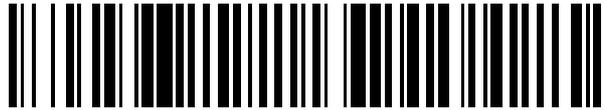


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 713**

51 Int. Cl.:

**H01L 51/52**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2015 PCT/FR2015/051895**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16009132**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2015 E 15754265 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 3170214**

54 Título: **Soporte electroconductor para OLED, OLED que lo incorpora, y su fabricación**

30 Prioridad:

**17.07.2014 FR 1456880**

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

**05.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUIMARD, DENIS y  
BOOZ, JULIEN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 702 713 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**

Soporte electroconductor para OLED, OLED que lo incorpora, y su fabricación

La presente invención tiene como objeto un soporte electroconductor, el dispositivo electroluminiscente orgánico que lo incorpora y su fabricación.

5 Los diodos electroluminiscentes orgánicos llamados OLED (para "Organic Light Emitting Diodes" en inglés) incluyen clásicamente un material o un apilamiento de materiales electroluminiscentes orgánicos alimentado con electricidad mediante dos electrodos enmarcados generalmente con la formación de capas electroconductoras.

10 De forma clásica, el electrodo superior es una capa metálica reflectante por ejemplo de aluminio, y el electrodo inferior es una capa transparente a base de óxido de indio, generalmente óxido de indio dopado con estaño más conocido con la abreviatura de ITO de espesor del orden de 100 a 150nm. Sin embargo, para una iluminación uniforme en grandes superficies, es necesario formar un electrodo inferior discontinuo, típicamente formando zonas de electrodos de algunos milímetros cuadrados y reducir drásticamente la distancia entre cada zona de electrodos, típicamente del orden de una decena de micrones.

15 La solicitud de patente WO2009071822 propone un electrodo inferior alternativo. Más precisamente, el electrodo inferior incluye primeramente un conductor en rejilla aperiódica, con espesor de 1  $\mu\text{m}$ , formado por cadenas irregulares a base de plata, de anchura media A del orden de 3  $\mu\text{m}$ , y espaciados entre sí por una distancia media B del orden de 30  $\mu\text{m}$ , con una relación B/A de 10.

Esta rejilla electroconductoras está fabricada mediante evaporación de plata sobre una máscara dotada de una red de aberturas autoorganizadas. La máscara es retirada posteriormente.

20 De esta forma, para una elección juiciosa de B/A y del espesor, la resistencia cuadrada de esta rejilla, particularmente baja, es de 0,60 Ohmios/cuadrado aproximadamente. La transmisión luminosa  $T_L$  de esta rejilla es de 70% aproximadamente y las cadenas son invisibles para el ojo.

25 Entre las cadenas de la rejilla, una capa de relleno en frita de vidrio fundido que puede ser de alto índice es añadida, en el modo de realización en relación con la figura 3. La superficie formada por las cadenas de la rejilla y de la frita de vidrio fundido es alisada mediante pulido mecánico empleando por ejemplo un pulido con aluminio o con óxido de cerio. Para la fabricación del electrodo, se deposita frita de vidrio entre las cadenas de la rejilla y más allá hasta formar una sobrecapa sobre las cadenas. Después del recocido, se enrasa la superficie hasta nivel de las cadenas.

30 Un revestimiento electroconductor que cubre la rejilla y la capa de relleno preserva el alisado y permite repartir la corriente. El revestimiento electroconductor es ITO depositado mediante pulverización para obtener una resistividad  $\rho_1$  del orden de  $10^{-4}$  ohmios.cm, con un espesor a partir de 40 nm donde se deposita PEDOT/PSS por vía líquida.

La solicitud de patente WO02008139934 propone también un electrodo rejilla anclado en una capa de bajo índice.

La solicitud de patente EP2278852 propone a la inversa un electrodo clásico de capa completa sobre una capa de la aplanado de una capa de extracción lo más lisa posible.

35 La solicitud de patente EP0888035 divulga un método para formar un material metálico en unas cavidades con el fin de reducir la resistencia del electrodo transparente, incluyendo el método: la realización de una máscara discontinua sobre una capa con un arreglo de aberturas transversales dado, el grabado de la capa a través de las aberturas que atraviesan la máscara, y el depósito de un material metálico en las cavidades. Incluso si estos electrodos contribuyen además al aumento del rendimiento global del dispositivo OLED (rendimiento luminoso, uniformidad de iluminación...) Estos rendimientos pueden ser incluso mejorados.

40 A este efecto, la presente invención del soporte conductor para OLED incluye en este orden:

-un sustrato vítreo (transparente, eventualmente translúcido principalmente si está texturizado en la superficie), vidrio orgánico o mineral de índice de refracción  $n_1$  en una gama que va desde 1,3 a 1,6 con una primera cara principal, llamada primera superficie.

45 -un electrodo, el cual incluye una capa dispuesta en rejilla, dicha rejilla metálica, de material(es) metálico(s) (puro o aleación, preferentemente monocapa incluso multicapa) que presentan una resistencia por cuadrado inferior a  $20\Omega/\square$ , mejor a  $10\Omega/\square$ , la rejilla metálica presenta un espesor  $e_2$  de al menos 100 nm y preferentemente de más de 1500 nm, estando formada la rejilla por cadenas (dicho de otro modo pistas) que tienen una anchura A inferior o igual a 50  $\mu\text{m}$ , y estando separadas por una distancia entre cadenas B inferior o igual a 5000  $\mu\text{m}$ , estas cadenas están separadas por una pluralidad de dominios no electroconductores eléctricamente aislantes de índice de refracción superior a 1,65,

50 el soporte incluye del lado de la primera superficie:

-una capa de extracción de luz, eléctricamente aislante, típicamente por difusión de volumen y/o de superficie de la luz, de espesor  $e_0$  dado, preferentemente incluyendo (constituida por):

-la primera superficie del sustrato que es difusora (texturizada para ser difusora) y/o

5 -una capa tradicional difusora (preferentemente directamente) sobre la primera superficie del sustrato (plano o texturizado), de material, preferentemente (esencialmente) mineral, con elementos difusores, por ejemplo material que tiene un índice de refracción  $n_4$  de 1,7 a 2,3 preferentemente de 1,80 a 2,10 y en particular de 1,85 a 2,00 y con unos elementos difusores preferentemente de índice de refracción  $n_e$  distinto de  $n_4$ , preferentemente distinto por al menos 0,1, preferentemente por al menos 0,2 y en particular por al menos 0,25,

10 -una capa parcialmente estructurada en cuanto al espesor, eléctricamente aislante, de composición dada de índice de refracción  $n_3$  de 1,70 a 2,3, preferentemente de 1,80 a 2,10 y en particular de 1,85 a 2,00, que está (preferentemente directamente) sobre la capa de extracción de la luz, capa parcialmente estructurada principalmente subyacente y en contacto con la rejilla, - en caso contrario la separación en valor absoluto  $n_3-n_4$  es preferentemente inferior a 0,1-, capa parcialmente estructurada formada:

-por una región estructurada (lo más alejada de la capa de extracción de luz, dicho de otro modo región alta) con unas cavidades, región, preferentemente eléctricamente aislante, incluyendo los dominios no electroconductores, las cavidades que contienen la rejilla metálica,

15 -por otra región (no estructurada), bajo la rejilla metálica (y directamente bajo la región estructurada), y (preferentemente directamente) bajo la capa de extracción de la luz, y preferentemente eléctricamente aislante.

20 La rejilla que aflora bajo la superficie, llamada superficie alta (la más alejada del sustrato), de los dominios no electroconductores y la separación H entre la superficie alta y la superficie de la rejilla metálica (llamada superficie superior, lo más alejada del sustrato) es, en valor absoluto, superior a 100 nm, incluso superior a 150 nm, y preferentemente inferior o igual a 500 nm. H se mide entre la superficie alta y el medio de la superficie de la cadena. Y las cadenas presentan según su longitud una zona central entre unas zonas laterales (planas) que aflora la superficie alta.

Intercalando entre la rejilla y el sustrato vítreo dicha capa de extracción de luz con una función de difusión de la luz se aumenta de forma considerable el rendimiento óptico.

25 Situando la capa de extracción de la luz bajo la rejilla y no entre la rejilla, se puede ajustar independientemente el espesor de la rejilla (que influyen su resistencia cuadrada principalmente) y el espesor de esta capa de extracción de luz (que influye en sus propiedades de extracción de luz). El espesor total E entre la primera superficie de sustrato y la (cara inferior de la) rejilla metálica es preferentemente de al menos 1  $\mu\text{m}$ , mejor entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ .

30 Además, las cadenas son alargadas -distintas, preferentemente interconectadas (al menos en la región emisora de luz) principalmente en malla-

35 Durante los ensayos, la solicitante ha constatado la importancia de una separación suficiente entre la superficie de la rejilla y la superficie alta. En efecto en el caso de rejillas sobre la superficie, o bajo la superficie, valores más pequeños de H, la solicitante ha observado la aparición de protuberancias de altura H1 del orden de 20 nm a 200 nm y de anchura W1 a media altura del orden de 20 a 500 nm que bordean los bordes interiores de las zonas laterales (bordes opuestos a los bordes exteriores en contacto con la capa parcialmente estructurada, que se sitúan en la superficie alta). Estas protuberancias son continuas o discontinuas. Estas protuberancias son perjudiciales ya que son susceptibles de aumentar las corrientes de fuga. La separación H según la invención permite reducir significativamente estas protuberancias y su altura incluso suprimirlas.

40 El hecho de que cada zona lateral aflore en la superficie alta viene del procedimiento de fabricación: depósito por vía líquida del material, como el depósito autocatalítico ("electroless" en inglés) que se basa en la reducción de una sal metálica en solución, depósito realizado a través de las aberturas de una capa de máscara sobre la capa parcialmente estructurada mediante grabado húmedo. Este fenómeno de afloramiento es independiente del espesor del metal.

45 En particular, en el ejemplo de un depósito mediante plateado ("silvering" en inglés), la plata es depositada en las cavidades a través de aberturas de una capa de enmascaramiento. Las cavidades son más anchas que las aberturas de la capa de enmascaramiento por el hecho de que el grabado lateral que interviene durante la formación de la capa parcialmente estructurada mediante grabado húmedo. La plata se deposita sobre los flancos y sobre la superficie llamada interna de la capa de enmascaramiento está situada por encima de cada cavidad, superficie interna en el plano de la superficie alta y por tanto que sobrepasa unos flancos de cada cavidad.

50 Con una separación H pequeña, las protuberancias son generadas durante la retirada de la capa de enmascaramiento en esta zona de contacto con la plata. Se supone que cuando la separación H es pequeña (cadenas casi aflorantes) la ruptura entre la plata depositada en la cavidad y la de los flancos de la capa de enmascaramiento es más delicada de realizar a causa de una zona de contacto plata/capa de enmascaramiento más grande.

55 La mayoría de las cadenas e incluso cada cadena según la invención puede estar desprovista de estas protuberancias. Según la invención, la superficie de cadena, preferentemente de plata, es considerada como estando desprovista de protuberancias cuando estas protuberancias que bordean los bordes interiores de las zonas laterales tienen una altura

inferior a 10 nm.

De forma preferida, la rejilla metálica es de plata y obtenida mediante plateado. Se prefiere incluso por simplicidad que la rejilla metálica esté directamente en contacto con la capa parcialmente estructurada (sin capa entre la rejilla y el fondo de las cavidades).

5 Durante un depósito físico en fase vapor ("PVD"), una pulverización catódica de magnetrón, por efecto de sombreado a través de las aberturas de una capa de enmascaramiento tal como una (foto)resina, las zonas laterales de las cadenas están en cubetas, formando una estructura de morfología de profundidad equivalente a la altura de las cavidades  $e_c$  susceptible de generar cortocircuitos cuando el OLED es fabricado a continuación. En este tipo de depósito, la cadena no tiene zona lateral que aflore la superficie alta para una rejilla bajo la superficie.

10 Además, el plateado es simple, menos complejo (sin instalaciones en vacío etcétera) que el depósito físico en fase vapor "PVD", y conviene para cualquier tamaño de rejilla. Por otra parte, la conductividad eléctrica de la plata depositada por plateado es suficiente (típicamente 30% a 40% inferior a la de una rejilla de plata realizada mediante PVD).

15 Las zonas laterales que afloran la superficie alta son planas, lisas por el hecho de su contacto con la capa de enmascaramiento (fotoresina) ella misma de superficie interna plana, lisa. La superficie interna reproduce en cuanto a ella el carácter liso, plano de la superficie alta. El grabado húmedo no genera rugosidades en la superficie interna y los flancos y fondo de las cavidades son igualmente lisos. La discontinuidad entre zona lateral y zona central es menos marcada que para un depósito mediante PVD, discontinuidad de amplitud H ampliamente inferior a  $e_c$ .

20 Preferentemente, el parámetro de rugosidad  $R_q$  (de la superficie) de las zonas laterales (planas) es de como mucho 5 nm e incluso como mucho 3 nm e incluso como mucho 2 nm o también 1 nm. Y preferentemente el  $R_{max}$  (altura máxima) en cada zona lateral (plana) es como mucho 20 nm e incluso como mucho 10 nm. Estas zonas laterales lisas son una condición necesaria para disminuir las corrientes de fuga.

Estas ramas de rugosidades son obtenidas para una rejilla depositada mediante plateado con la capa de enmascaramiento de fotoresina como ya se ha descrito.

25 Preferentemente, cada zona lateral es de anchura  $L_1$  superior a la altura  $e_c$  de la cavidad y con  $L_1 \leq 2e_c$  e incluso  $L_1 \leq 1,4e_c$ . La rugosidad de superficie de la zona central, bajo la superficie de la superficie alta, puede ser superior a la rugosidad de la superficie de las zonas laterales (lisas) para un depósito por vía líquida como el depósito autocatalítico (por plateado etcétera). El parámetro de rugosidad  $R_q$  (o rms) en la zona central (la más rugosa) puede ser de al menos 10 nm e incluso de al menos 20 nm y preferentemente de más de 60 nm. E incluso el parámetro de rugosidad  $R_{max}$  (altura máxima) en la zona central (la más rugosa) puede ser de al menos 100 nm e incluso de al menos 150 nm y preferentemente de más de 500 nm.

La rugosidad de la zona central aumenta con el espesor de la rejilla metálica.

