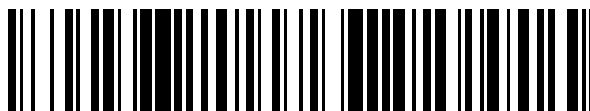


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 715**

51 Int. Cl.:

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/04 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 8/04 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

C03C 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014** **E 14195677 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017** **EP 3028999**

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:
16.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LEE, YOUNG SEONG y
HAN, JIN WOO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 637 715 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 de vidrio 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 Los documentos WO 2013/187735 A1, EP 2 178 343 A1 y KR 101 463 548 describen sustratos translúcidos fijados a electrodos para mejorar la eficacia de extracción de los OLED. El documento KR20150009858 A1 (solicitud de patente de Corea del Sur Núm. 10-2013-0084314 (17 de julio de 2013), no publicada en la fecha de presentación de

la presente solicitud), 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 similares al descrito en el documento KR20150009858 A1 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 frita 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 frita de alto índice de fusión, pegándose al sustrato de vidrio subyacente esencialmente sin emerger a la superficie, cuando la frita de vidrio se aplicó y no se fundió directamente en contacto con el sustrato de vidrio sino sobre una delgada capa de óxido metálico aplicada como recubrimiento sobre dicha superficie de vidrio de antemano. El documento EP 2 975008 A1 (no publicado antes de la presentación de la presente solicitud) describe semejante método y producto. El autor de la presente solicitud ha encontrado ahora sorprendentemente un método alternativo en el que una delgada capa de óxido metálico se aplica como recubrimiento sobre la parte superior de una capa de esmalte de alto índice - y no, como en el documento EP 2 975008 A1, bajo dicha capa de esmalte. El producto estratificado de sustrato recubierto/esmalte/óxido metálico es cocido a continuación a aproximadamente 570°C . Después de la cocción los componentes de la capa de óxido metálico superior reaccionan con los componentes del esmalte subyacente formando una capa superficial delgada con una pluralidad de huecos esféricos atrapados en ella. Resultó bastante sorprendente observar que los huecos esféricos, a pesar de estar bastante cerca de la superficie de la capa cocida, ventajosamente no ascendieron para estallar en la superficie. En efecto, las burbujas abiertas o parcialmente abiertas, solidificadas en la superficie antes de nivelarse completamente crearían irregularidades en la superficie de tipo cráter que podrían tener bordes bastante afilados y conducirían a corrientes de fuga entre electrodos y orificios en el OLED final. El hecho bastante sorprendente de que los huecos, que se forman en la capa superficial superior del esmalte de alto índice, no afloran a la superficie de la misma garantiza por consiguiente una excelente calidad de la superficie y evita las corrientes de fuga en el OLED final.

Por otra parte se ha demostrado (véase la Fig. 4) que la aplicación como recubrimiento y la cocción de semejante capa de óxido metálico delgada sobre una capa de esmalte de alto índice permiten el curado, o el endurecimiento de defectos en la superficie con burbujas abiertas preexistentes.

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, comprendiendo dicho producto estratificado.

(i) un sustrato de vidrio que tiene un índice de refracción entre 1,45 y 1,65,

(ii) una capa de esmalte de vidrio de alto índice que tiene un índice de refracción (a 550 nm) de al menos 1,7,

caracterizado por el hecho de que una pluralidad de huecos esféricos están incluidos en la capa de esmalte de alto índice cerca de su superficie, teniendo al menos 95%, preferiblemente al menos 99%, y más preferiblemente esencialmente todos los huecos esféricos que tienen un diámetro significativamente más pequeño que el grosor medio de la capa de esmalte y estando localizados en la mitad superior de la capa de esmalte de alto índice cerca de la interfase con el aire.

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, una frita de vidrio que tiene un índice de refracción, a $\lambda = 550$ nm, de al menos 1,7, se aplica como recubrimiento sobre el sustrato de vidrio. 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.

La frita de vidrio de alto índice comprende preferiblemente al menos 50% en peso y más preferiblemente al menos 60% en peso de Bi_2O_3 .

