(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 702 210**

(51) Int. CI.:

H01L 51/52 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2015 PCT/FR2015/051069**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162367**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2015 E 15723259 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3134929**

(54) Título: **Electrodo soportado transparente para OLED**

(30) Prioridad:

22.04.2014 FR 1453584

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LEE, YOUNGSEONG y
HAN, JINWOO

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Electrodo soportado transparente para OLED

La presente invención se refiere a un electrodo soportado destinado a utilizarse, preferiblemente, como ánodo, en un diodo electroluminiscente orgánico.

Un diodo electroluminiscente orgánico (OLED, por sus siglas en inglés *Organic Light Emitting Diode*) es un dispositivo opto-electrónico que comprende dos electrodos de los cuales al menos uno es transparente a la luz visible, y un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa emisora de luz (capa EL). Esta capa emisora de luz está intercalada al menos entre, por un lado, una capa de inyección o de transporte de electrones (EIL o ETL) situada entre la capa EL y el cátodo y, por otro lado, una capa de inyección o de transporte de huecos (HIL o HTL) situada entre la capa EL y el ánodo.

Los OLED que comprenden un soporte de electrodo transparente y un electrodo transparente en contacto con este se denominan, de forma clásica, OLED de emisión a través del sustrato u OLED de emisión hacia abajo (*bottom emitting OLED*). En este caso, el electrodo transparente es típicamente el ánodo.

De forma análoga, los OLED que comprenden un soporte de electrodo opaco se denominan OLED de emisión hacia arriba (*top emitting OLED*), realizándose la emisión entonces a través del electrodo transparente que no está en contacto con el soporte, generalmente el cátodo.

Por encima de un umbral de potencial dado, la potencia luminosa de un OLED depende directamente de la diferencia de potencia entre el ánodo y el cátodo. Para fabricar OLED de gran tamaño que presentan una potencia luminosa homogénea por toda su superficie, es necesario limitar tanto como sea posible la caída óhmica entre las llegadas de corriente, generalmente situadas en el borde de los OLED y en el centro de los OLED. Una vía conocida para limitar esta caída óhmica es la reducción de la resistencia por cuadrado ($R\square$ o R_s, del inglés *sheet resistance*) de los electrodos, típicamente por aumento de su espesor.

Tal aumento de espesor de los electrodos supone, no obstante, importantes problemas, puesto que se trata de electrodos transparentes. De hecho, los materiales utilizados para estos electrodos, por ejemplo ITO (Óxido de Indio y Estaño), presentan una transmisión luminosa insuficiente y un coste prohibitivo que hace que espesores superiores a 500 nm no sean demasiado interesantes. En la práctica, las capas de ITO no pasan de aproximadamente 150 nm.

Se sabe bien cómo reducir o solventar este problema de la conductividad insuficiente del ITO doblando el ánodo de una rejilla metálica. Se utilizan rejillas metálicas, por ejemplo de cobre, o más frecuentemente, de triple capa Mo-Al-Mo o Cr-Al-Cr (rejillas MAM, es decir, de Metal-Aluminio-Metal) bastante comúnmente para limitar la resistividad de los ánodos transparentes de ITO en dispositivos electro-ópticos tales como OLED (documentos US 2006/0154550, US 2010/0079062, WO2005/053053).

La formación de tales rejillas metálicas se realiza generalmente por depósito de capas metálicas delgadas continuas por pulverización catódica, que después se estructuran (*patterning*) por fotolitografía, que comprende una etapa de grabado por una mezcla apropiada de ácidos fuertes y débiles, típicamente H_3PO_4, HNO_3 y CH_3COOH, para retirar el metal a nivel de las aberturas. Puede utilizarse también una mezcla de ácidos fuertes, tal como agua regia (HCl + HNO_3) generalmente utilizada para el grabado del ITO. En cualquier caso, puesto que la rejilla metálica está sobre el ITO, es difícil controlar el grabado y evitar que se dañe la superficie del ITO.

Puesto que el demandante ha implementado tales etapas de grabado al ácido sobre sustratos para OLED que llevan capas de extracción internas (IEL, del inglés *Internal Extraction Layer*) a base de esmalte de alto índice y elevado contenido de bismuto, tuvo la desagradable sorpresa de observar, en el producto final, elevadas corrientes de fuga y la formación progresiva de puntos negros (*pinholes*). Tales corrientes de fuga, que constituyen un problema bastante extendido en el campo de los OLED, e deben a cortocircuitos en los puntos donde el ánodo está localmente demasiado cerca del cátodo. Resultan generalmente de irregularidades de la superficie que presenta un relieve no insignificante con respecto al espesor del apilamiento de capas orgánicas (ETL/EL/HTL).