$R_{max}$  y  $R_q$  de la rejilla pueden estar definidos según la norma ISO4287 y medidos por microscopía de fuerza atómica.

35 Según la invención una zona lateral que aflora la superficie alta puede estar rigurosamente sobre el mismo plano que la superficie alta o alejarse como mucho 10 nm e incluso como mucho 5 nm.

Ventajosamente, la rejilla metálica según la invención puede presentar una resistencia cuadrada inferior o igual a 10 ohmios/cuadrado, preferentemente inferior o igual a 5 ohmios/cuadrado e incluso 1 Ohmio/cuadrado.

40 El/o los materiales de la rejilla metálica son elegidos en el grupo formado por la plata, el cobre, incluso el níquel, principalmente material puro y puede ser una aleación a base de estos metales. La rejilla está realizada preferentemente a base de plata.

La rejilla metálica puede ser preferentemente monocapa (plata) incluso multicapa (preferentemente con al menos 80% e incluso 90% de plata).

La rejilla metálica puede ser multicapa, principalmente multicapa de plata, e incluir (incluso está constituida)- en este orden-:

45 -una primera capa metálica (directamente sobre el fondo de las cavidades o capa metálica lo más próxima al fondo de las cavidades), preferentemente en un primer material metálico, que es preferentemente a base de plata incluso constituida por plata, formando menos de 15% e incluso 10% del espesor total  $e_2$  de la rejilla y/o por al menos 3nm, 5 nm incluso por al menos 10 nm, y preferentemente por al menos 100 nm incluso 50 nm.

50 -una segunda capa metálica (sobre la primera capa, alejándose del sustrato), principalmente con una interfaz identificable con la primera capa, a base de un segundo material metálico que es preferentemente elegido de entre la plata, el aluminio o el cobre, formando al menos el 70%, 80% e incluso 90% del espesor total  $e_2$  de la rejilla de la segunda capa que es preferentemente a base de plata incluso constituida por plata principalmente como la primera capa.

5 Se puede principalmente formar una primera capa metálica a base de plata según un primer método de deposición por ejemplo depositado mediante plateado preferentemente del espesor de al menos 20 nm incluso de al menos 30 nm, o mediante depósito en vacío (pulverización) y una segunda capa metálica base de plata del espesor de al menos 3nm incluso 5 nm, según un segundo método de depósito preferentemente que es el electro-depósito. La ventaja del electro-depósito es una tasa de utilización de plata más grande que el plateado y un procedimiento menos costoso que la pulverización.

10 La rejilla metálica puede ser multicapa con capas de materiales distintos, por ejemplo, con una última capa de protección contra la corrosión (agua y/o aire), por ejemplo, metálica, de un material distinto de la capa metálica subyacente, principalmente distinto de la plata, de espesor inferior a 10 nm incluso inferior a 5 nm o incluso 3 nm. Esta capa es útil en particular para una rejilla a base de plata.

La rejilla metálica puede ser además multicapa con dos capas de materiales distintos, puede ser por ejemplo bicapa, y compuesta:

15 -por una (única) capa metálica de los materiales anteriormente citados, preferentemente a base incluso de plata, de espesor de al menos 100 nm preferentemente, por ejemplo, depositada mediante plateado o depósito en vacío (pulverización),

-y por una sobrecapa de protección contra la corrosión (agua y/o aire), por ejemplo, metálica, y material distinto al de la capa metálica, principalmente distinto de la plata, de espesor inferior a 10 nm, mejor inferior a 5 nm o incluso 3 nm.

La rejilla metálica puede ser una capa metálica, la plata y está revestida por una sobrecapa de protección, principalmente temporal, principalmente polimérica.

20 La rejilla metálica puede estar depositada preferentemente directamente sobre la capa parcialmente estructurada incluso sobre una subcapa dieléctrica, principalmente de enganche (con función de enganche para facilitar el depósito de material de la rejilla). La subcapa está directamente sobre las cavidades (el fondo y preferentemente todo o parte de los flancos de las cavidades) de la capa parcialmente estructurada y preferentemente está ausente en la superficie alta, capa de enganche de preferencia mineral, principalmente dióxido(s), por ejemplo, un óxido transparente conductor. La subcapa dieléctrica es de espesor  $e_A$  inferior a 30 nm incluso a 10 nm. Esta capa de enganche se deposita fácilmente mediante pulverización catódica de magnetrón.

El espesor  $e_2$  de la rejilla metálica es inferior a la altura  $e_c$  de las cavidades entre los dominios no electroconductores de preferencia  $e_c$  es superior a 200 nm, incluso superior a 250 nm o 500 nm.

30 Se elige A inferior o igual a 50  $\mu\text{m}$  para limitar la visibilidad al ojo desnudo de las cadenas y  $e_2$  de al menos 100 nm para alcanzar el objetivo de  $R_{\text{cuadrado}}$  bajo más fácilmente.

Las cadenas están interconectadas en la zona activa del OLED o conectadas (únicamente) a través de sus extremidades con contactos eléctricos.

35 La presencia de elementos difusores en gran número en la superficie de la capa adicional difusora única o la texturización de la primera superficie difusora podría ser fuente de cortocircuitos repercutiendo una rugosidad demasiado fuerte sobre la rejilla que sería depositada directamente encima.

40 Se prefiere por tanto que la rejilla no esté en contacto con la superficie de la capa de extracción de luz sino que la rejilla esté anclada en la capa parcialmente estructurada cuya superficie alta es preferentemente plana localmente al menos a la escala pertinente para los cortocircuitos ya sea en una gama de longitud inferior a 50  $\mu\text{m}$  y por ejemplo superior a 100  $\mu\text{m}$ . La rejilla puede ser con forma de cadenas lineales paralelas entre sí y unidas (entre sí) a unos contactos eléctricos en sus extremidades y/o también con forma de motivos cerrados o mallas (cadenas interconectadas entre sí que definen motivos cerrados), por ejemplo, geométricas (rectángulo, cuadrado, polígono, nido de abeja...) y de forma irregular y/o de tamaño irregular. La rejilla puede tener una zona de líneas (cadenas o pistas en bandas) y una zona con motivos cerrados (cadenas o pistas en malla). Se adapta la estructura de la capa parcialmente estructurada a este efecto.

45 El espesor  $e_2$  no es necesariamente constante en una cavidad. Preferentemente está definido en el centro de la superficie de la cadena. La anchura A no es necesariamente constante en una calidad dada.

50 Preferentemente está definida a nivel de la superficie superior de la rejilla. Se puede definir B a nivel de la superficie superior de la rejilla como la distancia máxima entre las cadenas principalmente correspondiendo a una distancia máxima entre dos puntos de una malla o la distancia máxima entre dos cadenas distintas próximas del tipo surcos (rectos o no).

A y B pueden variar de una cadena a otra. La rejilla puede ser irregular y/o los bordes de las cadenas pueden estar inclinados, las dimensiones A y B son por tanto preferentemente dimensiones medias en las cadenas como en  $e_2$ . El espesor  $e_2$  (definido en el centro de la superficie de la cadena) puede ser inferior a 1500 nm, mejor de 1000 nm, principalmente en una gama que va de 100 nm a 1000 nm, o inferior a 800 nm y en particular en una gama que va de

## ES 2 702 713 T3

200 nm a 800 nm.

La anchura A es preferentemente inferior a 30  $\mu\text{m}$ . A esta preferentemente en una gama que va de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , incluso preferentemente de 1,5 a 20  $\mu\text{m}$  o incluso de 3  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ . B puede ser de al menos 50  $\mu\text{m}$  e incluso de al menos 200  $\mu\text{m}$  y B es inferior a 5000  $\mu\text{m}$ , mejor inferior a 2000  $\mu\text{m}$  incluso a 1000  $\mu\text{m}$ .

- 5 Otra característica de la rejilla metálica según la invención es una tasa de cobertura T que es preferentemente inferior a 25% e incluso mejor a 10%, e incluso a 6% o a 2%.

En particular se puede desear que B esté entre 2000 y 5000  $\mu\text{m}$  cuando  $e_2$  está entre 800 y 1500 nm y A está comprendido entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ . Esto corresponde a una tasa de cobertura comprendida entre 0,4 y 6,0%.

- 10 En particular, se puede desear un valor de B entre 200 y 1000  $\mu\text{m}$  cuando  $e_2$  es inferior a 500 nm y A está comprendido entre 3 y 20  $\mu\text{m}$  o 3 a 10  $\mu\text{m}$ . Esto corresponde a una tasa de cobertura comprendida entre 0,5 y 22% o 0,5 a 11%.

Las cavidades (formadas en rejilla, que definen la disposición de la rejilla metálica) están parcialmente rellenas por la rejilla metálica. Las cavidades están delimitadas por un fondo y unos flancos que forman habitualmente una cubeta.

- 15 Las cavidades que separan los dominios no electroconductores pueden ser de una altura  $e_c$  superior a 200 nm, e incluso de al menos 250 nm o 500nm y preferentemente inferior a 1500nm o 1200 nm y de anchura  $A_c$  inferior o igual a 30  $\mu\text{m}$ .  $e_c$  es tomado en el centro de la cavidad.  $A_c$  es tomado preferentemente en el fondo de la cavidad.

Las cavidades pueden formar surcos (unidimensionales), regularmente espaciados o no principalmente disjuntos (al menos en la zona emisora de luz) de cualquier forma por ejemplo rectos o sinuosos.

- 20 Las cavidades pueden formar un mallado es decir una red de aberturas interconectadas (bidimensional), periódica o aperiódica, de malla regular o irregular, de cualquier forma: geométrica principalmente (cuadrada, rectángulo, nido de abeja). La malla puede estar definida por una anchura máxima entre dos puntos por una malla  $B_c$ .

Se define una distancia horizontal L (entre la extremidad de la superficie alta y la extremidad la más próxima al fondo de la cavidad) tal como L es superior a  $e_c$  y  $L \leq 2e_c$  o incluso  $L \leq 1,4e_c$ . L es a menudo superior a  $e_c$  cuando se utiliza el grabado húmedo para formar la capa parcialmente estructurada.

- 25  $L_1$  es generalmente sensiblemente igual a esta distancia horizontal L. Más precisamente es la anchura  $L_0$  de la superficie interna que sobrepasa la capa de enmascaramiento que es sensiblemente igual a la distancia horizontal L.  $L_1$  vale  $L_0 + e_2$  aproximadamente. Se prefiere así limitar el escalonamiento (lateral) de las cavidades para reducir al máximo la anchura de las cadenas. Para un  $R_{\text{cuadrado}}$  dado se privilegia un gran espesor a un tamaño ancho de las cadenas para ganar transparencia.

- 30 La capa parcialmente texturizada está, preferentemente sobre la capa de extracción de la luz, en particular preferentemente apta para cubrir o colmar el perfil de rugosidad de la primera superficie difusora del vidrio o de una capa adicional difusora. La superficie alta de la capa parcialmente estructurada no reproduce por tanto (ni amplifica) la rugosidad de la primera superficie difusora del vidrio o de la capa adicional difusora.

Es por tanto preferible que la capa parcialmente estructurada tenga pocas o ninguna partícula difusora, e incluso no tenga una función difusora (significativa).

- 35 Para preservar la superficie alta y hacerla lo más lisa posible localmente (al menos) la región estructurada principalmente de materiales vítreos y preferentemente de esmalte, está preferentemente exenta de partículas difusoras en todo su espesor.

Se puede así preferir que la región estructurada, preferentemente eléctricamente aislante, preferentemente de material vítreo e incluso mejor de esmalte, contenga pocos o ningún poro en su superficie e incluso en su espesor.

- 40 Y preferentemente para preservar la superficie del fondo de las cavidades, la región baja, principalmente de materiales vítreos y preferentemente de esmalte, está preferentemente exenta de partículas difusoras en todo su espesor. La región baja contiene eventualmente (únicamente) unos poros (burbuja de aire o de gas), difusores o no, principalmente de concentración volúmica inferior a 0,5%, preferentemente inferior a 0,2% y en particular inferior a 0,1%.

- 45 En lo que concierne a la difusión de la luz, la región baja, principalmente de materiales vítreos y preferentemente de esmalte, puede contener poros pero en una cantidad tan pequeña y/o tan pequeños (no difusores) que no hacen que la capa parcialmente estructurada difusora, principalmente no aumente el valor del desenfoque del conjunto sustrato/capa de extracción de la luz/capa parcialmente estructurada respecto del desenfoque del sustrato/capa de extracción de la luz únicamente.

- 50 La capa parcialmente estructurada, principalmente de materiales vítreos y preferentemente de esmalte, puede contener poros en una cantidad tan pequeña y/o tan pequeños (no difusores) que no hacen que esta capa (significativamente) difusora y preferentemente perturbe la superficie alta.

## ES 2 702 713 T3

La superficie alta de la capa parcialmente estructurada, principalmente de materiales vítreos y de preferencia de esmalte, puede presentar preferentemente una rugosidad Ra parámetro bien conocido Ra que es la separación media aritmética del perfil) inferior a 5 nm, mejor 3nm e incluso 1nm. Ra puede estar definido según la norma ISO4287 y medida mediante microscopía de fuerza atómica.

- 5 La superficie de la capa destinada a formar la capa parcialmente estructurada puede presentar unas ondulaciones a gran escala por ejemplo una altitud de 1  $\mu\text{m}$  sobre 100 a 200  $\mu\text{m}$  de periodo lateral W. Estas ondulaciones no perjudican a la estructuración ya que la anchura de la cavidad  $A_c$  es mucho más pequeña que W.

La capa parcialmente estructurada puede ser de espesor  $e_3$  superior a 3  $\mu\text{m}$  de preferencia inferior a 30  $\mu\text{m}$ .

- 10 Para tener una superficie alta localmente lo más plana, en particular si la capa de extracción de la luz es una capa adicional difusora en matriz de alto índice y con partículas difusoras dispersadas en la matriz, se prefiere tener  $e_3$  superior a 3  $\mu\text{m}$  e incluso 5  $\mu\text{m}$  u 8  $\mu\text{m}$  y también mejor 9  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 30  $\mu\text{m}$  y mejor a 25  $\mu\text{m}$ . La gama preferida es de 9 a 20  $\mu\text{m}$ .

