y en contacto con el sustrato de vidrio subyacente.
- 35 8. El sustrato estratificado de acuerdo con la reivindicación 7, en donde los huecos esféricos tienen un diámetro esférico equivalente promedio entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 8  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,4  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$
9. El sustrato estratificado de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en donde el espesor de la capa de esmalte de alto índice está comprendido entre 3  $\mu\text{m}$  y 25  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 4  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente entre 5  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$ .
- 40 10. El sustrato estratificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde los huecos esféricos forman una monocapa de huecos individuales en contacto con el sustrato de vidrio subyacente (1).
11. El sustrato estratificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende adicionalmente (iii) una capa electroconductora transparente (6) sobre la capa de esmalte de alto índice (4).
- 45 12. El sustrato estratificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde los huecos esféricos ocupan al menos el 20% de la superficie y como máximo el 80% de la superficie del sustrato previamente cubierta por el óxido metálico.

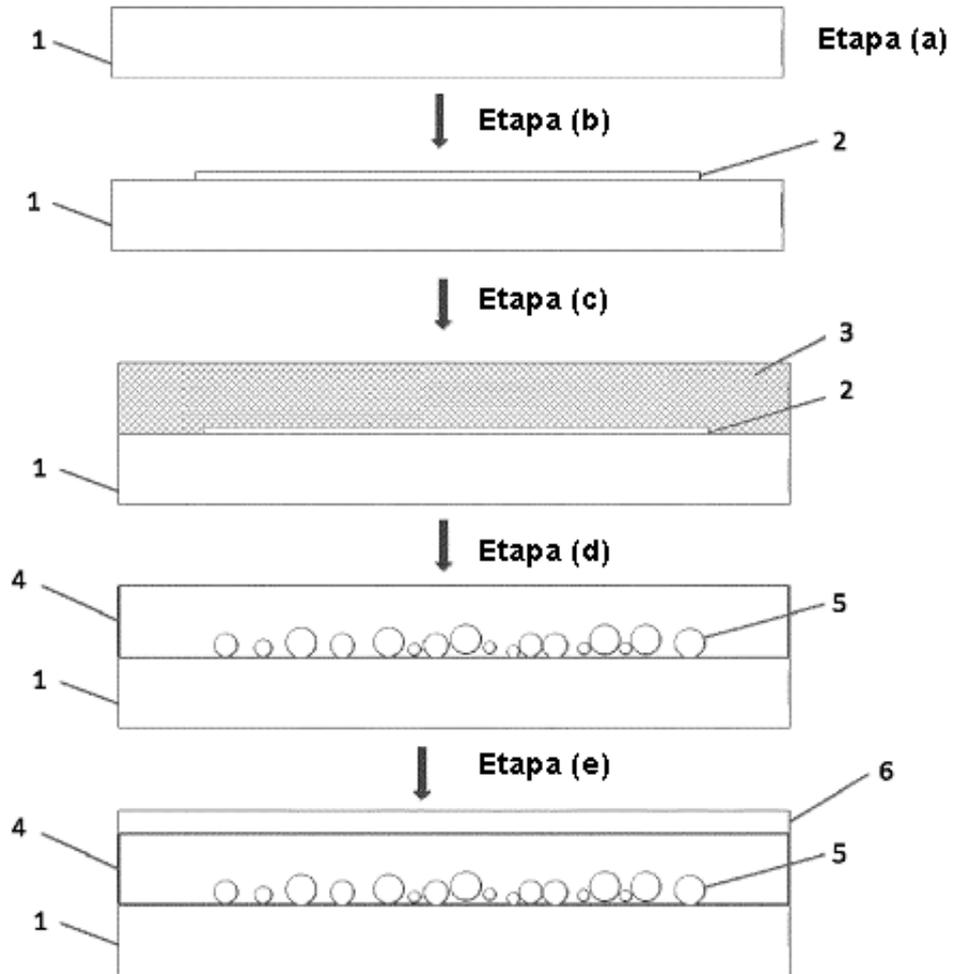


Figura 1

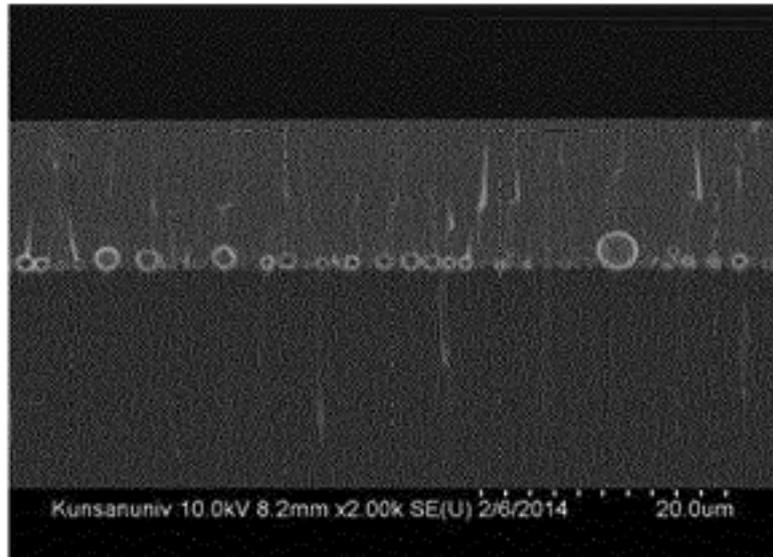


Figura 2

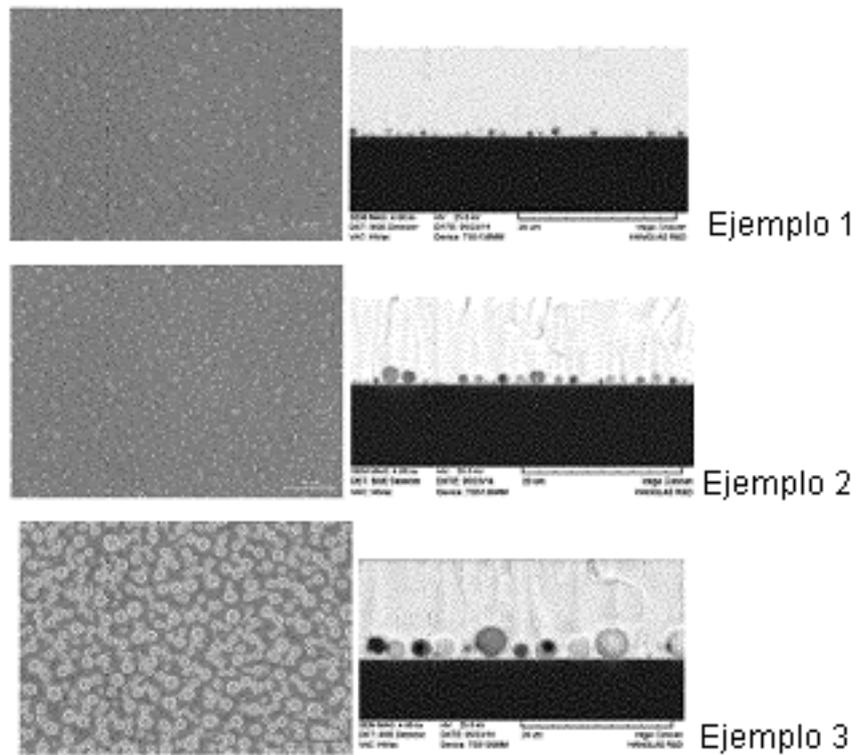


Figura 3