El análisis por microscopía electrónica de los sustratos que comprenden IEL a base de esmalte de alto índice con elevado contenido de bismuto ha demostrado que el origen de estas irregularidades de la superficie eran cráteres minúsculos, debidos a la presencia de burbujas de aire inmovilizadas durante el transcurso de la fragmentación en la superficie de la capa de esmalte durante la formación de este último por fusión de una frita de vidrio (véase la Figura 1). Estos minúsculos cráteres están en un número limitado y son de un tamaño tan pequeño que las corrientes de fuga eventuales, generadas en los OLED fabricados sobre tales sustratos, deberían permanecer dentro de límites aceptables. Se ha supuesto, por tanto, que estos cráteres se ahuecaban y agrandaban durante el transcurso del grabado como consecuencia de la mediocre resistencia a los ácidos de los esmaltes de elevado contenido de bismuto.

Lo que era bastante inesperado era el hecho de observar este fenómeno no solamente durante el grabado de las capas metálicas directamente en contacto con el esmalte de alto índice de la capa de extracción interna (IEL) sino

igualmente en la capa metálica que estaba depositada debajo de la capa de ITO (ánodo). Se observa el mismo fenómeno también, aunque más raramente, durante el grabado químico de capas de TCO (sin rejillas metálicas) y se ha atribuido a una protección insuficiente de la zona de alto relieve (cráter) por la máscara (*photoresist*).

El depósito por pulverización catódica de capas de barrera, conocidas por resistir a los ácidos, tales como capas de TiO_2, SnO_2, SiO_2, Si_3N_4 u oxinitruro de silicio (SiON) de espesores que van de 20 a 150 µm, entre la IEL y el ánodo, no ha permitido reducir más, de manera significativa, el fenómeno de las corrientes de fuga y los puntos negros en los OLED fabricados a partir de estos sustratos.

La figura 3 muestra los defectos de la superficie observados después del grabado al ácido de una capa metálica depositada por pulverización catódica con magnetrón sobre un ánodo de ITO (espesor de aproximadamente 150 µm) depositada ella misma por pulverización catódica con magnetrón sobre una capa de barrera de SiON de un espesor de 100 nm.

El documento US2014/0048790 describe un dispositivo OLED que comprende una capa difusora formada por un esmalte de alto índice y un apilamiento de dos capas de barrera, por ejemplo $TiO_2/TiZr_xO_y$, entre la capa difusora y el primer electrodo.

El documento US2014/0042415 describe un dispositivo OLED que comprende una capa difusora de alto índice recubierta de una capa de barrera monocapa que puede depositarse por ALD.

El documento WO2013/187735 describe un dispositivo OLED que comprende una capa difusora formada por un esmalte de alto índice recubierto de una capa de barrera que comprende SiO_2 o Si_3N_4 o una alternancia de estas dos capas.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que los pequeños defectos (cráteres, Figura 1) en la superficie de las capas de esmalte de elevado contenido de bismuto pueden protegerse eficazmente contra los desgastes causados por el grabado al ácido, por medio de una capa muy delgada de ciertos óxidos metálicos, a condición de que este capa esté formada por depósito de capas atómicas (ALD, del inglés *atomique layer deposition).*

Esta capa delgada de protección debe estar situada entre la capa difusora (IEL) en el esmalte, por un lado, y la rejilla metálica del ánodo, por otro lado. Estará formada por el ánodo constituido por TCO y la rejilla metálica, preferiblemente directamente sobre la capa de esmalte.

La presente invención tiene pues por objeto un electrodo transparente tal como el descrito en la reivindicación 1.

Tiene igualmente por objeto un proceso de fabricación de tal electrodo transparente, que comprende el depósito de la capa de barrera por ALD, tal como se describe en la reivindicación 7, y un OLED (diodo emisor de luz orgánico) que contiene tal electrodo transparente, como se describe en la reivindicación 6.