La frita de vidrio se debe seleccionar para que tenga un punto de fusión (punto Littleton) comprendido entre 450°C y 570°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:

Bi₂O₃: 55 - 75% en peso

BaO: 0 - 20% en peso

ZnO: 0 - 20% en peso

Al₂O₃: 1 - 7% en peso

5 SiO₂: 5 - 15% en peso

B₂O₃: 5 - 20% en peso

Na₂O: 0,1 - 1% en peso

CeO₂: 0 - 0,1% en peso

10 En una realización típica, las partículas de fritas de vidrio (70 - 80% en peso) se mezclan con 20 - 30% en peso de un vehículo orgánico (etilcelulosa y disolvente orgánico). La pasta de fritas resultante se aplica a continuación sobre el sustrato de vidrio mediante impresión por serigrafía o revestimiento con matriz de ranura. La capa resultante se seca por calentamiento a una temperatura de 120 - 200°C. El aglutinante orgánico (etilcelulosa) se quema a una temperatura entre 350-440°C.

15 La cantidad de fritas de vidrio de alto índice aplicada como recubrimiento sobre el sustrato de vidrio está comprendida generalmente entre 20 y 200 g/m², preferiblemente entre 25 y 150 g/m², más preferiblemente entre 30 y 100 g/m², y lo más preferiblemente entre 35 y 70 g/m².

20 El sustrato de vidrio recubierto con la fritas se somete a continuación a una primera etapa de cocción (etapa (c)) donde la fritas de vidrio se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de Littleton de la fritas de vidrio, dando como resultado la fusión de la fritas de vidrio y la formación de una primera capa de esmalte de alto índice. Esta etapa de cocción, es decir la fusión de la fritas de vidrio de alto índice, que da como resultado la primera capa de esmalte de alto índice, se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura entre 540°C y 600°C.

25 En la siguiente etapa (etapa (d)) del método de la presente invención, una capa delgada de un óxido metálico se aplica como recubrimiento mediante cualquier método adecuado sobre la primera capa de esmalte de alto índice, preferiblemente mediante pulverización por magnetron reactiva o no reactiva, depósito químico en fase de vapor (CVD), depósito de capa atómica (ALD) o recubrimiento húmedo sol-gel. Dicha capa de óxido metálico puede cubrir toda la superficie de la primera capa de esmalte. En una realización alternativa, sólo parte de la superficie de la primera capa de esmalte 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.

30 Después de recubrir la capa de óxido metálico, el sustrato de vidrio recubierto resultante se somete a una segunda etapa de cocción (etapa (e)).

35 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 (e) por reacción entre el óxido metálico y un componente de la primera capa de esmalte de alto índice subyacente. La naturaleza específica de dicha reacción aún no se ha elucidado completamente. Se piensa que el gas O₂ podría evolucionar como un producto de reacción. La mayoría de los huecos esféricos no son sólo burbujas de aire atrapadas en la fritas 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.

40 De hecho, el solicitante observó que la densidad de huecos esféricos es mucho mayor en áreas en las que la primera capa de esmalte se aplica como recubrimiento con la capa de óxido metálico que en las que no.

45 No existe un límite inferior 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 superior de la segunda capa de esmalte de alto índice. 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 debe ser preferiblemente suficientemente fina como para romperse completamente durante la segunda etapa de cocción por reacción con el esmalte de alto índice subyacente.

La capa de óxido metálico tiene preferiblemente un espesor comprendido entre 5 y 60 nm, más preferiblemente entre 10 y 40 nm, e incluso más preferiblemente entre 15 y 30 nm.

50 En el momento en que se presentó la presente solicitud, el solicitante había demostrado experimentalmente que al menos tres óxidos metálicos, es decir, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, condujeron a la formación de dichos huecos esféricos. El experto en la técnica, sin apartarse del espíritu de la presente invención, puede sustituir fácilmente estos óxidos metálicos por diferentes óxidos metálicos tales como Nb₂O₅, HfO₂, Ta₂O₅, WO₃, Ga₂O₃, In₂O₃ y SnO₂, 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.

5 En la etapa de cocción (e), el sustrato se calienta de nuevo a una temperatura por encima de la temperatura de Littleton de la frita de vidrio, dando como resultado la reacción de los componentes del óxido metálico con los componentes de la capa de esmalte de alto índice 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 metálico original de la capa de frita de vidrio. Lo más probable es que la capa de óxido metálico sea digerida por la primera capa de esmalte creando localmente un esmalte de fusión con una composición ligeramente diferente. Por lo tanto, es imposible especificar el espesor de cada una de estas dos capas en el producto
10 estratificado final.