- 15 Para tener una superficie alta localmente lo más plana, en particular si la capa de extracción de la luz incluye una superficie difusora, por ejemplo, la primera superficie del vidrio, se prefiere  $e_3$  superior a 5  $\mu\text{m}$  e incluso a 8  $\mu\text{m}$  y todavía mejor 9  $\mu\text{m}$ , y preferentemente  $e_3$  es inferior a 30  $\mu\text{m}$  y mejor inferior o igual a 25  $\mu\text{m}$ . La gama preferida es de 10 a 20  $\mu\text{m}$ .

En un modo de realización ventajoso, robusto y simple de realizar, la capa parcialmente estructurada eléctricamente aislante, es mineral, preferentemente a base de óxido(s) o esencialmente de óxido(s), y también preferentemente un material vítreo, en particular un esmalte, a base de frita de vidrio fundido.

- 20 La capa parcialmente estructurada puede por ejemplo estar constituida de materiales vítreos (esmalte etcétera) de la capa adicional difusora, o de cualquier otro material vítreo.

Cuando los materiales vítreos son idénticos, la interface entre la capa adicional difusora y la capa parcialmente estructurada no está obligatoriamente "marcada"/observable incluso si están depositadas una después de la otra.

- 25 La capa parcialmente estructurada de esmalte puede contener poros pero en cantidad tan pequeña y/o tan pequeños que no hacen que la capa (significativamente) difusora y/o preferentemente no perturben la superficie alta.

- 30 La capa de extracción de la luz adicional puede incluir una superficie difusora (con contraste de índice con la capa parcialmente estructurada) y/o de elementos difusores (partículas; poros etcétera) dispersados en el medio (mineral, medio vidrio, principalmente esmalte etcétera preferentemente de alto índice. La superficie difusora puede estar formada por partículas que sobresalen de un medio (mineral, mejor vítreo, principalmente esmalte etcétera) con un contraste de índice con la capa parcialmente estructurada.

La capa adicional difusora puede ser monocapa o multicapa, puede tener un gradiente de elementos difusores (preferentemente un decrecimiento de elementos difusores principalmente de partículas y/o de burbujas en dirección de la rejilla) principalmente ser una bicapa con un gradiente de elementos difusores y/o de elementos difusores distintos (naturales y/o concentración).

- 35 La capa adicional difusora principalmente de esmalte puede tener un espesor  $e_4$  comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 80  $\mu\text{m}$ , en particular de 2 a 30  $\mu\text{m}$  e incluso de 3 a 20  $\mu\text{m}$ .

- 40 Los elementos difusores, en particular las partículas difusoras, pueden estar repartidas de forma homogénea en el material vítreo, pueden alternativamente estar repartidas de forma heterogénea, preparando por ejemplo gradientes. La capa adicional difusora puede igualmente estar constituida por varias capas elementales que se diferencian una de la otra por una naturaleza, un tamaño o una proporción diferente de elementos difusores.

Preferentemente, los elementos difusores están elegidos de entre las partículas y los poros. La capa adicional difusora puede contener a la vez partículas y poros.

- 45 Las partículas están preferentemente elegidas de entre las partículas de alúmina, de circonio, de silicio, de dióxido de titanio, de carbonato de calcio, de sulfato de bario. La capa difusora puede incluir un único tipo de partículas, o varios tipos de partículas diferentes.

Los elementos difusores presentan preferentemente una dimensión característica que permite una difusión de la luz visible. Los elementos difusores (partículas principalmente) tienen preferentemente un diámetro medio, determinado por DLS ("Dynamic light scattering" en inglés), comprendido entre 0,05 y 5  $\mu\text{m}$ , en particular entre 0,1 y 3  $\mu\text{m}$ .

- 50 La concentración másica de partículas difusoras de la capa adicional difusora está preferentemente comprendida en un dominio que va de 0,2 a 10%, principalmente de 0,5 a 8%, e incluso de 0,8 a 5%.

Aunque la naturaleza química de las partículas difusoras no esté particularmente limitada, han sido elegidas preferentemente de entre las partículas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{SiO}_2$ .

Es posible una capa difusora con la forma de material polimérico que incluye partículas difusoras por ejemplo descritas en EP1406474.

5 La capa adicional difusora eventual es preferentemente mineral, a base de óxido(s), mejor esencialmente de óxido(s), y la capa parcialmente estructurada es preferentemente mineral, preferentemente a base de óxido(s), notablemente idéntica a la capa adicional difusora y preferentemente el vidrio es mineral.

En una realización preferida, la capa adicional difusora es una capa mineral, directamente sobre el sustrato, de material mineral alto índice a base de óxido(s), preferentemente de material vítreo, en particular un esmalte, y los elementos difusores preferentemente son porosidades y/o del tipo mineral (cristales precipitados, partículas huecas o macizas, por ejemplo, óxidos o cerámicas no oxidadas...)

10 Ventajosamente, se prefieren soluciones “todo mineral” principalmente:

-el sustrato y preferentemente de vidrio mineral, la capa de extracción de la luz incluye (incluso está constituida por) una capa adicional difusora con elementos difusores y material que incluye (principalmente está constituido por) un material vítreo, preferentemente un esmalte, la composición de la capa parcialmente estructurada incluye (principalmente está constituida por) un material vítreo, preferentemente un esmalte, composición preferentemente idéntica al material de la capa adicional difusora,

-y/o la primera superficie (que se hace) difusora del sustrato, preferentemente de vidrio mineral, forma parte de, incluso constituye, la capa de extracción de luz y la composición de la capa parcialmente estructurada incluye (principalmente está constituida por) un material vítreo, preferentemente un esmalte.

20 Una capa de esmalte según la invención (capa parcialmente estructurada y/o capa adicional difusora) es obtenida preferentemente por un procedimiento en el cual se mezcla una fritada de vidrio y un medio típicamente orgánico para formar una pasta, que contiene eventualmente partículas difusoras, que se deposita preferentemente mediante serigrafía sobre la primera superficie, de vidrio mineral, antes de cocerla.

Para una capa adicional difusora de esmalte, los poros están preferentemente formados durante la cocción mediante eliminación de compuestos orgánicos, por ejemplo, del medio. Están preferentemente cerrados y no conectados.

25 Unas capas difusoras de alto índice de esmalte y unas capas de esmalte de alto índice sobre unas capas difusoras son conocidas en la técnica y están descritas por ejemplo en EP2178343 y WO2011/089343. Unas composiciones de alto índice están igualmente descritas en las patentes WO2010084922 y WO2010084925.

30 La capa parcialmente estructurada con esmalte de índice  $n_3$ , carece preferentemente de partículas difusoras, puede incluir una fuerte tasa de óxido de bismuto por ejemplo al menos el 40% en peso y mejor con al menos 55% y preferentemente de hasta 85%. Se elige preferentemente un esmalte de temperatura de transición vítrea  $T_g$  inferior a 520 °C y mejor inferior o igual a 500 °C o incluso inferior o igual a 490 °C, y principalmente de al menos 450 °C. La  $T_g$  esta medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DLC para Differential Scanning Calorimetry en inglés). La temperatura de cocción para formar el esmalte es superior a  $T_g$  pero no debe ablandar el sustrato de vidrio. Preferentemente la temperatura de cocción es inferior a 600 °C incluso inferior a 570 °C principalmente cuando  $T_g$  es inferior o igual a 500 °C.

40 La capa adicional difusora, preferentemente contiene partículas difusoras y eventualmente poros, puede (también) ser de esmalte (difusor). Se elige preferentemente un esmalte de temperatura de transición vítrea  $T_g$  inferior a 600 °C y mejor inferior o igual a 550 °C o incluso inferior o igual a 500 °C. El esmalte difusor puede ser de alto índice, de al menos 1,7, incluir una gran tasa de óxido de bismuto por ejemplo de al menos 40% en peso y mejor de al menos 55% en peso y preferentemente de al menos 85%. La  $T_g$  es medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DLC para Differential Scanning Calorimetry en inglés). La temperatura de cocción para formar el esmalte es superior a  $T_g$  pero no debe ablandar el sustrato de vidrio. Preferentemente la temperatura de cocción es inferior a 600 °C incluso inferior a 570 °C principalmente cuando  $T_g$  es inferior o igual a 500 °C.

45 La primera superficie puede ser suficientemente rugosa para ser difusora. Unas interfaces rugosas destinadas a extraer la luz emitida por las capas orgánicas de los OLED son conocidas y descritas por ejemplo en las solicitudes WO2010/112786, WO02/37568 y WO2011/089343. La rugosidad de la primera superficie del sustrato puede ser obtenida por cualquier medio apropiado conocido, por ejemplo, mediante grabado ácido (ácido fluorhídrico), chorro de arena o abrasión. La texturización de la primera superficie del sustrato (hecha) difusora preferentemente es no periódica, principalmente aleatoria, mediante aplicación de luz blanca.

50 La rugosidad del sustrato está caracterizada por el parámetro de rugosidad bien conocido  $R_a$  que es la separación media aritmética del perfil, traduciendo la amplitud media.  $R_a$  puede estar definida según la norma ISO4287 y medida mediante microscopía de fuerza atómica. Típicamente  $R_a$  es micrónica, preferentemente inferior a 5  $\mu\text{m}$  incluso a 3  $\mu\text{m}$ .

55 Mediante el empleo del adjetivo “difusor” para calificar la primera cara difusora y/o la capa adicional difusora, se entiende preferentemente que el desenfoque (del conjunto sustrato vítreo y capa de extracción de luz y

eventualmente de la capa parcialmente estructurada) es de al menos 60%, mejor 70% e incluso 80% o 90%. El desenfoque, a veces llamado "velo" es medido por un medidor de visibilidad, como el de la sociedad BYK, tomando el protocolo definido en la norma ASTM D1003.

5 Cuando el sustrato no tiene una funcionalidad difusora (mediante una primera superficie difusora, rugosa), se prefiere que tenga un desenfoque inferior al 5%, mejor al 2% e incluso inferior al 1%.

Por otra parte, se prefiere:

-que el conjunto sustrato y capa de extracción de la luz tenga una transmisión luminosa  $T_L$  de al menos 40%, incluso 50% y preferentemente una absorción de como mucho 5% incluso 3%,

10 -e incluso que el conjunto sustrato-capa de extracción de luz (preferentemente de material vítreo, de esmalte)-capa parcialmente estructurada (preferentemente de material vítreo, mejor de esmalte y directamente sobre la capa de extracción de la luz) tenga una  $T_L$  de al menos 40% incluso 50%, y preferentemente una absorción de como mucho 5% incluso 3%.

15 La capa parcialmente estructurada según la invención puede ser una gran superficie por ejemplo una superficie superior o igual a 0,005 m<sup>2</sup> incluso superior o igual a 0,5 m<sup>2</sup> o a 1 m<sup>2</sup>. La rejilla según la invención puede estar sobre una gran superficie por ejemplo una superficie superior o igual a 0,02 m<sup>2</sup> incluso superior o igual a 0,5 m<sup>2</sup> o a 1 m<sup>2</sup>.

Se puede añadir una capa típicamente, barrera para los alcalinos:

-entre la primera superficie del sustrato de vidrio mineral (superficie hecha difusora o superficie plana, eventualmente pulida) y la capa adicional difusora.

20 -y/o entre la primera superficie del sustrato de vidrio mineral (superficie hecha difusora o superficie plana, pulida clásica) y la capa parcialmente estructurada de preferencia eléctricamente aislante.

Esta capa por ejemplo depositada mediante depósito físico en fase vapor PVD es generalmente de superficie conforme a la superficie del sustrato, a la superficie subyacente y por tanto no juega (o poco) el papel de rebaje.

25 La capa barrera a los alcalinos puede ser a base de nitruro de silicio, de oxocarburo de silicio, de oxinitruro de silicio, de oxicarbonitruro de silicio, o de silicio, de alúmina, de óxido de titanio, de óxido de estaño, de nitruro de aluminio, de nitruro de titanio, de Ti(Zr)O por ejemplo de espesor inferior o igual a 100 nm o incluso a 30 nm y preferentemente superior o igual a 3 nm incluso a 5 nm. Puede tratarse de una multicapa.

30 Se puede añadir una capa barrera para la humedad sobre el sustrato elegido plástico (de superficie hecha difusora o superficie plana). La capa barrera puede ser a base de nitruro de silicio, de oxocarburo de silicio, de oxinitruro de silicio, de oxicarbonitruro de silicio, o de silicio, alúmina, óxido de titanio, óxido de estaño, de nitruro de aluminio, de nitruro de titanio, por ejemplo, de espesor inferior o igual a 10 nm y preferentemente superior o igual a 3 nm incluso a 5 nm. Se puede tratar de una multicapa.

En la presente invención, todos los índices de refracción están definidos a 550 nm.

35 El soporte electroconductor según la invención puede ser utilizado por un dispositivo electroluminiscente orgánico de emisión por la parte de atrás ("bottom emission" en inglés) o por un dispositivo electroluminiscente orgánico de emisión por la parte de atrás y de delante.

En la presente invención, cualquier capa dieléctrica puede estar dopada. El dopaje se extiende de una forma habitual como exponiendo una presencia del elemento en una cantidad inferior a 10% en masa del elemento metálico en la capa. Un óxido o nitruro metálico puede estar dopado principalmente entre 0,5 y 5%. Toda capa de óxido metálico según la invención puede ser un óxido simple o un óxido mixto dopado o no.

40 En el sentido de la presente invención cuando se precisa que un depósito de capa o de revestimiento (incluyendo una o varias capas) se ha efectuado directamente bajo o directamente sobre otro depósito, es porque no puede tener interposición de ninguna capa entre estos dos depósitos.

45 El soporte electroconductor puede incluir un revestimiento electroconductor que cubre, preferentemente directamente, los dominios no electroconductores y la rejilla metálica, principalmente revestimiento electroconductor de espesor  $e_5$  inferior o igual a 500 nm, de resistividad  $\rho_5$  inferior a 20 $\Omega$ .cm, incluso a 10 $\Omega$ .cm o a 1 $\Omega$ .cm e incluso a 10<sup>-1</sup> $\Omega$ .m y superior a la resistividad de la rejilla metálica, y es de índice de refracción  $n_5$  dado de al menos 1,55 mejor 1,6 y todavía mejor 1,7.

Se prefiere ajustar la resistividad en función de la distancia entre las cadenas. Es tanto más pequeña como que B sea grande.

50 Por ejemplo, para B= 1000  $\mu$ m, y  $e_5$ = 100 nm, se prefiere una resistividad de menos de 0,1 $\Omega$ .cm. Para B de 200  $\mu$ m y  $e_5$ = 100 nm, se prefiere una resistividad de menos de 1 $\Omega$ .cm.