Otros aspectos de la presente invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

Debe observarse que el electrodo transparente tal como el definido anteriormente no tiene por qué incluir necesariamente una rejilla metálica. El demandante prevé de hecho la comercialización de un electrodo soportado tal como el definido anteriormente, cuyo ánodo de TCO se estructurará posteriormente por grabado, y provisto de una rejilla metálica por el fabricante del OLED. Durante la etapa de grabado al ácido del TCO y durante la formación de la rejilla metálica, que implica igualmente una etapa de grabado al ácido, la capa de protección depositada por ALD protegerá eficazmente el esmalte rico en bismuto contra la erosión por los ácidos y evitará la formación de puntos negros en el OLED final.

La presente invención se refiere, por supuesto, igualmente, a un electrodo soportado transparente completo que comprende, además de las capas (i) a (iv) anteriores, una rejilla metálica destinada a aumentar la conductividad del electrodo. Esta rejilla metálica puede estar situada por debajo o por encima de la capa de TCO, y debe estar directamente en contacto eléctrico con la misma.

En un primer modo de realización, el electrodo transparente de la presente invención comprende pues, en este orden,

- un sustrato transparente de vidrio mineral,
- una capa difusora formada por un esmalte de alto índice que contiene al menos 30% en peso de Bi_2O_3,
- una capa de barrera que comprende varias capas de Al_2O_3 alternadas con capas de óxido de índice más alto (n>2) seleccionados entre TiO_2, ZrO_2 y HfO_2, depositada por ALD,
- una capa de un óxido conductor transparente (TCO),
- una rejilla metálica directamente en contacto con la capa de TCO.

En un segundo modo de realización, el orden de las dos últimas capas se invierte con respecto al primer modo de realización, y el electrodo transparente de la presente invención, comprende, sucesivamente

- un sustrato transparente de vidrio mineral,
- una capa difusora formada por un esmalte de alto índice que contiene al menos 30% en peso de Bi_2O_3,
- una capa de barrera que comprende varias capas de Al_2O_3 en alternancia con capas de óxido de índice (n>2) seleccionados entre TiO_2, ZrO_2 y HfO_2, depositada por ALD,
- una rejilla metálica directamente en contacto con la capa de TCO,
- una capa de un óxido conductor transparente (TCO).

El sustrato de vidrio mineral puede tener cualquier espesor compatible con la utilización prevista. Se utilizarán clásicamente hojas de vidrio que tienen un espesor comprendido entre 0,3 y 5 mm, en particular entre 0,7 y 3 mm. En cualquier caso, es igualmente previsible la utilización de hojas de vidrio ultra delgadas que tengan espesores más bajos, típicamente comprendidos entre 50 nm y 300 nm, con la condición de que resuelvan los problemas mecánicos que implican la formación de una capa de esmalte, en este caso el esmalte de alto índice, sobre vidrios también delgados.

El sustrato está recubierto por una capa difusora formada por un esmalte de alto índice que contiene al menos 30% en peso de Bi_2O_3. Se entiende por esmalte de "alto índice" aquí un esmalte que tenga un índice de refracción (λ = 550 nm) al menos igual a 1,7, preferiblemente comprendido entre 1,8 y 2,2.

La capa difusora (ii) juega el papel de capa interna de extracción de la luz (en inglés *Internal Extraction Layer,* IEL).

Se sabe desde hace mucho tiempo en el campo de los OLED, que solamente una pequeña fracción de la luz producida por la capa electroluminiscente se emite hacia el exterior, a través del ánodo transparente y el sustrato de vidrio. De hecho, como el índice óptico del sustrato de vidrio (n_{vidrio} = 1,5) es inferior al de las capas orgánicas (n = 1,7 - 1,8) y del ánodo transparente (n = 1,9 a 2,1), la mayor fracción (aproximadamente 50%) de la luz se encuentra atrapada en estas capas de alto índice como en una guía de ondas y es absorbida después de un cierto número de reflexiones. Se produce un fenómeno análogo en la interfaz entre el vidrio del sustrato (n_{vidrio} = 1,5) y el aire (n_{aire} = 1,0) y atrapa aproximadamente 20% de la luz emitida por la capa electroluminiscente.

Se sabe cómo reducir este fenómeno de atrapamiento de la luz (reflexión total interna) en las capas de alto índice de un OLED insertando, entre el sustrato de vidrio y el ánodo transparente, un medio de extracción de la luz, formado por ejemplo por un esmalte de alto índice que contiene partículas difusoras, o por una interfaz suficientemente rugosa para ser difusora, aplanada por una capa de esmalte de alto índice.