El espesor total de la capa de esmalte solidificada, denominada "segunda capa de esmalte de alto índice" que comprende una pluralidad de huecos esféricos (elementos de dispersión) incluidos en la misma está comprendido preferiblemente entre 3 μm y 25 μm , más preferiblemente entre 4 μm y 20 μm y lo más preferiblemente entre 5 μm y 15 μm .

15 Uno de los aspectos más sorprendentes de la presente invención es la observación de que las burbujas gaseosas formadas durante la segunda etapa de cocción (etapa (e)) no emergen en la fase de vidrio fundido hacia su superficie, sino que parecen retenerse en una localización ligeramente por debajo de la interfase con la atmósfera. 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.

20 Para evitar que los huecos esféricos emerjan a la superficie de la segunda capa de esmalte de alto índice, la temperatura de cocción de la etapa (e) no debe ser sin embargo excesivamente alta y la duración de la etapa de cocción no debe ser excesivamente larga .

La duración de la etapa de cocción (e) está comprendida preferiblemente entre 3 y 30 minutos, más preferiblemente entre 5 y 20 minutos. La temperatura de cocción de la etapa (e) debe estar comprendida entre 530°C y 620°C, más preferiblemente entre 540°C y 600°C. La temperatura de cocción se selecciona con independencia de la temperatura de Littleton de la frita de vidrio de alto índice y es preferiblemente de aproximadamente 40 a 80°C por encima de la temperatura de Littleton de la frita de vidrio de alto índice.

30 Huelga decir que la frita 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_2 o de TiO_2 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.

35 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 segunda capa de esmalte de alto índice, sino que están situados predominantemente en la mitad "superior", es decir, cerca de la interfase de dicha capa de esmalte con el aire. 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 superior de la capa de esmalte de alto índice
40 cerca de la interfase de la misma con la atmósfera. La expresión "situada en la mitad superior de la capa de esmalte de alto índice" significa que al menos 80% del volumen de los huecos está situado por encima 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 .

45 Los huecos esféricos se distribuyen aleatoriamente sobre toda el área correspondiente a la superficie previamente recubierta 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 10^4 y 25×10^6 por mm^2 , más preferiblemente entre 10^5 y 5×10^6 por mm^2 .

50 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.

55 Como se puede observar en las Figuras 2 y 3, que muestran respectivamente una perspectiva y una vista en sección de un sustrato estratificado de acuerdo con la presente invención, casi todos los huecos esféricos están alineados aleatoriamente en el tercio superior de la capa de esmalte final, formando de ese modo una clase de monocapa de huecos individuales "que flotan" bajo la superficie sin tocarla. 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 el documento KR2015009858 A1. 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 magnetrón.
- 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 sección transversal y una superficie superior del sustrato estratificado de la presente invención después de la etapa de cocción (e).
- La Figura 3 es una fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) que muestra una vista transversal de un sustrato estratificado de acuerdo con la invención.
- La Figura 4 muestra 4 vistas superiores de sustratos estratificados con defectos en la superficie por burbujas abiertas preexistentes, antes y después del curado por recubrimiento y cocción de una capa de óxido metálico delgada.
- La Figura 5 muestra una vista superior y una vista transversal de un sustrato estratificado preparado de acuerdo con el siguiente ejemplo.
- En la Figura 1, se proporciona en primer lugar un sustrato de vidrio transparente plano 1 en la etapa (a). En la etapa (b) una frita de vidrio de alto índice 3 se aplica como recubrimiento a continuación sobre un lado de este sustrato por ejemplo mediante impresión por serigrafía de una pasta que incluye la frita de vidrio y un medio orgánico (polímero y disolvente orgánico). En la siguiente etapa (etapa (c)) el sustrato recubierto con frita de vidrio resultante se calienta a una temperatura suficiente para fundir la frita en una capa de esmalte de alto índice continua 4. Esta primera capa de esmalte de alto índice 4 se recubre a continuación, por ejemplo mediante pulverización por magnetrón, con un óxido metálico 2.
- El sustrato resultante que lleva la capa de óxido metálico 2 sobre la primera capa de esmalte de alto índice 4 se somete a continuación a una segunda etapa de cocción (etapa (e)). Durante esta etapa de calentamiento final, se forman los huecos esféricos 6 a partir de la reacción entre el óxido metálico y la primera capa de esmalte de alto índice 4, dando como resultado una segunda capa de esmalte de alto índice 5 que incorpora, por debajo de su interfase 7 con la atmósfera, una fila de huecos esféricos finos 6. Los huecos esféricos están bastante cerca de la superficie de la segunda capa de esmalte de alto índice 5, pero no emergen a la superficie de esta capa. Una capa electroconductora transparente 6 se aplica como recubrimiento, en la etapa (f), sobre la superficie perfectamente lisa de la segunda capa de esmalte de alto índice 5.
- En la fotografía SEM de la Figura 2, se puede observar tanto la fila de pequeños huecos esféricos por debajo de la superficie de la capa de esmalte, como también la alta calidad de la superficie de esta capa de esmalte.
- En la fotografía SEM de la figura 3, el sustrato de vidrio de color negro está cubierto por una capa gris más claro del esmalte de alto índice, correspondiente a la segunda capa de alto índice 5 de la Figura 1. Una monocapa de huecos esféricos de diferentes tamaños está completamente incluida en la misma y situada cerca, pero claramente por debajo, de la interfase con el aire (zona colorada de color negro superior).
- 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.