El revestimiento electroconductor según la invención contribuye a un mejor reparto de la corriente.

La superficie del revestimiento electroconductor puede estar destinada preferentemente a estar en contacto con las capas orgánicas de OLED: principalmente la capa de inyección de agujeros ("HIL" en inglés) o la capa de transporte de agujeros ("HTL" en inglés) o formar parte del HIL o del HTL o jugar el papel del HTL o del HIL.

5 La superficie (externa) del revestimiento electroconductor puede además presentar unas ondulaciones a muy gran escala, típicamente superior a 0,1 mm. Por otra parte, el sustrato puede ser curvo.

El revestimiento electroconductor es preferentemente monocapa más que multicapa.

10 La superficie del revestimiento puede reproducir la rugosidad de superficie de la rejilla, principalmente obtenida mediante depósito en fase de vapor. El revestimiento puede ser bajo afloramiento de la superficie alta por encima de la zona central.

El revestimiento puede presentar una capa de adaptación del trabajo de salida que puede tener por ejemplo un trabajo de salida  $W_s$  a partir de 4,5eV y preferentemente superior o igual a 5eV.

15 El revestimiento electroconductor puede también incluir (o preferentemente estar constituido por) una capa mineral de índice de refracción  $n_a$  comprendida entre 1,7 y 2,3, preferentemente que es la última capa de revestimiento (la más alejada del sustrato), principalmente de adaptación del trabajo de salida, preferentemente de espesor inferior a 150 nm, a base de óxido transparente electroconductor, óxido simple o mixto:

-principalmente a base de al menos uno de los óxidos metálicos siguientes, eventualmente dopado: óxido de estaño, óxido de indio, óxido de zinc, óxido de molibdeno  $MoO_3$ , óxido de tungsteno  $WO_3$ , óxido de vanadio  $V_2O_5$ .

20 -de ITO (preferentemente) una capa (principalmente amorfa), por ejemplo, a base de óxido de zinc y de estaño  $SnZnO$ , o a base de óxido de indio y de zinc (denominada IZO), o a base de óxido de indio, de zinc y de estaño (denominada ITZO).

Preferentemente, una capa a base de óxido de zinc esta dopada con aluminio y/o galio (AZO o GZO).

25 Una capa de óxido de  $ZnO$  está dopada preferentemente Al (AZO) y/o Ga (GZO) con la suma de porcentajes en peso de  $Zn+Al$  o  $Zn+Ga$  o  $Zn+Ga+Al$  o de  $Zn+$  otro dopante de preferencia elegido de entre B,Sc, o Sb o también de entre Y,F,V,Si,Ge,Ti,Zr,Hf e incluso mediante In que es de al menos 90% en peso total de metal mejor con al menos 95% e incluso de al menos 97%.

30 Se puede preferir para una capa de AZO según la invención que el porcentaje en peso de aluminio sobre la suma de los porcentajes en peso de aluminio y de zinc, dicho de otro modo  $Al/(Al+Zn)$ , sea inferior a 10%, preferentemente inferior o igual a 5%.

Para ello se puede utilizar preferentemente una diana cerámica de óxido de aluminio y dióxido de zinc tal que el porcentaje en peso de óxido de aluminio sobre la suma de los porcentajes en peso de óxido de zinc y dióxido de aluminio, típicamente  $Al_2O_3/(Al_2O_3+ZnO)$ , sea inferior a 14% preferentemente inferior o igual a 7%.

35 Se puede preferir para una capa de GZO según la invención que el porcentaje en peso de galio sobre la suma de los porcentajes en peso de zinc y de galio, dicho de otro modo  $Ga/(Ga+Zn)$  es inferior a 10% y preferentemente inferior igual a 5%.

Para ello se puede utilizar preferentemente una diana cerámica de óxido de zinc y de galio tal que el porcentaje en peso de dióxido de galio sobre la suma de los porcentajes en peso de óxido de zinc y de óxido de galio, típicamente  $Ga_2O_3/Ga_2O_3+ZnO$ , es inferior a 11%, preferentemente inferior o igual a 5%.

40 En una capa elegida a base de óxido de estaño y de zinc ( $SnZnO$ ), el porcentaje en peso total de metal va preferentemente de 20 a 90% (y preferentemente de 80 a 10% para el Zn) y en particular de 30 a 80% (y preferentemente de 70 a 20% para el Zn), principalmente la relación en peso  $Sn/(Sn+Zn)$  va preferentemente de 20 a 90% y en particular de 30 a 80%.

45 La capa mineral, preferentemente ITO a base de óxido de zinc, presenta preferentemente un espesor inferior o igual a 60 nm, 50 nm incluso 40 nm e incluso 30 nm e incluso 10 nm y es de resistividad inferior a  $10^{-1}\Omega.cm$ . Preferentemente se elige una capa depositada mediante depósito físico en fase vapor en particular mediante pulverización por magnetrón, elegido de entre ITO y  $ZnO$  (AZO,GZO,AGZO), incluso  $MoO_3,WO_3,V_2O_5$ .

50 Se entiende preferentemente por óxido de indio-estaño (o también óxido de indio dopado con estaño o ITO para la apelación inglesa: Indium tin oxide) un óxido mixto y una mezcla obtenida a partir de óxidos de indio (III)( $In_2O_3$ ) y de estaño (IV)( $SnO_2$ ), preferentemente en las proporciones másicas comprendidas entre 70 y 95% para el primer óxido y 5 a 20% para el segundo óxido. Una proporción másica típica es aproximadamente 90% másica de  $In_2O_3$  para alrededor 10% másica de  $SnO_2$ .

El revestimiento electroconductor puede estar constituido por la capa mineral de índice de refracción  $n_a$  comprendida entre 1,7 y 2,3 entonces igual a  $n_5$ .

5 El revestimiento electroconductor puede incluir o estar constituido, al menos en la última capa (del revestimiento) la más alejada del sustrato, por una capa orgánica de polímero(s) (electro)conductor(s), de espesor  $e'5$  submicronico, de índice de refracción  $n_b$  de al menos 1,55, mejor 1,6 esta capa polimérica puede jugar el papel de capa de transporte de agujeros llamada HTL (Hole Transport Layer) o de inyección de agujero llamada HIL(Hole Injection Layer) de un sistema orgánico electroluminiscente.

El revestimiento electroconductor puede estar constituido por la capa orgánica de índice de refracción  $n_b$  comprendido entre 1,7 y 2,3, entonces igual a  $n_5$ .

10 Por ejemplo, se trata de una capa de uno o de polímeros (electro)conductores de la familia de los politiofenos, como el PEDOT, es decir el poli(3,4-etilenodioxintiofeno) o PEDOT/PSS, es decir el poli(3,4-etilenodioxintiofeno) mezclado con poliestirenosulfonato.

Como PEDOT o PEDOT:PSS comerciales se puede citar de la empresa Heraeus:

-el Clevios™ F ET de  $\rho$  de menos de  $10^{-2}$  ohmios.cm,

15 -o el Clevios™ HIL 1.1 de  $\rho$  del orden de 10 ohmios.cm

El polímero (electro)conductor forma parte del electrodo y sirve también eventualmente de capa de inyección de agujeros (HIL).

20 El revestimiento electroconductor puede ser multicapa e incluye, (preferentemente directamente, bajo la capa mineral anteriormente citada (principalmente última capa) o la capa orgánica anteriormente citada (principalmente última capa), una primera capa directamente sobre la rejilla metálica (rejilla monocapa o multicapa), de óxido transparente electroconductor, de espesor  $e'5$  inferior a 200 nm, de índice  $n'5$  comprendido entre 1,7 y 2,3, la separación en valor absoluto  $n'5-n_3$  es preferentemente inferior a 0,1 principalmente elegido de entre:

-preferentemente una capa a base de óxido de zinc dopado principalmente con aluminio y/o galio (AZO o GZO), o eventualmente con ITZO

25 -y/o una capa (principalmente amorfa), por ejemplo, a base de óxido de zinc y de estaño SnZnO preferentemente de espesor inferior a 100 nm, o a base de óxido de indio y de zinc (denominado IZO), o a base de óxido de indio, de zinc y de estaño (denominado ITZO)

La capa de AZO o de GZO puede, por ejemplo, permitir reducir el espesor de la capa mineral principalmente de la capa de ITO al menos en 50 nm.

30 El soporte electroconductor puede también incluir una capa de protección temporal (amovible) por ejemplo mineral, de óxido o de nitruro por ejemplo, o polimérica, esto para su transporte en el lugar de depósito del revestimiento electroconductor, distinto del lugar de depósito de la rejilla.

El sustrato puede estar plano o curvo, y además rígido, flexible o semi flexible.

35 Sus caras principales pueden ser rectangulares, cuadradas o incluso de cualquier otra forma (redonda, ovalada, poligonal...). Este sustrato puede ser de gran tamaño por ejemplo de superficie superior a 0,02 m<sup>2</sup> incluso de 0,5 m<sup>2</sup> o 1 m<sup>2</sup> y con un electrodo inferior que ocupa sensiblemente la superficie (en las zonas próximas de estructuración).

El sustrato puede ser sustancialmente transparente, mineral o de materia plástica como el policarbonato PC o de polimetacrilato de metilo PMMA o también de PET, de butinal de polivinilo PVB, poliuretano PU, de politetrafluoroetileno PTFE etc...

40 El sustrato es preferentemente de vidrio mineral, principalmente de vidrio de silicato de calcio obtenido mediante el procedimiento de flotación (llamado procedimiento "float"), que consiste en verter el vidrio fundido sobre un baño de estaño en fusión. El sustrato es preferentemente incoloro, y presenta (únicamente) un factor de transmisión luminosa de al menos 80%, incluso 90% en el sentido de la norma EN 410:1998.

45 El sustrato puede ser ventajosamente un vidrio que presenta un coeficiente de absorción inferior a 2,5m<sup>-1</sup>, preferentemente inferior a 0,7 m<sup>-1</sup> en la longitud de onda de o de las emisiones OLED. Se elige por ejemplo unos vidrios de silicato de calcio con menos de 0,05% de Fe III o de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, principalmente el vidrio Diamante de Sant-Gobain Glass, el vidrio Optiwhite de Pilkington, el vidrio B270 de Schott. Se puede elegir todas las composiciones de vidrio extra-claras descritas en el documento WO04/025334.

50 El espesor del sustrato de vidrio puede ser de al menos 0,1 mm, preferentemente en un dominio que va de 0,1 a 6mm, principalmente de 0,3 a 3mm.

El soporte tal y como se ha definido anteriormente puede además incluir un sistema electroluminiscente orgánico depositado (preferentemente directamente) sobre el revestimiento electroconductor que incluye eventualmente una capa de transporte de agujeros HTL o de inyección de agujero HIL.

5 La invención tiene relación igualmente con un dispositivo electroluminiscente orgánico que incorpora el soporte tal como se ha definido anteriormente, el electrodo con la rejilla metálica que forma el electrodo llamado inferior, el más próximo al sustrato, generalmente el ánodo, principalmente cubierto por una capa electroluminiscente de material(es) electroluminiscente(s) orgánico(s), capa electroluminiscente cubierta por el electrodo superior, generalmente el cátodo.

10 Para el electrodo superior, se puede utilizar una capa metálica (reflectante, semireflectante) por ejemplo de Ag, Al, Pd, Cu, Pt, In, Mo, Au.

El dispositivo OLED puede producir luz monocromática, principalmente azul y/o verde y/o roja, o estar adaptado para producir luz blanca.

15 Para producir luz blanca varios métodos son posibles: mezcla de compuestos (emisión roja, verde, azul) en una sola capa, apilamiento sobre la cara de los electrodos de tres estructuras orgánicas (emisión rojo verde, azul) o de dos estructuras orgánicas (amarillo y azul), serie de tres estructuras orgánicas adyacentes (emisión rojo verde, azul), sobre la cara de los electrodos una estructura orgánica en un color y sobre la otra cara capas luminóforas adaptadas.

El dispositivo OLED puede incluir una pluralidad de sistemas electroluminiscentes orgánicos adyacentes, cada uno emisor de luz blanca o, por serie de tres, de luz roja, verde y azul, estando los sistemas por ejemplo conectados en serie.

20 Cada fila puede por ejemplo emitir según un color dado.

Los OLED están generalmente disociados en dos grandes familias según el material orgánico utilizado.

25 Si las capas electroluminiscentes son de moléculas pequeñas se habla de SM-OLED ("Small Molecule Organic Light Emitting Diodes" en inglés). El material electroluminiscente orgánico de la capa delgada está constituido a partir de moléculas evaporadas como por ejemplo el complejo de AlQ<sub>3</sub> (Tris(8-hidroxiquinolato) de aluminio, el DPVBi 4,4-bis(difenil vinilo bifenilo), el DMQA (dimetil quinacronona) o el DCM (4-(dicianometileno)-2-metil-6-(4dimetilamonostiril)-4H-pirano). La capa emisiva puede ser también por ejemplo una capa de 4,4',4''-tri(N-carbozolil) trifenilamina (TCTA) dopado con tris(2-fenilpiridina) iridio [Ir(ppy)<sub>3</sub>].

30 De una forma general la estructura de una SM-OLED consiste en un apilamiento de capa de inyección de agujeros o "HIL" para "Hole Injection Layer" en inglés, capa de transporte de agujeros o "HTL" para "Hole Transporting Layer" en inglés, capa emisiva, capa de transporte de electrón o "ETL" para "Electron Transporting Layer" en inglés.

Unos ejemplos de apilamientos electroluminiscentes orgánicos están por ejemplo descritos en el documento US 6 645 645.

Si las capas electroluminiscentes orgánicas son de polímero se habla de PLED (Polymer Light Emitting Diodes en inglés).

35 Preferentemente el revestimiento electroconductor es resistente a las siguientes etapas de fabricación del OLED:

-aguantar a 200 °C durante una hora,

- aguantar a un pH de 13 (solución de limpieza),

-aguantar un pH comprendido entre 1,5 y 2 (en particular es el depósito para el revestimiento electroconductor de polímero, antes de depositar el sistema OLED),

40 -resistencia al arrancamiento (test de scotch).