La expresión "capa difusora" engloba pues en la presente invención.

- una capa de esmalte de alto índice de refracción en la que están dispersados elementos difusores, y
- una interfaz rugosa entre dos medios de índices diferentes, presentando típicamente la superficie de vidrio un cierto relieve de rugosidad cubierto por una capa de esmalte de alto índice.

En un modo de realización, el esmalte de alto índice que forma la capa difusora contiene pues elementos difusores de la luz, dispersados en el espesor de la capa. Estos elementos difusores tienen un índice de refracción más alto o más bajo que el índice del esmalte. Para difundir la luz, estos elementos deben tener dimensiones no insignificantes con respecto a la longitud de onda de la luz a extraer, por ejemplo un tamaño comprendido entre 0,1 y 5 µm, preferiblemente entre 0,4 µm y 3 µm. Los elementos difusores pueden ser, por ejemplo, partículas sólidas añadidas a la frita de vidrio antes de la fusión, cristales formados durante la fusión de la frita o incluso burbujas de aire formadas durante la etapa de fusión de la frita y atrapadas en el esmalte solidificado.

En otro modo de realización, la rugosidad de la interfaz entre el esmalte de alto índice (n ≥ 1,7) y el medio de incidencia inferior subyacente (sustrato de vidrio o capa de bajo índice formada sobre la superficie de vidrio) es el origen del fenómeno de difusión. La interfaz entre el esmalte de alto índice y el medio de índice inferior subyacente (sustrato) presenta preferiblemente un perfil de rugosidad con una diferencia media aritmética R_a al menos igual a 0,1 µm, preferiblemente comprendida entre 0,2 y 5 µm, en particular entre 0,3 y 3 µm.

En el caso donde una capa intermedia de bajo índice de refracción (n < 1,6) esté prevista entre el sustrato de vidrio y el esmalte, por ejemplo una capa de barrera que proteja al esmalte de alto índice contra la difusión de iones alcalinos provenientes del sustrato, es la interfaz entre esta capa de bajo índice y el esmalte de alto índice la que constituye el relieve que presenta este perfil de rugosidad.

Por supuesto, es posible combinar estos dos modos de realización de la capa difusora, por ejemplo, introduciendo elementos difusores, tales como burbujas de aire, en un esmalte de alto índice depositado sobre una superficie de

vidrio rugosa, siendo el punto esencial que la cara superior de la IEL coincida con la cara superior del esmalte de alto índice.

Existe un cierto número de composiciones de vidrio que permiten obtener esmaltes de alto índice. La presente invención está particularmente centrada en esmaltes de contenido elevado de bismuto que presentan una resistencia química bastante baja a los ácidos, que es el origen de las corrientes de fuga y puntos negros, como se ha explicado en la introducción.

Los esmaltes de alto índice de la presente invención contienen al menos 30% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso y, en particular, al menos 65% en peso de Bi_2O_3. Estos esmaltes se conocen y describen, por ejemplo, en las solicitudes internacionales WO2013/187736 y WO2014/128421 y en el documento FR 3002533.

El esmalte de alto índice contiene, por ejemplo, de 55 a 84% en peso de Bi_2O_3, hasta aproximadamente 20% en peso de BaO, de 5 a 20% en peso de ZnO, de 1 a 7% en peso de Al_2O_3, de 5 a 15% en peso de SiO_2, de 5 a 20% en peso de B_2O_3, y hasta 0,3% en peso de CeO_2.

En la presente invención, se deposita por ALD (*atomic layer deposition)* una capa de óxido metálico dieléctrico (capa (iii)) sobre el esmalte de alto índice descrito anteriormente. Este depósito se hace preferiblemente directamente sobre la superficie del esmalte de alto índice. El depósito de capas atómicas es un método bien conocido, que permite la formación de capas extremadamente delgadas, uniformes y estancas.

Un precursor gaseoso, puesto en contacto con una superficie, se adsorbe en forma de monocapa por quimisorción o fisisorción. Después de la purga del gas precursor, se admite en la cámara un segundo compuesto gaseoso, capaz de reaccionar con el precursor adsorbido. Después de la reacción, la cámara se purga de nuevo y puede volver a comenzar el ciclo de "adsorción - purga - reacción - purga".

La tabla a continuación muestra algunos ejemplos de precursores y reactivos que permiten la formación de óxidos metálicos dialécticos de la capa (iii) de la presente invención.