5 En la Figura 4, se pueden observar en primera línea dos defectos superficiales resultantes de burbujas estalladas solidificadas en la capa de esmalte de alto índice después de la etapa de cocción (c) de la presente invención. Los mismos defectos fueron fotografiados de nuevo a continuación después del recubrimiento y la cocción durante 10 minutos a 570°C de una capa delgada de TiO₂. Ambos defectos son todavía ligeramente visibles pero la agudeza de sus bordes ha desaparecido completamente. Había tenido lugar el curado de esos defectos superficiales.

Ejemplo para comprender la invención

Se sometió a impresión por serigrafía una lámina de vidrio de sosa-cal de 0,7 mm con una pasta que comprendía 75% en peso de una frita de vidrio de alto índice (Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO-Al₂O₃-SiO₂) 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).

10 El sustrato se coció después durante aproximadamente 10 minutos a 570°C, dando como resultado una capa de esmalte de alto índice que tenía un grosor de 12 µm.

La lámina de vidrio recubierta con esmalte resultantmediante depósito de sol-gel con un precursor de TiO₂ y se coció durante aproximadamente 10 minutos a 560°C, dando como resultado una capa de esmalte de alto índice que incorporaba una pluralidad de huecos esféricos cerca de la superficie.

15 El tamaño medio de los huecos esféricos y la tasa de cobertura (porcentaje de área de superficie recubierta con TiO₂ ocupada por los huecos esféricos) se midieron mediante análisis de imagen. La siguiente tabla muestra el tamaño medio de los huecos esféricos, la tasa de cobertura y el índice de turbidez del sustrato resultante en comparación con un sustrato idénticosometido al mismo tratamiento y análisis excepto por la capa de recubrimiento de TiO₂.

Tabla 1

	Control negativo	Ejemplo
Espesor de la capa de TiO ₂	0	22 nm
Tamaño medio de los huecos esféricos	-	1,8 µm
Tasa de cobertura	-	77%
Índice de turbidez IEL	12,9%	67,5%

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

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

La Figura 5 muestra una vista superior (izquierda) y una vista en sección transversal (derecha) de la muestra correspondiente a la tabla 1.