Un medio de extracción de la luz puede igualmente estar situado en la cara exterior del sustrato, es decir la cara que estará opuesta a la primera cara principal portadora del electrodo en la rejilla. Se puede tratar de una red de micro-lentes o de micro-pirámides tal y como se describe en el artículo de la Japanese Journal of Applied Physics, Vol 46, n°7<sup>a</sup>, paginas 4125-4137(2007) o bien de un satinado, por ejemplo, un satinado por esmerilado con ácido fluorhídrico.

45 El invento concierne finalmente un procedimiento de fabricación de un soporte electroconductor tal y como se define anteriormente que incluye las siguientes etapas en este orden:

-el suministro del sustrato incluye:

-la capa de extracción de luz preferentemente formada por la primera superficie difusora del sustrato y/o formada por una capa adicional difusora (preferentemente directamente) sobre la primera superficie del sustrato,

50

5 -sobre la capa de extracción de luz, una capa llamada de alto índice en la composición con dicho índice de refracción  $n_3$ , que incluye dicho material vítreo, preferentemente exento de partículas difusoras y que contiene eventualmente elementos del tipo poros con una concentración volúmica inferior a 0,5%, preferentemente inferior a 0,2% y en particular inferior a 0,1%, y preferentemente capa de alto índice que aplanan la capa de extracción de luz.

-la formación de aberturas ciegas llamadas cavidades en la capa de alto índice, formando así la capa parcialmente estructurada, que incluye:

10 -la realización sobre la capa de alto índice de una capa de enmascaramiento discontinua (capa de resina, por ejemplo, fotoresina en particular, positiva o negativa) con una disposición de aberturas que atraviesan dada (líneas y o mallas),

15 -el grabado húmedo de la capa de alto índice a través de las aberturas que atraviesan la capa de enmascaramiento, principalmente aberturas atravesantes acampanadas (que se alargan en la dirección opuesta del sustrato), los flancos de la capa de enmascaramiento sobrepasan los flancos de las cavidades y definen así unas porciones de superficie llamadas superficies internas de la capa de enmascaramiento enfrente de las cavidades, - siendo la anchura de las aberturas  $W_0$  inferior a la anchura  $W_c$  de las cavidades a nivel de la superficie alta-,

-la formación de la rejilla metálica (con la separación  $H$  entre la superficie, llamada alta, de los dominios no electroconductores y la superficie de la rejilla metálica) que incluye:

20 -un depósito por vía líquida, preferentemente autocatalítico, de un primer material metálico de la rejilla que rellena parcialmente las cavidades, preferentemente el único depósito para la rejilla metálica, directamente sobre el fondo de las cavidades-incluso sobre una subcapa dieléctrica (no metálica) que tapiza todo o en parte de la cavidad (subcapa de enganche etcétera)-, el primer material se deposita en el fondo de las cavidades, sobre los flancos de las cavidades y completamente sobre las superficies internas de la capa de enmascaramiento, formando así las zonas laterales de la cadena que aflora la superficie alta y menos rugosas que las cavidades centrales de la cadena (que están enfrente de las aberturas),

25 -el retroceso de la capa de enmascaramiento (preferentemente por vía líquida e incluso bajo ultrasonidos), preferentemente el retroceso de la capa de enmascaramiento no crea protuberancias de altura de al menos 10 nm sobre la superficie de la rejilla.

30 El grabado es realizado mediante un procedimiento de grabado húmedo. La profundidad de las cavidades está regulada por la concentración de la solución, del tipo de solución, duración del grabado, temperatura de la solución. La capa de enmascaramiento, preferentemente (foto)resina, es entonces resistente a la solución de grabado.

Las cavidades tienen flancos acampanados en dirección opuesta al sustrato (que se alarga alejándose del sustrato). La sección puede ser en cubeta, incluso (del tipo) semiesférica.

35 Se puede en particular utilizar una solución ácida, con una capa parcialmente estructurada de materiales vítreos (esmalte preferentemente) y preferentemente la capa de enmascaramiento es una (foto)resina principalmente fotoresina positiva.

El grabado con una solución unida principalmente ácida es vertical y lateral en el sentido donde la solución de grabado (principalmente ácido) ataca (ahueca) en todas las direcciones. El perfil de grabado puede ser en cubeta, del tipo semiesférico.

40 Se deposita la eventual capa de enganche después antes del primer material metálico.

De forma ventajosa, el depósito por vía líquida (preferentemente el único depósito para la rejilla metálica) puede ser un plateado y preferentemente la rejilla es una monocapa incluso el primer material (que es a base de plata) está depositado directamente en el fondo de las cavidades.

45 Alternativamente, la formación de la rejilla metálica incluye otro depósito de un segundo material metálico de la rejilla sobre el primer material metálico o bajo el primer material metálico.

50 Si el otro depósito realizado después del depósito por vía líquida (como el plateado) esto puede ser la electrodeposición de plata. Si el otro depósito realizado antes el depósito por vía líquida (como el plateado), puede ser la pulverización catódica de plata. Cuando la rejilla es obtenida por dos procedimientos depósito distintos de un mismo material como preferentemente la plata (pulverización catódica y plateado, plateado y electrodeposición) las capas de plata pueden distinguirse por sus propiedades, principalmente por una interfaz identificable.

La solución para la etapa de plateado puede contener una sal de plata, un reductor de iones de plata e incluso un agente quelante. La etapa de plateado puede realizarse según modos operatorios clásicos utilizados habitualmente en el dominio la fabricación de los espejos y descritos por ejemplo en el capítulo 17 del libro "Electroless Plating - Fundamentals and Applications", editado por Mallory, Glenn O; Hajdu, Juan B. (1990) William Andrew

Publishing/Noyes.

5 En un modo de realización preferido, la etapa de plateado incluye (mediante inmersión en un baño o mediante pulverización de una solución) la puesta en contacto del sustrato que tiene la capa de extracción de luz, la capa parcialmente estructurada y la capa de enmascaramiento con las aberturas que la atraviesan (preferentemente (foto)resina) con una mezcla de dos soluciones acuosas, una que contiene la sal metálica, por ejemplo nitrato de plata, y la otra que contiene el agente reductor de los iones metálicos (iones  $Ag^+$ ), por ejemplo sodio, potasio, aldehídos, alcoholes, azúcares.

Los reductores más comúnmente utilizados son la sal de Rochelle (tartrato doble de sodio y de potasio  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ), la glucosa, el gluconato de sodio y el formaldehído.

10 Preferentemente antes de esta puesta en contacto, la etapa de plateado incluye una etapa de sensibilización (de la superficie de las cavidades) que incluye preferentemente un tratamiento mediante sal de estaño y/o una etapa de activación (de la superficie de las cavidades) que incluye preferentemente un tratamiento mediante una sal de paladio. Estos tratamientos tienen esencialmente como función favorecer el metalizado (por la plata) ulterior y aumentar la adherencia de la capa metálica de plata formada (en las cavidades). Para una descripción detallada de estas etapas de sensibilización y de activación, se podrá hacer referencia por ejemplo a la solicitud US 2001/033935.

Más precisamente, se puede proceder al plateado bañando el sustrato que tiene la capa de extracción de luz, la capa parcialmente estructurada y la capa de enmascaramiento con aberturas que atraviesan, preferentemente (foto)resina, en unos recipientes, cada uno con una de las resoluciones siguientes en este orden:

20 -una primera solución acuosa de  $SnCl_2$  (sensibilización), preferentemente con agitación (durante preferentemente menos de cinco minutos, por ejemplo 0,5 a 3 min), y después enjuague con agua (destilada).

-una segunda solución acuosa de  $PdCl_2$  (activación), preferentemente mediante agitación durante preferentemente menos de 5min, por ejemplo 0,5 a 3min), y enjuague con agua (destilada),

25 -una tercera que es una mezcla de la solución de sal de plata preferentemente de nitrato de plata y de la solución de reductor de plata, preferentemente de gluconato de sodio, preferentemente con agitación (durante preferentemente menos de 15min e incluso de 5min, por ejemplo 0,5 a 3min), y enjuague con agua (destilada).

El sustrato revestido es así plateado y después retirado del último baño y enjuagado con agua (destilada).

Otro modo de realización consiste en pulverizar las resoluciones anteriores en el mismo orden que anteriormente más que sumergir el sustrato que tiene la capa de extracción de luz, la capa parcialmente estructurada y la capa de enmascaramiento con aberturas atravesantes, preferentemente (foto)resina.

30 La retirada de la capa de enmascaramiento, preferentemente una capa de resina por ejemplo, mejor una fotoresina) es preferentemente efectuado por vía líquida, en particular mediante ultrasonidos en un disolvente (acetona etcétera).

35 La capa alta de índice incluye preferentemente (mejor está constituida d') un esmalte, principalmente obtenido a partir de la primera composición a base de frita de vidrio. Y preferentemente la capa adicional difusora eventual incluye (mejor está constituida d') un esmalte con elementos difusores obtenidos a partir de otra composición a base de frita de vidrio, principalmente idéntica a la primera composición.

La capa de alto índice incluye un material vítreo y preferentemente un esmalte obtenido por un procedimiento en el que:

-se mezcla una frita de vidrio de índice  $n_3$  con un medio orgánico de forma que forme una pasta, llamada de aplanamiento, preferentemente sin añadir partículas difusoras,

40 -se deposita dicha pasta, por ejemplo, mediante serigrafía,

-preferentemente directamente, sobre la hoja de vidrio mineral (de superficie difusora) o sobre una capa barrera mineral sobre la hoja de vidrio mineral (de superficie difusora) o también sobre la capa adicional difusora,

-se cuece el conjunto.

45 La capa difusora adicional incluye un material vítreo y preferentemente un esmalte obtenido mediante un procedimiento en el que:

-se mezcla una frita de vidrio con un medio orgánico y preferentemente con partículas difusoras de forma que se forme una pasta llamada de difusión,

50 -se deposita dicha pasta, preferentemente directamente sobre la hoja de vidrio mineral (plana, pulida o texturizada, difusora) o sobre una capa barrera mineral sobre la hoja de vidrio mineral,

-se cuece el conjunto.

La capa adicional difusora puede estar formada mediante recocido de la pasta de difusión antes del depósito de la pasta de aplanamiento donde se puede recocer las dos pastas conjuntamente (una etapa menos de recocido).

5 En una configuración se utiliza la pasta de difusión y la pasta de aplanamiento que tienen la misma composición principalmente la misma fritada de vidrio, y únicamente difiere por la presencia o la ausencia de partículas difusoras.

El medio orgánico es típicamente elegido de entre los alcoholes, los glicoles, los ésteres de terpineol. La proporción másica de medio está preferentemente comprendida en un dominio que va del 10 al 50%.

10 El depósito de la pasta (difusión y/o aplanamiento) puede estar realizado principalmente mediante serigrafía, mediante depósito con rodillo, mediante inmersión, mediante aplicación con cuchillo, por pulverización, por placa giratoria, por capa vertical o también con la ayuda de un canal con forma de herradura (slot die coating).

15 En el caso de la serigrafía, se utiliza preferentemente una pantalla con malla textil o metálica, unas herramientas de capa y un raspador, el dominio del espesor está asegurado por elección de la malla de pantalla y su tensión, por la elección de la distancia entre la hoja de vidrio (o de la capa adicional difusora) y la pantalla, por las presiones y velocidades de desplazamiento del raspador. Los depósitos son típicamente secados a una temperatura de 100 a 150 °C mediante radiación infrarroja o ultravioleta según la naturaleza del medio.

Clásicamente la fritada de vidrio (70-80% en peso) está mezclada con 20-30 % en peso de un medio orgánico (etil celulosa y disolvente orgánico).

20 La pasta puede padecer un tratamiento térmico a una temperatura en una gama que va de 120 a 200 °C por ejemplo con el objetivo de fijar la pasta. Después la pasta puede padecer un tratamiento térmico que va de 350 a 440 °C para suprimir el medio orgánico. La cocción para formar el esmalte está por encima de la Tg típicamente a una temperatura inferior a 600 °C, preferentemente inferior a 570 °C.

Se puede realizar un pulido de la superficie alta y de la rejilla antes del depósito del revestimiento electroconductor o después del depósito del revestimiento electroconductor.

25 El procedimiento puede incluir además posteriormente una retirada de la capa de enmascaramiento (resina, fotoresina particularmente), -cubierta por la o los materiales de rejilla-, una etapa de depósito, directamente sobre la rejilla y (directamente) sobre la capa parcialmente estructurada, del revestimiento electroconductor, revestimiento monocapa o multicapa:

30 -mediante depósito físico en fase vapor, principalmente mediante pulverización catódica, con un eventual primer depósito de SnZnO o AZO y un segundo o último o preferentemente único depósito de ITO o a base de ZnO (dopado), incluso de MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

-y/o por vía líquida por ejemplo de un polímero (electro)conductor, preferentemente único depósito de revestimiento electroconductor elegido monocapa.

Se puede preferir que el conjunto de los depósitos sea realizado por vía líquida.

35 El procedimiento puede incluir una etapa de calentamiento (del electrodo) antes del depósito de revestimiento electroconductor a una temperatura superior a 180°C, preferentemente comprendida entre 250 °C y 450 °C, en particular entre 250 °C y 350 °C, durante una duración comprendida preferentemente entre 5 minutos y 120 minutos, en particular entre 15 y 90 minutos.

40 Y/o el procedimiento puede incluir una etapa de calentamiento después del depósito del revestimiento electroconductor en capa mineral preferentemente ITO o a base de ZnO(dopado), calentamiento a una temperatura superior a 180 °C, preferentemente comprendido entre 250 °C y 450 °C, en particular entre 250 °C y 350 °C, durante una duración comprendida preferentemente entre 5 minutos y 120 minutos, en particular entre 15 y 90 minutos.

El calentamiento permite mejorar el Rcuadrado de la rejilla y/o bajar la absorción de la capa mineral tipo ITO.