Óxido metálico dieléctrico	Precursor gaseoso	Reactivo gaseoso
Al_2O_3	$Al(CH_3)_3$	H_2O
ZrO_2	Tetraquis(etilmetilamino)zirconio $Zr[(N(CH_3)(C_2H_5)]_4$	H_2O
TiO_2	Tetraquis(dimetilanino)titanio $Ti[(N(CH_3)_2]_4$	H_2O

Se podrá hacer referencia, igualmente, a revisiones bibliográficas tales como el artículo de Markky Leskelä et al. "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures", Thin solid film, 409 (2002) 138 – 146, y el artículo de Steven M. George titulado "Atomic Layer Deposition: An Overview, Chem. Rev. 2010, 110, 111 - 131, que dan numerosos ejemplos de sistemas de precursores/reactivos.

La capa de barrera es una capa compleja formada de varias capas sucesivas de diferentes óxidos metálicos, todos depositados por ALD.

Según la presente invención, la capa de barrera de ALD comprende varias capas de Al_2O_3 ($n \approx 1,7$) alternadas con capas de óxido de índice más alto ($n > 2$) seleccionados entre TiO_2, ZrO_2 y HfO_2. El óxido de aluminio presente, de hecho, tiene la ventaja de ser muy resistente a los ácidos fuertes utilizados para el grabado de metales, tales como el agua regia (*aqua regia*). Su índice de refracción relativamente bajo con respecto al de las capas orgánicas del OLED y la pérdida óptica que da como resultado, impiden sin embargo la utilización de monocapas de Al_2O_3 gruesas. Alternando capas de Al_2O_3 con capas de TiO_2, ZrO_2 o HfO_2 es posible aumentar el espesor global de la capa de ALD sin aumentar las pérdidas ópticas.

El espesor global de la capa de ALD está comprendido preferiblemente entre 5 y 200 nm, en particular entre 10 y 100 nm. Aunque se trata de una capa compleja que comprende una alternancia de subcapas de Al_2O_3 y de subcapas de índice más elevado tales como TiO_2, ZrO_2 y HfO_2, el espesor de cada una de las subcapas está comprendido preferiblemente entre 1 y 50 nm, en particular entre 2 y 10 nm. El número de subcapas puede estar comprendido entre 2 y 200, preferiblemente entre 3 y 100, en particular entre 5 y 10. El número de capas de Al_2O_3 preferiblemente está comprendido entre 2 y 5, y es particularmente igual a 2 o 3.

En un modo de realización preferido, las dos capas externas del apilamiento de subcapas son capas de Al_2O_3 que aseguran un buen contacto con los materiales adyacentes.

Al microscopio electrónico una capa de un óxido metálico dieléctrico depositada por ALD puede diferenciarse fácilmente de una capa depositada por pulverización catódica. Se distingue, de manera conocida, por un espesor

extremadamente uniforme, una continuidad perfecta, incluso para espesores bajos, así como por una gran adaptabilidad al relieve del sustrato subyacente, incluso sobre superficies con relieve muy pronunciado.

Por debajo de la capa formada por ALD se encuentra el electrodo transparente propiamente dicho. Este electrodo está compuesto por una capa de un TCO, generalmente depositada por pulverización catódica, y una rejilla metálica, estando estas dos estructuras en contacto la una con la otra. Como ya se ha explicado anteriormente, la rejilla metálica puede estar bajo la capa de TCO, entre la capa de TCO y la capa de ALD, o sobre la capa de TCO.

La presente invención no está limitada particularmente a ciertas estructuras o dimensiones de rejilla. La naturaleza del metal que forma la rejilla no es demasiado determinante. Sin embargo, es esencial que la rejilla esté formada según un proceso que comprenda una etapa de grabado al ácido de una capa metálica, típicamente a través de una máscara. Como se ha explicado en la introducción, el demandante ha constatado de hecho que esta etapa de grabado al ácido es la que parece ser el origen de los defectos observados en el producto acabado (corrientes de fuga, puntos negros). Se conocen los procesos de formación de tales rejillas por fotolitografía y grabado al ácido.