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 frita de vidrio (3) que tiene un índice de refracción, a 550 nm, de al menos 1,7 sobre dicho sustrato de vidrio (1), comprendiendo dicha frita de vidrio al menos 30% en peso de Bi_2O_3 ,
- (c) cocer el sustrato de vidrio recubierto con frita resultante a una temperatura superior a la temperatura de Littleton de la frita de vidrio y comprendida entre 530°C y 620°C, formando de ese modo una primera capa de esmalte de alto índice (4),
- 10 (d) aplicar como recubrimiento una capa de óxido metálico (2) sobre dicha primera capa de esmalte de alto índice, seleccionándose el óxido metálico del grupo que consiste en TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , HfO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 y SnO_2 , y mezclas de los mismos, y
- (e) cocer el sustrato de vidrio recubierto resultante a una temperatura por encima de la temperatura de Littleton de la frita de vidrio y comprendida entre 530°C y 620°C, haciendo reaccionar de ese modo el óxido metálico (2) con la primera capa de esmalte de alto índice subyacente (4) y formar una segunda capa de esmalte de alto índice (5) con una pluralidad de huecos esféricos (6) incluidos en la sección superior de la segunda capa de esmalte de alto índice (5) cerca de la interfase con el aire.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de óxido metálico tiene un espesor comprendido entre 5 y 60 nm, preferiblemente entre 10 y 40 nm, más preferiblemente entre 15 y 30 nm.
- 20 3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el índice de refracción de la frita 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 frita de vidrio comprende al menos 50% en peso y preferiblemente al menos 60% en peso de Bi_2O_3 .
- 25 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las etapas de cocción (c) y (e) se llevan 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 (f) aplicar como recubrimiento una capa electroconductora transparente (TCL)(8) sobre la segunda capa de esmalte de alto índice (5).
- 30 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 (5) que tiene un índice de refracción, a 550 nm, de al menos 1,7, caracterizado por el hecho de que una pluralidad de huecos esféricos (6) está incluida en la capa de esmalte de alto índice (5) cerca de la superficie de la misma, donde al menos 95%, preferiblemente al menos 99% y más
- 35 preferiblemente esencialmente todos los huecos esféricos tienen un diámetro significativamente más pequeño que el espesor medio de la capa de esmalte de alto índice (5) y estando situado en la mitad superior de la capa de esmalte de alto índice cerca de la interfase (7) con el aire.
- 40 8. El sustrato estratificado de acuerdo con la reivindicación 7, en donde los huecos esféricos tienen un diámetro esférico equivalente promedio entre 0,2 μm y 8 μm , preferiblemente entre 0,4 μm y 4 μm , más preferiblemente entre 0,5 μm y 3 μm .
9. El sustrato estratificado de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en donde el espesor de la capa de esmalte de alto índice (5) está comprendido entre 3 μm y 25 μm , preferiblemente entre 4 μm y 20 μm y más preferiblemente entre 5 μm y 15 μm .
- 45 10. El sustrato estratificado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende adicionalmente (iii) una capa electroconductora transparente (8) sobre la capa de esmalte de alto índice (5).