Se va a describir ahora la invención con más detalles con ayuda de ejemplos no limitativos y de figuras

45 -La figura 1 es una vista esquemática en corte de un soporte electroconductor para OLED según un primer modo de realización de la invención,

-La figura 1a ilustra una vista de detalle de la figura 1,

-La figura 1b ilustra una vista esquemática superior de la rejilla utilizada en el soporte de la figura 1 y la figura 1c es una vista esquemática superior de una variante de esta rejilla,

50 -La figura 1d es una foto tomada en el microscopio electrónico de barrido del soporte electroconductor (sin revestimiento electroconductor) para OLED en un ejemplo n°1 según la invención, mostrando la superficie

alta y una cadena de la rejilla,

-La figura 1e muestra el rendimiento cuántico externo de un OLED realizado con el ejemplo nº1 y de un OLED de comparación en función del espesor de HTL,

5 -La figura 1f es una foto tomada en el microscopio electrónico de barrido de un soporte electroconductor (sin revestimiento electroconductor) para OLED mostrando la superficie alta y una cadena de la rejilla en un primer ejemplo comparativo,

-La figura 1g es una foto tomada en el microscopio electrónico de barrido de un soporte electroconductor (sin revestimiento electroconductor) para OLED, mostrando la superficie alta y una cadena de la rejilla en un segundo ejemplo comparativo realizado por la solicitante,

10 -La figura 1h ilustra una vista esquemática de detalle de una sección de una cavidad de la capa parcialmente estructurada con la cadena del segundo ejemplo comparativo realizado por la solicitante,

-La figura 2 es una vista esquemática en corte de un soporte electroconductor para OLED según un segundo modo de realización de la invención,

15 -Las figuras 3a a 3g son vistas esquemáticas del procedimiento de fabricación del soporte electroconductor de la figura 1,

-La figura 4 es una foto tomada en el microscopio electrónico de barrido de una sección de una cavidad de la capa parcialmente estructurada.

Se precisa que por necesidad de claridad los diferentes elementos de los objetos representados no están reproducidos a escala.

20 La figura 1, esquemática, representa en corte lateral un soporte electroconductor y difusor 100 para dispositivo electroluminiscente orgánico OLED de emisión a través del sustrato (o "bottom emission" en inglés).

Este soporte 100 incluye un sustrato vítreo 1 plano- o curvado-, vidrio orgánico o preferentemente mineral de índice de refracción  $n_s$  de 1,3 a 1,6- liso o incluso texturado para difundir- con una primera cara principal 11, llamada primera superficie, que tiene en este orden según se aleja del sustrato:

25 -una capa opcional barrera para los alcalinos (no representada) si es vidrio mineral, o barrera para la humedad si es vidrio orgánico, como el nitruro de silicio o  $Ti(Zr)O_x$ .

30 -una capa de extracción de la luz 41, eléctricamente aislante, formada por una capa adicional difusora con elementos difusores y preferentemente capa mineral, preferentemente de materiales vítreos de alto índice de refracción  $n_4$  de 1,7 a 2,3 preferentemente de 1,80 a 2,10 y en particular de 1,85 a 2,00, materiales vítreos, un esmalte que contiene como elementos difusores tales como partículas difusoras 4' y poros 4'' (o como variante uno de los dos únicamente), capa de espesor  $e_4$  dada preferentemente micrónica e incluso de como mucho 30  $\mu m$ ,

35 -una capa parcialmente estructurada en su espesor 3, eléctricamente aislante, mineral, de alto índice, de índice de refracción  $n_3$  de 1,7 a 2,3 preferentemente de 1,80 a 2,10 y en particular de 1,85 a 2,00, preferentemente de material vítreo de alto índice, preferentemente un esmalte, de espesor  $e_3$  preferentemente micrónico incluso de como mucho 20  $\mu m$  y sin partículas difusoras añadidas al material vítreo de alto índice, que cubre la superficie de la capa adicional difusora, incluyendo:

40 -una región (continua, no texturizada) llamada región baja 30, que está aquí directamente sobre la capa adicional difusora de espesor  $e_3$  dada (preferentemente micrónica), que cubre la superficie de la capa adicional difusora,

45 -una región estructurada 31, en relieve y en huecos, los relieves definen una superficie alta 31' plana, las cavidades o huecos están delimitadas por un fondo 32'(que definen una superficie baja) y unos flancos 32, cavidad de altura  $e_c$  tomada en medio de preferencia de como mucho 1500 nm y superior a 200 nm las cavidades extienden según una disposición dada (unas bandas disjuntas, un mallado etcétera) regular o irregular, siendo la superficie alta localmente plana,

50 -un electrodo 2, que incluye una capa dispuesta en rejilla 20, llamada rejilla metálica, de material(es) metálico(s), preferentemente monocapa de plata, siendo aquí la rejilla una monocapa formada por cadenas - dicho de otro modo pistas-20 ancladas en las cavidades, las cadenas tienen una anchura A inferior a 50  $\mu m$ , mejor inferior o igual a 30  $\mu m$  (y de al menos 1  $\mu m$ ) y estando espaciadas por una distancia B inferior o igual a 5000  $\mu m$ , rejilla de espesor  $e_2$  definida en medio de la superficie de la cadena de al menos 100 nm y preferentemente inferior a 1500 nm, presentando la rejilla una resistencia por cuadrado inferior a  $20\Omega/\square$ , e incluso inferior a  $10\Omega/\square$ , o a  $5\Omega/\square$ ,

- 5 -un revestimiento electroconductor 5, preferentemente monocapa, de espesor  $e_5$  inferior o igual a 100 nm y mejor inferior o igual a 60 nm, de resistividad  $\rho_5$  inferior a  $20\Omega\cdot\text{cm}$  y superior a la resistividad de la rejilla metálica, y tiene un índice de refracción  $n_5$  dado de al menos 1,55, constituido por una capa mineral que es preferentemente de ITO (o de AZO o GZO, AGZO) sobre la rejilla 2 y la superficie alta 31' o como variante que es una capa polimérica conductora de alto índice como el PEDOT/PSS depositado por vía líquida, de resistividad  $\rho_1$  por ejemplo del orden de  $10^{-1}$  ohmios.cm, de espesor del orden de 100nm o más.
- Para caracterizar las cavidades, como se muestra en la figura 1a (vista de detalle de la figura 1), se define la anchura  $A_c$  en el fondo de la cavidad y  $B_c$  la distancia entre dos fondos vecinos de cavidades.  $e_c$  es la altura que parte del centro del fondo de la cavidad.
- 10 Las cavidades tienen flancos oblicuos por el hecho del procedimiento de grabado húmedo de una capa durante la formación de la capa parcialmente estructurada detallada más adelante.
- Los flancos están acampanados (ensanchándose según se alejan del sustrato), se define una distancia horizontal  $L$  entre X e Y tal que X es el punto más alto del flanco e Y es el punto en la extremidad del fondo de la cavidad. Se obtiene  $L$  que es superior a  $e_c$ ,  $L \leq 2e_c$  e incluso  $L \leq 1,4e_c$ .
- 15 La separación  $H$  entre la superficie alta 31' y la superficie de la rejilla metálica 2 en el centro de la cavidad es superior a 100 nm y mejor a 150 nm.
- Las cadenas presentan una zona central 21 rugosa por el hecho del depósito mediante plateado y unas zonas laterales lisas 22,22' de anchura  $L_1$ . La anchura de la zona central  $A_c$  es por tanto igual a  $A-2L_1$ .
- 20 El revestimiento 5 de ITO está depositado mediante pulverización catódica de magnetrón, su superficie es conforme a la superficie subyacente (superficie de la capa parcialmente estructurada, de las zonas laterales, de las zonas centrales).
- La capa parcialmente estructurada 3 es plana localmente, no contiene partículas difusoras. La capa parcialmente estructurada no contiene poros, al menos pocos poros abiertos en superficie. Al menos la capa parcialmente estructurada no contiene poros susceptibles de difundir la luz y/o crear una rugosidad de superficie demasiado grande localmente.
- 25 Para fabricar después un dispositivo OLED se añade un sistema electroluminiscente orgánico, de simple o múltiple unión (tándem etcétera), un electrodo superior reflectante (o semi reflectante), principalmente metálico por ejemplo a base de plata o de aluminio.
- 30 La figura 1b ilustra una vista esquemática superior de la rejilla utilizada en el soporte 100 de la figura 1. La rejilla 2 está formada por cadenas 20 lineales, disjuntas (por tanto, en unas cavidades que forman unas hileras lineales, disjuntas) de anchura  $A$  a nivel de la superficie alta y de distancia  $B$  a nivel de la superficie alta. La distancia entre motivos  $B$  corresponde a la distancia máxima entre cadenas vecinas.
- La figura 1c es una variante de rejilla con cadenas 20 interconectadas formando mallas o motivos cerrados por ejemplo en nido de abeja o de cualquier otra forma geométrica (cuadrada etcétera) o no. La distancia entre motivos  $B$  corresponde a la distancia máxima entre dos puntos de una malla.
- 35 En un ejemplo de realización n°1 en relación con la figura 1 se elige las siguientes características.
- El vidrio 1 es plano, con desenfoque inferior al 1%, de vidrio sillico-sosa-cálcico claro, por ejemplo, vidrio flotado, de índice 1,5 aproximadamente, por ejemplo, de 0,7 mm de espesor y de  $T_L$  de al menos 90%.
- 40 La capa adicional difusora 4, de espesor  $e_4$  igual a 10  $\mu\text{m}$ , es un esmalte de alto índice ( $n_4= 1,95$  a  $\lambda=550\text{nm}$ ) compuesta por una matriz vítrea rica en bismuto (al menos 55% en peso por ejemplo y preferentemente menos de 85% en peso), de  $T_g$  inferior a 500 °C, y conteniendo partículas difusoras de  $\text{TiO}_2$  (diámetro medio 400 nm) o como variante de  $\text{SiO}_2$  (diámetro medio 300 nm), con la densidad de partículas para el  $\text{TiO}_2$  del orden de  $5 \cdot 10^8$  partículas/ $\text{mm}^3$  y para el  $\text{SiO}_2$  de  $2 \cdot 10^6$  partículas/ $\text{mm}^3$ .
- 45 La capa parcialmente estructurada 3 depositada directamente sobre la capa difusora 4 está compuesta de la misma matriz rica en bismuto ( $n_3= 1,95$  a  $\lambda=550\text{nm}$ ) sin añadido de partículas difusoras, de espesor  $e_3$  de 9 a 12  $\mu\text{m}$  por ejemplo 10  $\mu\text{m}$ .
- El espesor  $e_c$  es de 500 nm. Las cavidades de la capa de esmalte 3 están obtenidas mediante grabado con ácido como se detalla posteriormente.
- 50 La capa parcialmente estructurada 3 es localmente plana. La rugosidad de la superficie alta 31' está definida por un  $R_a$  inferior a 1 nm.
- La cocción por encima de  $T_g$  (e incluso aquella para eliminar el medio orgánico) es por ejemplo realizada una única vez después del depósito de la pasta a base de frita de vidrio y de partículas difusoras (y un eventual secado) y

## ES 2 702 713 T3

después del depósito de la misma pasta de fritada de vidrio sin partículas difusoras.

La  $T_L$  del conjunto vidrio 1, capa difusora 4, y capa parcialmente estructurada 3, es de 57%, el flujo de 85%, la absorción de menos de 2%.

La rejilla 2 es una monocapa de plata depositada directamente en las cavidades mediante plateado.

- 5 La plata rellena parcialmente las cavidades, con  $e_2$  igual a 200 nm aproximadamente. H es por tanto igual a 300 nm. El motivo de la rejilla que es un mallado es hexagonal. La anchura A igual a 12  $\mu\text{m}$  y la distancia máxima B de 560  $\mu\text{m}$ . La tasa de cobertura T es de 4,5%.

La capa de plata está depositada en la capa parcialmente estructurada 3 según el modo operatorio siguiente para el espesor  $e_2$  de aproximadamente 200 nm:

- 10 -dilución de soluciones de plateado (soluciones para diluir suministradas por la empresa DR.-ING.SCHMITT, GMBH Dieselstr. 16, 64807 Dieburg/GERMANY) según:
- o 100  $\mu\text{l}$  de Miraflex®1200 (solución de  $\text{SnCl}_2$ ) en un matraz de 250  $\text{cm}^3$  (sol n°1)
  - o 200  $\mu\text{l}$  de Miraflex®PD (solución de  $\text{PdCl}_2$ ) en un matraz de 250  $\text{cm}^3$  (sol n°2)
  - o 15 ml de Miraflex®RV (solución de reductor, gluconato de sodio) en un matraz de 250  $\text{cm}^3$  (sol n°3)
- 15 o 15 ml de Miraflex®S (solución de nitrato de plata) en un matraz de 250  $\text{cm}^3$  (sol n°4)

-colocación del sustrato (con capas de esmalte 4, 3) en un recipiente en el que se vierte el contenido de la solución n°1, agitándolo durante 1min y después aclarándolo con agua destilada;

-colocación del sustrato (con capas de esmalte 4,3) en un segundo recipiente en el que se vierte el contenido de la solución n°2, agitándolo durante 1min y después aclarándolo con agua destilada;

- 20 -colocación del sustrato (con capas de esmalte 4,3) en un primer recipiente en el que se vierte el contenido de las soluciones n°3 y 4, agitándolo durante dos minutos y después mejorándolo con agua destilada.

El revestimiento electroconductor 5 está constituido por una capa de óxido de indio y de estaño ITO de 50nm de índice de refracción de 2 aproximadamente, de resistividad  $\rho_5$  inferior a  $10^{-1}\Omega\cdot\text{cm}$ .

- 25 El ITO es depositado mediante pulverización catódica de magnetron bajo mezcla de argón y de oxígeno  $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$  a 1% con una presión de  $2\cdot 10^{-3}$  mbar con una diana cerámica de óxido de indio (90% en peso) y de óxido de estaño (10% en peso).

El Rcuadrado del conjunto después del recocido a 600°C durante 20 min, medido por el método clásico de las cuatro puntas es de 2,5 ohmios/cuadrado aproximadamente.

- 30 La figura 1d es una foto tomada en el microscopio de fuerza atómica de la rejilla de plata 2 en la capa parcialmente estructurada antes el depósito del revestimiento electroconductor que muestra la superficie alta 31 de la capa de esmalte 3 parcialmente estructurada y una cadena 20 de la rejilla con una zona lateral 22 plana y la zona central 21 más rugosa. Se ve también el flanco 32 de la cavidad.

La figura 1e muestra la dependencia del rendimiento cuántico externo medido en el aire  $\text{EQE}_{\text{air}}$  en función del espesor de la capa HTL de un OLED realizado con el ejemplo n°1 (curva 8) y de un OLED de comparación (curva 8').

- 35 El OLED de comparación es realizado por la solicitante a partir del mismo vidrio y de la misma capa adicional difusora, superada por una capa no estructurada de material y de espesor idéntico a la capa parcialmente estructurada y con como electrodo una capa de ITO idéntica a la del revestimiento 5 y de espesor igual a 50nm y de R cuadrado de 100 ohmios/cuadrado por tanto muy superior a la del OLED del ejemplo n°1.