El demandante ha observado, raras veces, que los puntos negros dan lugar a corrientes de fuga, incluso aunque el OLED no comprenda ninguna rejilla metálica. Un examen al microscopio electrónico del aspecto de estos puntos negros ha demostrado que estos corresponden también a cualquier evidencia a cráteres ahuecados (véase la Figura 4). El demandante supone que el ataque químico de estos defectos de superficie se produce en el momento del grabado con ácido de la capa de TCO en las zonas donde el relieve de la superficie es demasiado pronunciado como para ser protegido convenientemente por una capa fotorresistente de bajo espesor (de 1 a 2 µm). La utilización de una capa de barrera depositada por ALD entre el esmalte de la capa IEL y el TCO lleva eficazmente a evitar este tipo de puntos negros.

La capa de TCO se deposita sobre el esmalte de alto índice protegido por la capa de óxido metálico dieléctrico, por procesos de depósito habituales tales como pulverización catódica con magnetrón, procesos sol-gel o pirolisis (CVD).

En principio puede utilizarse, para esta capa de electrodo, cualquier óxido conductor transparente o translúcido que presente un índice de refracción suficientemente elevado, cercano al índice medio del apilamiento orgánico de un OLED (HTL/EL/ITL). Pueden citarse, a modo de ejemplo, materiales tales como óxidos conductores transparentes tales como óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de estaño dopado con indio (ITO), óxido de estaño y de zinc (SnZnO) o dióxido de estaño (SnO_2). Estos materiales tienen ventajosamente un coeficiente de absorción muy inferior al de los materiales orgánicos que forman el apilamiento HTL/EL/ITL, preferiblemente un coeficiente de absorción inferior a 0,005, en particular inferior a 0,0005. Se utilizará preferiblemente ITO. El espesor de la capa de óxido conductor transparente típicamente está comprendido entre 50 y 200 nm.

El proceso de fabricación de un electrodo soportado transparente para OLED de la presente invención, comprende al menos las tres etapas sucesivas siguientes:

(a) la provisión de un sustrato transparente que lleva, sobre una de sus caras, una capa difusora formada por un esmalte de alto índice que contiene al menos 30% en peso de Bi_2O_3,

(b) la formación por ALD, sobre el esmalte de alto índice y directamente en contacto con este, de una capa que comprende varias capas de Al_2O_3 alternadas con capas de óxidos de índice de más alto (n>2) seleccionados entre TiO_2, ZrO_2 y HfO_2,

(c) la formación de una capa de TCO sobre la capa de óxido metálico dieléctrico (b).

Aunque el proceso según la invención comprende únicamente estas tres etapas, conduce a un producto intermedio (sustrato-esmalte de alto índice-capa de ALD-capa de TCO) destinado a recibir finalmente la rejilla metálica.

El proceso de fabricación de un electrodo transparente soportado completo según la invención comprenderá, por supuesto, además, una etapa adicional (etapa (d)) de formación de una rejilla metálica directamente en contacto con la capa de óxido conductor transparente, comprendiendo esta etapa (d) al menos una etapa de grabado al ácido.

Esta etapa de grabado ácido se implementa sobre una capa metálica continua cubierta por una máscara creada, por ejemplo, por serigrafía o fotolitografía, sirviendo el ácido para eliminar el metal en ciertas zonas no cubiertas por la máscara, de modo que se forman las aberturas de la rejilla.

El espesor de la capa metálica y, por tanto, la altura de la rejilla resultante, es del orden de varias centenas de nanómetros, típicamente de 0,5 a 1 µm, preferiblemente de 0,6 a 0,8 µm. La longitud de los brazos de la rejilla generalmente está comprendida entre 10 µm y aproximadamente 100 µm.

En un primer modo de realización del proceso según la invención, la etapa (d) se implementa después de la etapa (c), de modo que la rejilla metálica esté en contacto con la capa de TCO pero no con la capa de barrera de óxido metálico.

En un segundo modo de realización, la etapa (d) se implementa después de la etapa (b) y antes de la etapa (c), de modo que la rejilla metálica esté en contacto a la vez con la capa de barrera de óxido metálico dieléctrico y con la capa de TCO.

La rejilla metálica constituye siempre un relieve, porque incluso cuando la capa de TCO se deposita sobre la rejilla metálica, como en este segundo modo de realización, es evidente, teniendo en cuenta los espesores respectivos de estas dos estructuras (de 0,05 a 0,2 µm para la capa de TCO, de 0,5 a 1 µm para la rejilla), que la capa de TCO no llega a recubrir y nivelar este relieve.

En cualquier caso, la rejilla metálica debe estar cubierta pues por una capa de pasivado que, por supuesto, deja libres las aberturas grabadas por el ácido, que constituyen las zonas iluminadas del OLED final. El recubrimiento de la rejilla de electrodo por una capa de pasivado es parte igualmente de los conocimientos generales del experto en la materia especializado en la fabricación de OLED.