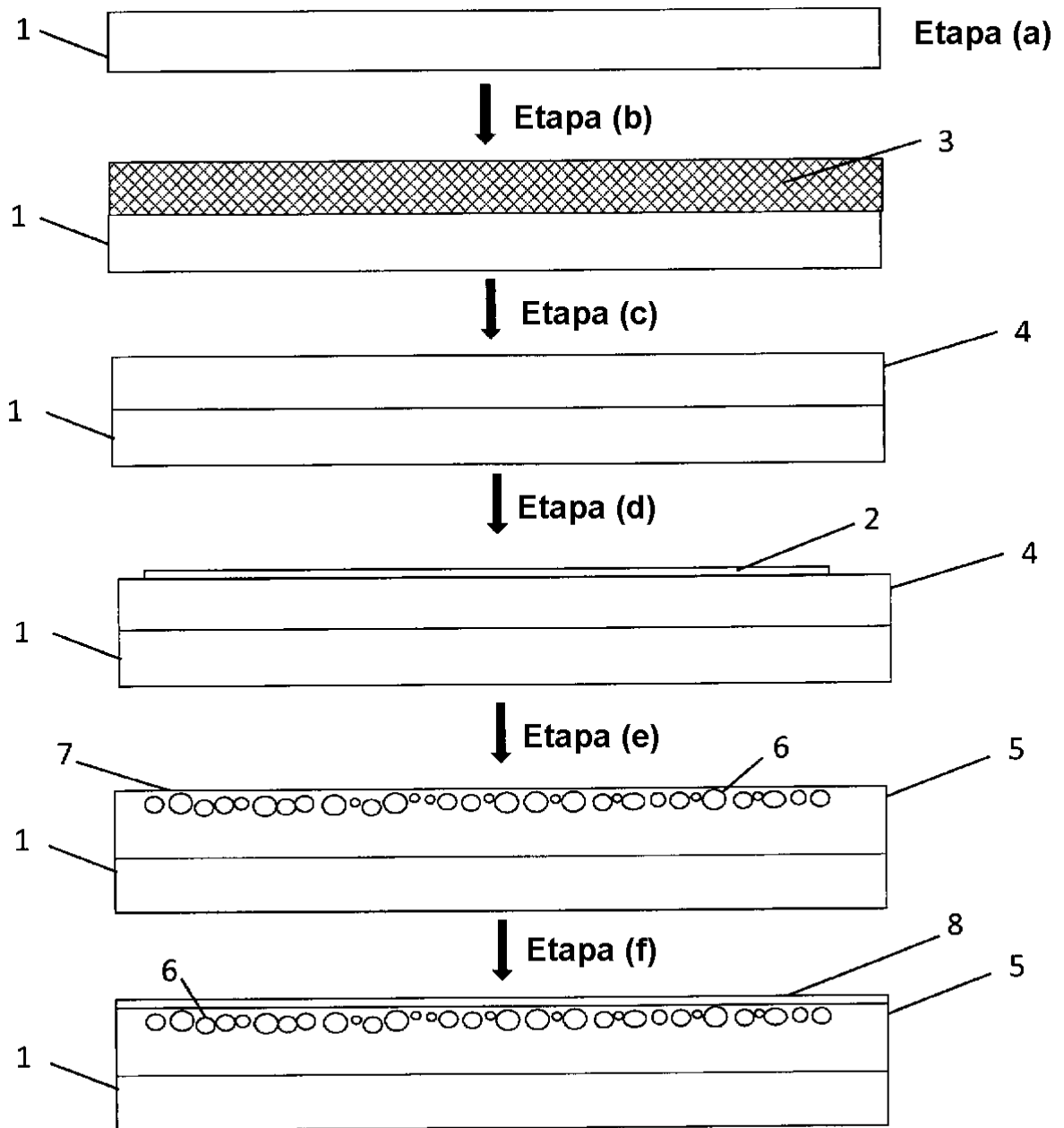


Figura 1

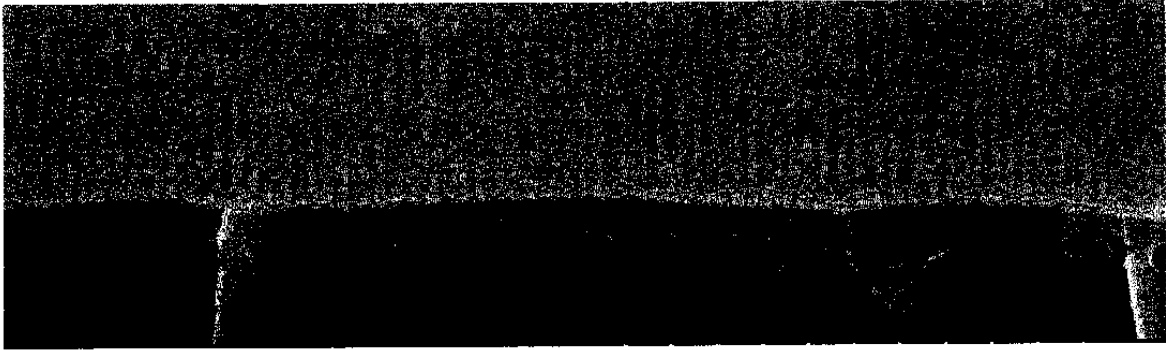


Figura 2

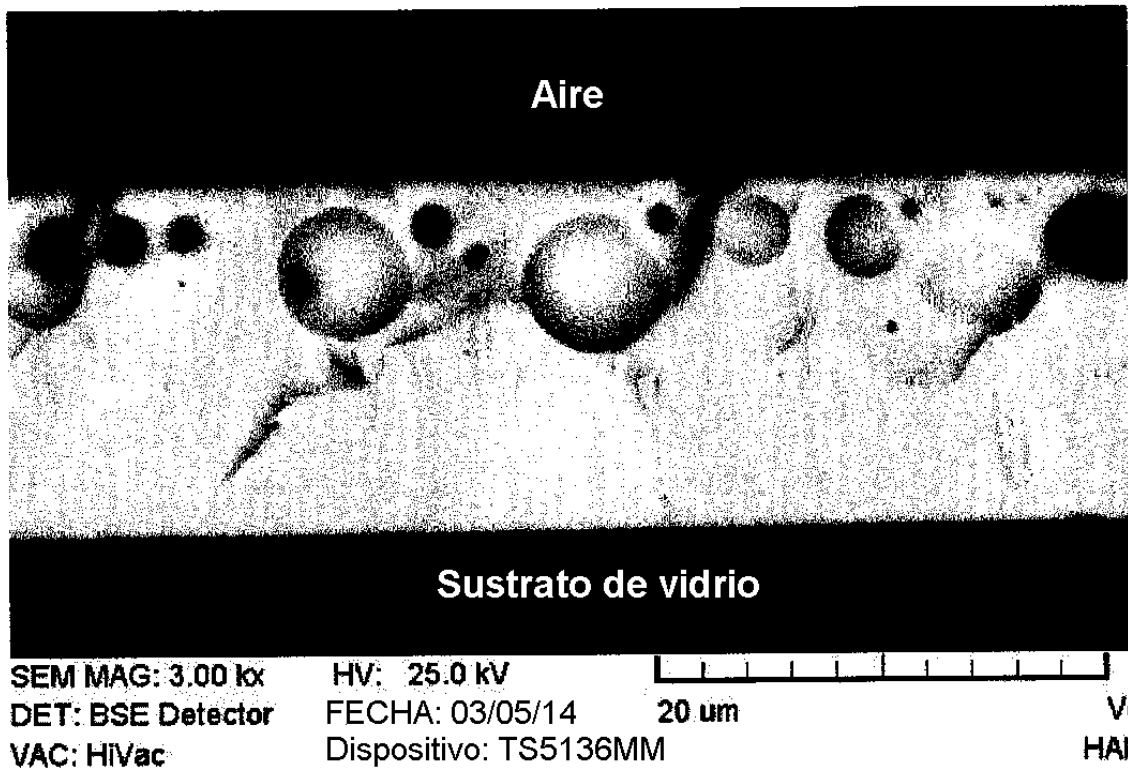