El sistema electroluminiscente incluye:

- 40 -una capa HTL de espesor variable (entre 200 y 600 nm aproximadamente)
- una capa EBL (electron blocking layer) de 10 nm
- una capa que emite en el naranja de 10 nm
- una capa que emite en el azul de 25 nm
- una capa HBL (hole blocking layer) de 10 nm
- 45 -una capa ETL(electron transport layer) de 40 nm

El cátodo es una capa de aluminio de 100 nm.

5 EQE<sub>Air</sub> está medido en el interior de una esfera integrante. EQE<sub>Air</sub> del OLED según la invención es satisfactorio (entre 11% y 12%), y es casi igual al del OLED de comparación. La diferencia del orden de 5% es debida a la ocultación de la superficie por la rejilla de plata (tasa de cobertura T de 4,5%). En cambio, por motivo del menor R<sub>sq</sub> del ánodo de comparación, los OLEDs realizados en el ejemplo n°1 tienen unas eficacias luminosas superiores del orden de 20% a las de los OLEDs de comparación. Por otra parte, los OLEDs realizados en el ejemplo n°1 tienen unos EQE<sub>Air</sub> superiores a los de los OLEDs realizados a partir de un vidrio (sin capa de extracción de luz) y de un electrodo a base de ITO cuyo EQE<sub>Air</sub> es alrededor de 7,5 a 8%.

10 La figura 1f es una foto tomada en el microscopio electrónico de barrido que muestra una cadena 20' de una rejilla 2' obtenida mediante plateado, pero cuya zona central 21 aflora por menos de 100 nm de la superficie alta 31' de la capa de esmalte parcialmente estructurada 3, ejemplo realizado en tanto que ejemplo comparativo por la solicitante.

Se observa la aparición de protuberancias 23 (aquí en continuo) de altura del orden de 50 nm a lo largo del borde interior de la superficie lateral lisa 22 y del borde exterior de la superficie central rugosa 21. Estas protuberancias 23 generan corrientes de fuga.

15 La figura 1g es una foto tomada en el microscopio electrónico de barrido, que muestra la parte superior de una cadena 20'' de una rejilla 2'' obtenida mediante pulverización catódica por magnetrón en lugar de plateado, y que muestra la superficie alta 31 de la capa 3. La plata está depositada mediante pulverización catódica de magnetrón bajo argón a una presión de 8.10<sup>-3</sup> mbar con una diana de plata.

20 Por efecto de sombreado debido a la capa de enmascaramiento, las zonas laterales 22a de la cadena están en una cubeta. Estas cubetas generan corrientes de fuga.

Así, la figura 1h muestra una vista esquemática de detalle y de corte el perfil de una cadena 20''' de este tipo de rejilla de plata 2'', cadena en una cavidad de la capa parcialmente estructurada 3. Las zonas laterales 22a y 22b crean rupturas de morfología que generan las corrientes de fuga.

25 La figura 2 representa esquemáticamente en corte lateral un soporte electroconductor 2000 para dispositivo electroluminiscente orgánico OLED de emisión a través del sustrato (o "bottom emission" en inglés) en un segundo modo de realización de la invención.

Únicamente las modificaciones respecto del soporte 100 del primer modo están detalladas a continuación.

La capa de extracción de luz 42 está formada por la primera superficie del vidrio 1 que es difusora, rugosa. Así, la capa parcialmente estructurada 3 está directamente sobre la primera superficie difusora del vidrio.

30 En un ejemplo de realización n°2 en relación con esta figura 2 se eligen las siguientes características.

La rugosidad 42 de la primera superficie difusora 11 es obtenida mediante un matizado del vidrio, gracias por ejemplo al ácido fluorhídrico. Un ejemplo de sustrato rugoso es el vidrio denominado Satinovo®Mate producido por la empresa La Veneciana de Saint-Gobain. Las excrescencias del sustrato deslustrado son por ejemplo sensiblemente piramidales, repartidas de forma aleatoria, difundiendo la luz de forma isotropa.

35 La siguiente tabla da los parámetros de rugosidad Ra, Rz y el desenfoque (haze).

Ra (µm)	Rz (µm)	Haze (%)
2,40	16,9	88,0

Para la capa parcialmente estructurada 3, de alto índice, se elige el esmalte tal y como se describe para la capa del ejemplo 1 y de espesor e<sub>3</sub> de 20 µm.

40 Alternativamente se puede elegir una superficie difusora obtenida por abrasión tal como se describe en los ejemplos 1 a 5 de la solicitud WO2014/048927.

Las figuras 3a a 3g son vistas esquemáticas (no a escala) del procedimiento de fabricación de la capa parcialmente estructurada mediante grabado ácido, y de fabricación de la rejilla de plata mediante plateado en relación con la figura 1.

45 La primera etapa ilustrada en la figura 3a consiste, a partir del vidrio 1 revestido de la capa de extracción de luz 4 formada por la capa adicional difusora sobre el sustrato que es un material mineral con partículas difusoras:

-en formar sobre la capa de extracción de luz, una capa 3a de alto índice, que incluye el material vítreo (esmalte preferentemente) con dicho índice de refracción n<sub>3</sub>,

## ES 2 702 713 T3

-en aplicar una capa 60 de un material de enmascarado en estado líquido, aquí una resina foto sensible positiva, resina clásica AZ1505, sobre la capa 3a.

La fotoresina es después cocida a 100 °C durante 20 min en un horno de convección. El espesor de la foto resina es de 800 nm.

5 La segunda etapa ilustrada en la figura 3b consiste en la generación del motivo de fotoresina. Se aplica para ello sobre la resina 60 una máscara de fotolitografía 70 con discontinuidades 71 y se irradia la resina 60 con UV con una lámpara de Hg, a 20 mW/cm<sup>2</sup> (a 365 nm), durante 10 segundos a través de las discontinuidades, en las zonas destinadas a ser las aberturas atravesantes según una disposición irregular o regular, en bandas disjuntas (paralelas) o interconectadas para un mallado.

10 La tercera etapa ilustrada en la figura 3c consiste en la creación de aberturas que atraviesan en la fotoresina 60. Las zonas irradiadas son suprimidas mediante disolución en una solución específica de desarrollo a base de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH en inglés) y enjuagadas con agua desionizada, formando así unas aberturas que atraviesan a través de la fotoresina. Los flancos 61 de la fotoresina que delimitan las aberturas atravesantes son oblicuas y acampanadas según se alejan del vidrio. Así, a nivel de la superficie externa o superior 63 de la fotoresina 60, la anchura de cada abertura atravesante es superior a la anchura W0 a nivel de la superficie alta 31'.

15 Alternativamente, se puede utilizar una resina fotosensible negativa y una máscara de fotograbado inverso (retirada de las zonas no irradiadas para formar las aberturas).

20 La cuarta etapa ilustrada en la figura 3d consiste en la creación de cavidades en la capa continua dieléctrica y de alto índice 3a tal como la capa de esmalte. Se prefiere formar la capa parcialmente estructurada mediante un grabado húmedo mejor que seco, por ejemplo, un grabado con ácido, a temperatura ambiente. La resina 60 elegida es por tanto resistente a la solución de grabado que es de ácido acético de pH 2,1. La profundidad de grabado está entonces controlada por la duración de grabado aquí de 35 nm.min<sup>-1</sup>. El grabado forma unas cavidades de profundidad e<sub>c</sub> con unos flancos 32 oblicuos, curvados, acampanados que se alejan del vidrio 1.

La solución de grabado, aquí ácido, ataca (cava) en todas las direcciones: verticalmente y lateralmente.

25 El perfil de grabado es en cubeta. Cada cavidad es de anchura Wc más grande que la anchura W0, dejando porciones de superficie de fotoresina 62, 62' que sobrepasan de la superficie alta enfrente de la cavidad, llamadas superficies internas. Las superficies internas 62, 62' tienen una anchura L0 sensiblemente igual a L. El fondo 32' de las cavidades es plano.

30 La figura 4 es una foto tomada en el MEB que muestra una vista parcial y de corte de la capa de esmalte parcialmente estructurada 3 y de una cavidad con el fondo 32'y un flanco curvo 32.

35 La quinta etapa ilustrada en la figura 3e consiste en el depósito del material de la rejilla 2, por vía líquida y más precisamente autocatalítica, así como preferentemente mediante plateado. El depósito es realizado a través de las aberturas 61 de la fotoresina 60 (resistiendo al grabado ácido), en las cavidades para llenar las parcialmente. La plata se deposita, en el fondo de las cavidades, en los flancos de las cavidades, sobre las superficies internas 62, 62' de la fotoresina, sobre los flancos de la fotoresina (y en ausencia de la superficie alta de la capa 3) y sobre la superficie superior o llamada externa discontinua 63.

40 Más precisamente, el plateado rellena parcialmente cada cavidad y se deposita en el fondo, sobre los flancos y completamente sobre la superficies internas 62, 62' de la capa de enmascarado, formando así las zonas laterales de las cadenas 23,23' aflorando la superficie alta y menos rugosas que la zona central de la cadena 24 enfrente de la abertura que la atraviesa. La anchura L1 de cada zona lateral 22,23'es aproximadamente igual a L0+e2.

Unos ejemplos de parámetros de rugosidad de las zonas centrales y de las zonas laterales planas están consignados en la siguiente tabla en función del espesor e<sub>2</sub>.

Superficie de cadena	e <sub>2</sub> (nm)	Rq(nm)	Rmax(nm)
Zonas laterales	200	1,5	8
Zona central	200	20	200
Zonas laterales	300	2	10
Zona central	300	30	300
Zonas laterales	450	2	10
Zona central	450	35	450

La sexta etapa ilustrada la figura 3f consiste en la retirada de la fotoresina mediante vía líquida con un disolvente de acetona y utilización de ultrasonidos.

La séptima etapa ilustrada la figura 3g consiste en el depósito mediante pulverización catódica del revestimiento electroconductor 5 de ITO o de AZO, GZO o AGZO. Alternativamente se trata de un depósito por vía líquida de estos materiales o incluso de un polímero conductor.

5

**REIVINDICACIONES**

1- Soporte electroconductor (100 a 200) para OLED que incluye en este orden:

-un sustrato vítreo, vidrio orgánico o mineral, (1) de índice de refracción  $n_1$  de 1,3 a 1,6 con una primera cara principal (11), llamada primera superficie,

5 -un electrodo, situado en el sustrato vítreo y del lado de la primera superficie (11), electrodo que incluye una capa colocada en rejilla (2), llamada rejilla metálica, de material(es) metálico(s) que presenta una resistencia por cuadrado inferior a  $20\Omega/\square$ , de espesor  $e_2$  de al menos 100 nm, estando formada la rejilla por cadenas (20), teniendo las cadenas una anchura A inferior o igual a 50  $\mu\text{m}$  y estando separadas por una distancia entre cadenas B inferior o igual a 5000  $\mu\text{m}$ , estas cadenas están separadas por una pluralidad de dominios no electroconductores (31) eléctricamente  
10 aislantes de índice de refracción superior a 1,65,

caracterizado porque del lado de la primera superficie (11), el soporte incluye:

-una capa de extracción de luz (41 a 42), eléctricamente aislante, bajo la rejilla metálica (2)

-una capa parcialmente estructurada (3) en espesor, eléctricamente aislante, de composición dada, de índice de refracción  $n_3$  de 1,7 a 2,3, que está sobre la capa de extracción de luz, capa parcialmente estructurada formada:

15 -por una región estructurada (31) la más alejada de la capa de extracción de luz, con cavidades que contienen la rejilla metálica, región que incluye los dominios no electroconductores,

-por otra región (30), llamada región baja bajo la rejilla metálica y sobre la capa de extracción de luz,

20 y porque la rejilla aflora bajo la superficie llamada superficie alta (31') de los dominios no electroconductores (31) y la separación H entre la superficie alta (31') y la superficie de la rejilla metálica (2) es superior a 100 nm, estando medido H entre el medio de la superficie de la cadena y la superficie alta y porque las cadenas (2) presentan según su longitud una zona central (21) entre unas zonas laterales (22,22') que afloran la superficie alta (31').

2- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizada por que H es superior a 150nm y preferentemente inferior a 500nm.

25 3- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la superficie de cadena (20) está desprovista de protuberancias de altura superior a 10 nm que bordean los bordes interiores de las zonas laterales (22,22').

4- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la rejilla metálica (2,20) es obtenida mediante depósito autocatalítico y preferentemente mediante plateado.

30 5- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la rugosidad de superficie de la zona central (21) es superior a la rugosidad de superficie de las zonas laterales (22,22'), y el parámetro de rugosidad  $R_q$  de las zonas laterales (22,22') es de como mucho 5 nm.

6- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que las zonas laterales (22,22') son de anchura  $L_1$ , siendo  $L_1$  superior al altura  $e_c$  de las cavidades y  $L_1 \leq 2e_c$ .

35 7- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la rejilla metálica (2,20), preferentemente de plata, presenta una tasa de cobertura T inferior a 25% o inferior a 10%, e incluso a 6%.

40 8- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el espesor  $e_2$  de la rejilla metálica(2,20) es inferior a 1500 nm, preferentemente en una gama que va de 100 nm a 1000 nm y en particular en una gama que va de 200 nm a 800 nm, la anchura A es inferior a 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente en una gama que va de 1,5  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ .

9- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el o los materiales de la rejilla metálica (20) son elegidos en el grupo formado por la plata, el cobre, el níquel, y las aleaciones a base de estos metales y es preferentemente a base de plata.