Antes de la aplicación de las capas emisoras de luz, el sustrato para OLED se cubre ventajosamente de manera conocida con un material orgánico de inyección de agujeros, tal como PEDOT/PSS (polietilendioxitiofeno/poli(estireno sulfonato)) que permite nivelar el relieve del sustrato descrito anteriormente.

Ejemplo, no conforme a la presente invención, pero que ilustra el principio de la presente invención.

Se deposita sobre una lámina de vidrio mineral, de un espesor de 0,7 mm, una capa de un esmalte de alto índice, por fusión de una frita de vidrio que tiene la siguiente composición (% en peso): 65% de Bi_2O_3, 12,6% de ZnO, 12,9% de SiO_2, 2,6% de Al_2O_3 y 6,9% de B_2O_3.

Se deposita una pasta de frita de vidrio en un medio orgánico (75% en peso de frita, 22% en peso de disolvente orgánico volátil y 3% de etilcelulosa) por serigrafía, se seca (aproximadamente 20 minutos a 130ºC), la etilcelulosa se elimina por un tratamiento térmico de 20 minutos a 430ºC, después la frita se lleva a 540ºC durante 10 minutos. Esta fusión se implementa a presión atmosférica, lo que se traduce en la formación de numerosas burbujas de aire en la capa de esmalte. La capa de esmalte de alto índice así formada presenta defectos de superficie debidos a las burbujas de aire inmovilizadas durante el transcurso de la fragmentación.

La figura 1 muestra dos imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de una burbuja parcialmente abierta (*bubble partially open*), y totalmente abierta (*open bubble*) en la superficie del esmalte.

Se depositan entonces sobre estas dos muestras de sustrato que llevan el esmalte de alto índice una capa de Al_2O_3 de un espesor de 10 nm y 50 nm respectivamente. La figura 2 muestra, a la izquierda, imágenes tomadas con el MEB de dos defectos de superficie (burbujas de aire inmovilizadas durante el transcurso de la fragmentación) detectadas sobre estos esmaltes protegidos por la capa de ALD.

Se añade entonces a estos mismos sustratos una etapa de grabado al ácido con una disolución de ácido fosfórico a pH < 1, 100 segundos a una temperatura de 45ºC.

La figura 2 muestra, a la derecha, las imágenes tomadas con el MEB de los mismos defectos de la superficie después de la etapa de grabado. Se constata que su aspecto es estrictamente idéntico al de antes del grabado.

A título comparativo, la figura 3 muestra dos imágenes tomadas con el MEB de defectos de la superficie observados después del grabado al ácido (una disolución de ácido fosfórico a pH < 1, 100 segundos a una temperatura de 45ºC) de una capa metálica depositada sobre un ánodo de ITO (espesor de aproximadamente 150 µm), depositada ella misma sobre una capa de barrera de SiON de un espesor de 100 nm sobre un esmalte de la composición indicada anteriormente, estando depositados el ánodo de ITO y la capa de barrera por pulverización catódica con magnetrón.

Estos defectos (mismos aumentos que en la figura 2) tienen una dimensión considerablemente más importante que las burbujas de aire originales.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo transparente soportado para OLED, que comprende, sucesivamente

(i) un sustrato transparente de vidrio mineral,

(ii) una capa difusora formada por un esmalte de alto índice que tiene un índice de refracción (a λ = 550 nm) al menos igual a 1,7 y que contiene al menos 30% en peso de Bi_2O_3,

(iii) una capa de barrera de al menos un óxido metálico dieléctrico seleccionado del grupo constituido por Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 y HfO_2, depositada por depósito de capa atómica (ALD),

(iv) una capa de un óxido conductor transparente (TCO), caracterizada por el hecho de que la capa de barrera depositada por ALD comprende varias capas de Al_2O_3 alternadas capas de óxidos de índice más alto (n>2) seleccionados entre TiO_2, ZrO_2 y HfO_2.

2. Electrodo según la reivindicación 1, que comprende, además, una rejilla metálica por debajo o por encima de la capa de TCO y directamente en contacto con ella.

3. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de barrera depositada por ALD tiene un espesor comprendido entre 5 y 200 nm, preferiblemente entre 10 y 100 nm.

4. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el esmalte de alto índice que forma la capa difusora contiene elementos difusores de la luz, dispersados en el espesor de la capa.

5. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la interfaz entre el esmalte de alto índice y el medio de índice inferior subyacente presenta un perfil de rugosidad con una diferencia media aritmética R_a al menos igual a 0,1 µm, preferiblemente comprendida entre 0,2 y 5 µm, en particular entre 0,3 y 3 µm.

6. OLED que comprende un electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

7. Proceso de fabricación de un electrodo soportado transparente para OLED según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas sucesivas siguientes

(a) provisión de un sustrato transparente que lleva, sobre una de sus caras, una capa difusora formada por un esmalte de alto índice que contiene al menos 30% en peso de Bi_2O_3,

(b) formación, por depósito de capa atómica (ALD), de una capa de barrera que comprende varias capas de Al_2O_3 alternadas con capas de óxido de índice más alto (n>2) seleccionados entre TiO_2, ZrO_2 y HfO_2, sobre el esmalte de alto índice y directamente en contacto con este,

(c) formación de una capa de un óxido conductor transparente (TCO) por debajo de la capa de óxido metálico dieléctrico (b).

8. Proceso según la reivindicación 7, que comprende, además, una etapa (d) de formación de una rejilla metálica directamente en contacto con la capa de óxido conductor transparente, comprendiendo esta etapa (d) al menos una etapa de grabado al ácido.

9. Proceso según la reivindicación 8, en el que en la etapa (d) se implementa después de la etapa (b) y antes de la etapa (c), de modo que la rejilla metálica esté en contacto a la vez con la capa de barrera de óxido metálico dieléctrico y con la capa de TCO.

10. Proceso según la reivindicación 8, en el que la etapa (d) se implementa después de la etapa (c), de modo que la rejilla metálica esté en contacto con la capa de TCO pero no con la capa de barrera de óxido metálico.

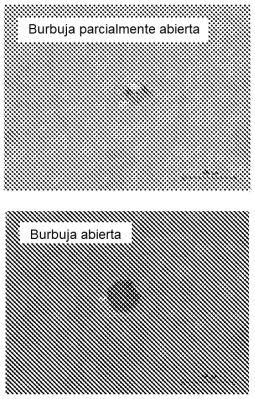

Figura 1

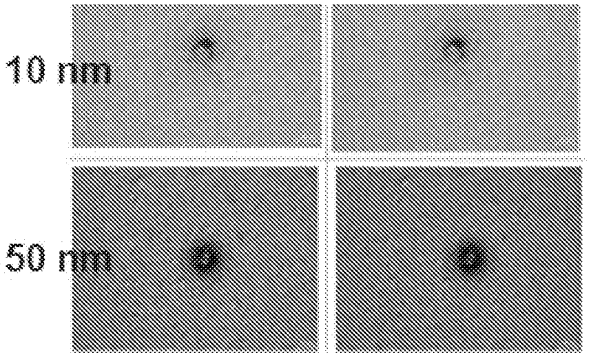

Figura 2

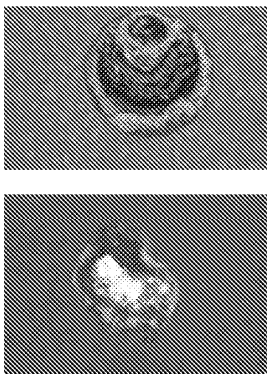

Figura 3

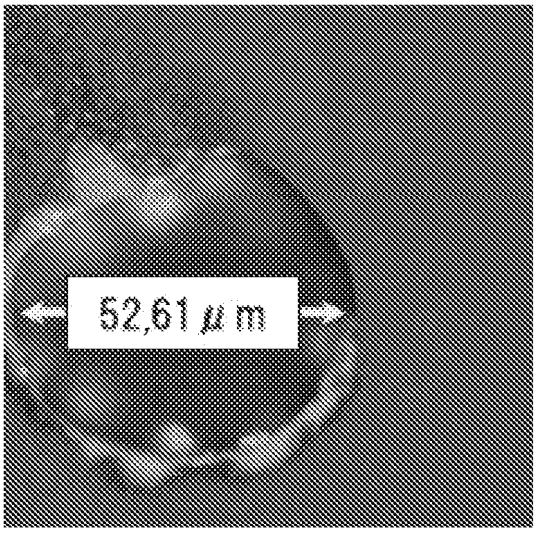

Figura 4