Figura 3





Etapas	Defecto 1	Defecto 2
Recubierto con TiO ₂		
Después de recocer (@570C/10 min)		

Figura 4

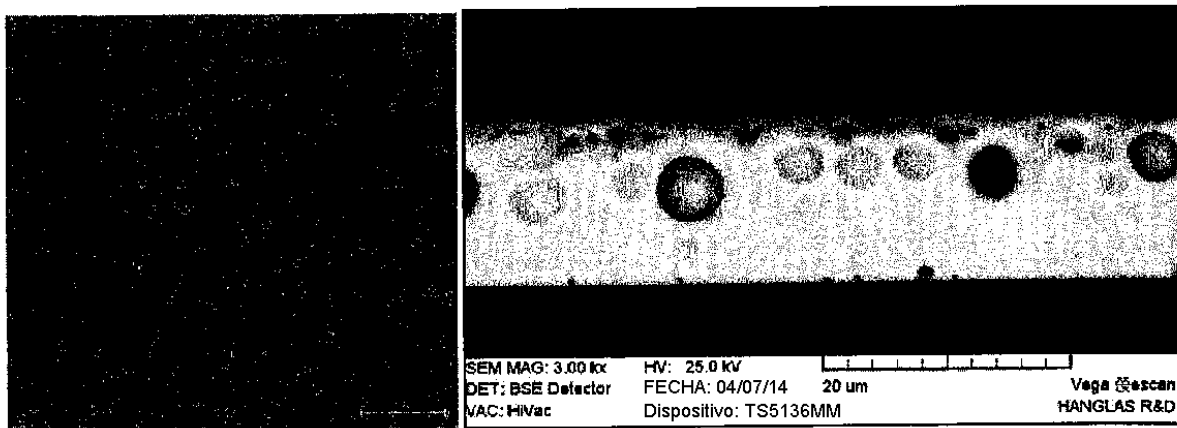


Figura 5