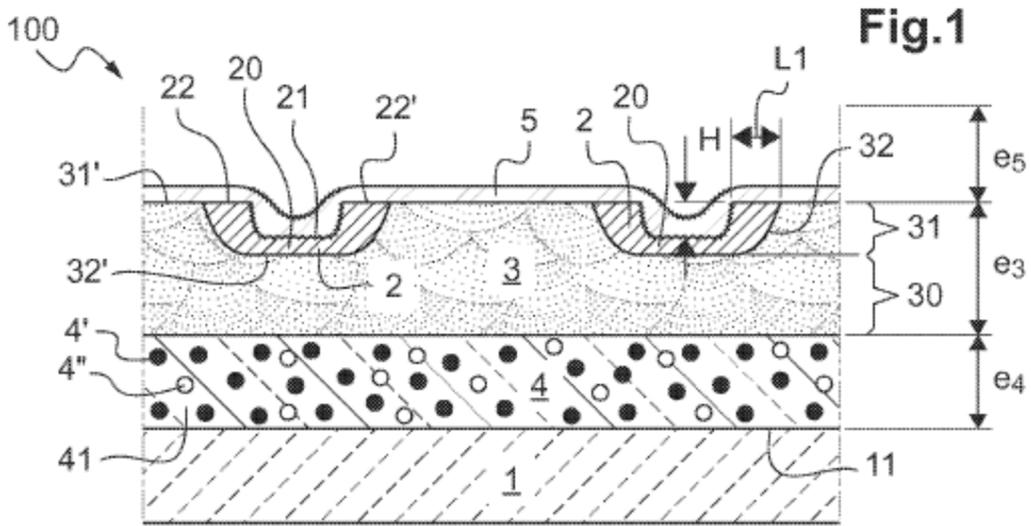
45 10- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que las cavidades (32,32'), de altura  $e_c$  superior a 200 micrómetros, están delimitadas por unos flancos (32) acampanados, que se ensanchan según se alejan del sustrato vítreo, con una distancia horizontal L superior a  $e_c$  y con  $L \leq 2e_c$ .

11- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la región estructurada (31), y preferentemente la región baja (30), está desprovista de partículas difusoras.

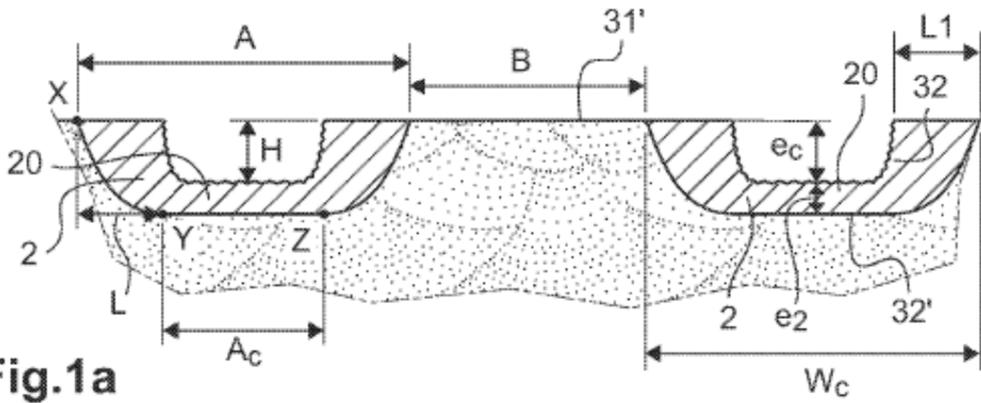
50 12- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la capa parcialmente estructurada (3) es de material vítreo, preferentemente de esmalte.

- 13- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el sustrato (1) es preferentemente de vidrio mineral, la capa de extracción de luz incluye una capa adicional difusora (41) cuyo material incluye un material vítreo, preferentemente un esmalte y con unos elementos difusores (4',4''), y la composición de la capa parcialmente estructurada (3) incluye un material vítreo, preferentemente un esmalte, composición netamente idéntica al material de la capa adicional difusora, y/o por que una primera superficie difusora del sustrato (42), preferentemente de vidrio mineral, forma parte, incluso constituye, la capa de extracción de luz y la composición de la capa parcialmente estructurada (3) incluye un material vítreo, preferentemente un esmalte.
- 14- Soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que un revestimiento electroconductor (5) cubre, preferentemente directamente, la superficie alta (31') y la rejilla metálica (2) que es preferentemente de plata, principalmente revestimiento electroconductor de espesor  $e_5$  inferior o igual a 500 nm, de resistividad  $\rho_5$  inferior a  $20\Omega\cdot\text{cm}$  y superior a la resistividad de la rejilla metálica, y que tiene un índice de refracción  $n_5$  de al menos 1,55.
- 15- Soporte electroconductor (100 a 200) según la reivindicación anterior caracterizado porque el revestimiento electroconductor (5) incluye una capa mineral de índice de refracción  $n_a$  comprendida entre 1,7 y 2,3, de espesor inferior a 150 nm, de óxido transparente electroconductor, preferentemente a base de óxido de indio y de estaño o a base de óxido de zinc.
- 16- Soporte electroconductor según una de las reivindicaciones 14 o 15 caracterizado por que el revestimiento electroconductor incluye, al menos en la última capa la más alejada del sustrato, una capa orgánica, de polímero(s) electroconductor(es), de espesor submicronio, como el PEDOT o PEDOT:PSS de índice de refracción  $n_b$  de al menos 1,55.
- 17- Soporte electroconductor según una de las reivindicaciones 14 o 15 caracterizado por que incluye un sistema electroluminiscente depositado sobre el revestimiento electroconductor (5) incluyendo eventualmente una capa de transporte de agujeros HTL o de inyección de agujeros HIL.
- 18- Dispositivo electroluminiscente orgánico que incluye un soporte electroconductor (100 a 200) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el electrodo con la rejilla metálica forma el electrodo llamado inferior, el más próximo al sustrato.
- 19- Procedimiento de fabricación de soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores de soporte electroconductor caracterizado porque incluye las siguientes etapas en este orden:
- el suministro del sustrato incluye:
  - la capa de extracción de luz (4) preferentemente formada por la primera superficie difusora del sustrato y/o formada por una capa adicional difusora sobre la primera superficie del sustrato,
  - en la capa de extracción de luz, una capa llamada de alto índice (3a), en la composición de índice de refracción  $n_3$ , preferentemente exenta de partículas difusoras, preferentemente capa de alto índice que aplana la capa de extracción de luz,
  - la formación de cavidades en la capa de alto índice (3a), formando así la capa parcialmente estructurada (3), formación que incluye:
    - la realización sobre la capa de alto índice (3a) de una capa de enmascaramiento discontinua con una disposición de aberturas atravesantes dada, y con unos flancos,
    - el grabado húmedo de la capa de alto índice (3a) a través de las aberturas atravesantes de la capa de enmascarado, los flancos de la capa de enmascarado sobrepasan unos flancos de las cavidades y definen así unas porciones de superficie llamada superficies internas (62,62') de la capa de enmascaramiento enfrente de las cavidades,
    - la formación de la rejilla metálica (2) incluyendo un depósito por vía líquida, preferentemente autocatalítico, de un primer material metálico de la rejilla que rellena parcialmente las cavidades, depositándose el primer material en el fondo de las cavidades, sobre los flancos de las cavidades y completamente sobre las superficies internas (62,62') de la capa de enmascaramiento (60), formando así las zonas laterales de la cadena (22,22') aflorando la superficie alta y menos rugosas que las zonas centrales de la cadena (21)
    - la retirada de la capa de enmascaramiento.
- 20- Procedimiento de fabricación del soporte electroconductor (100 a 200) según la reivindicación anterior caracterizado por que la retirada de la capa de enmascaramiento no crea protuberancias de altura de al menos 10 nm sobre la superficie de la rejilla metálica.
- 21- Procedimiento de fabricación del soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el depósito por vía líquida es un plateado y preferentemente la rejilla (2) es de monocapa.

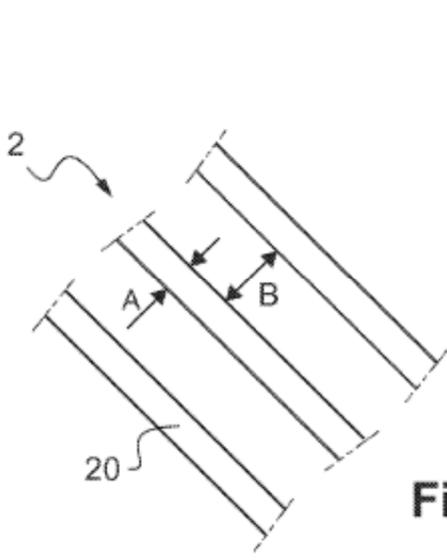
- 22- Procedimiento de fabricación del soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores del procedimiento caracterizado porque la capa de enmascaramiento (60) es una fotoresina.
- 5 23- Procedimiento de fabricación del soporte conductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores del procedimiento caracterizado por que incluye después de la retirada de la capa de enmascaramiento, el depósito mediante pulverización catódica del revestimiento electroconductor (5) a base de ITO o de óxido de zinc dopado o el depósito por vía líquida del revestimiento electroconductor polimérico.
- 10 24- Procedimiento de fabricación del soporte electroconductor (100 a 200) según una de la reivindicaciones anteriores del procedimiento caracterizado por que la capa de alto índice (30) incluye un esmalte, principalmente obtenido a partir de una primera composición a base de fritada de vidrio y preferentemente la capa adicional difusora incluye un esmalte obtenido a partir de una segunda composición a base de fritada de vidrio, preferentemente idéntica la primera composición e incluyendo unas partículas difusoras.
- 15 25- Procedimiento de fabricación de soporte electroconductor (100 a 200) según una de las reivindicaciones anteriores del procedimiento, caracterizado por el hecho de que incluye una etapa de calentamiento antes del depósito del revestimiento electroconductor a una temperatura superior a 180 °C, preferentemente comprendida entre 250 °C y 450 °C, en particular entre 250 °C y 350 °C, durante una duración comprendida preferentemente entre 5 minutos y 120 minutos, en particular entre 15 y 90 minutos.



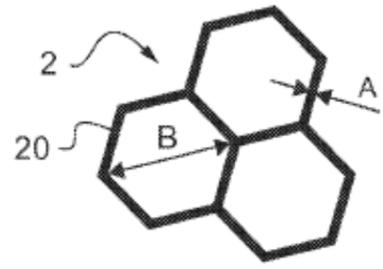
**Fig.1**



**Fig.1a**

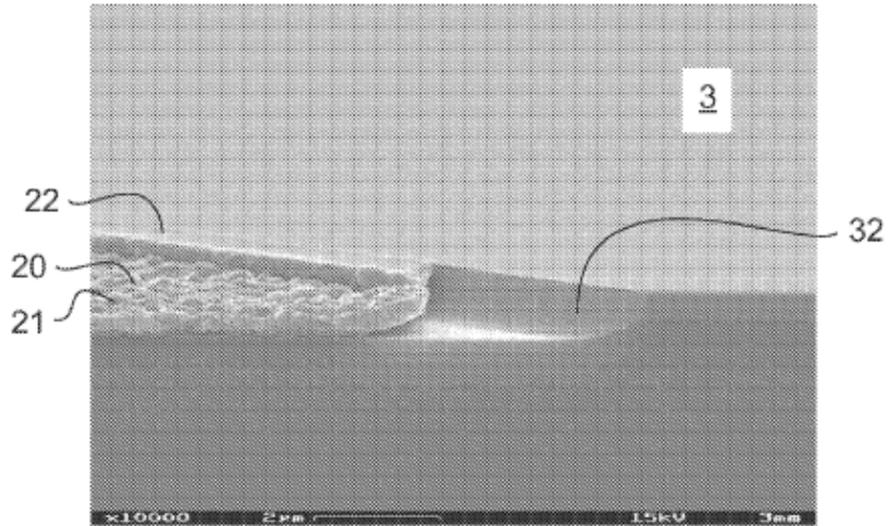


**Fig.1b**

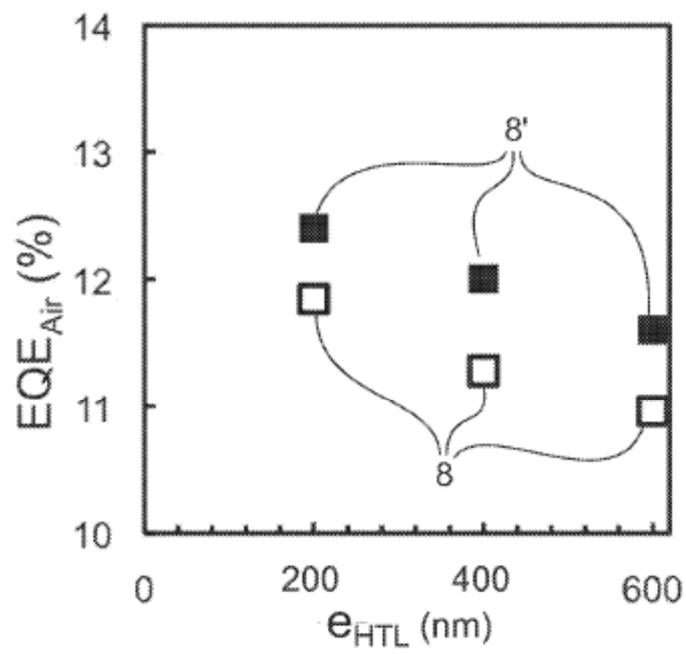


**Fig.1c**

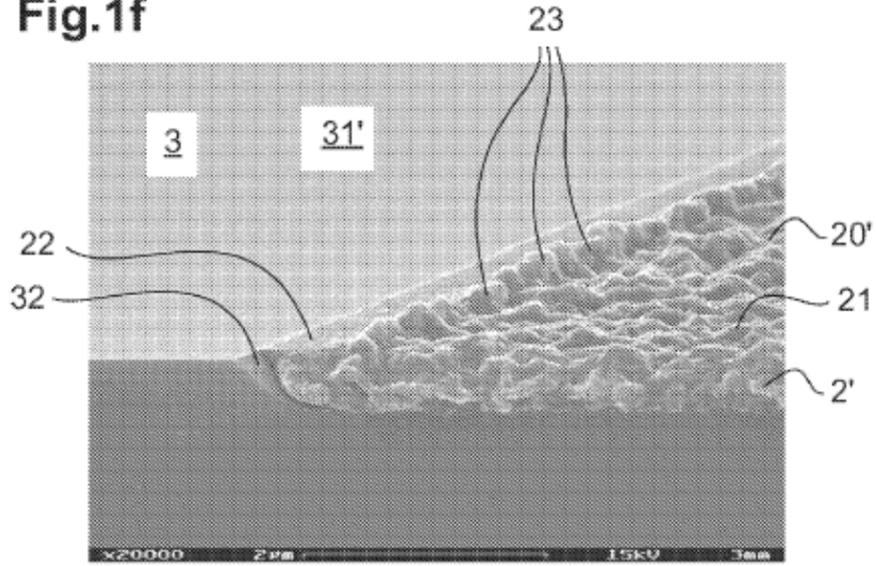
**Fig.1d**



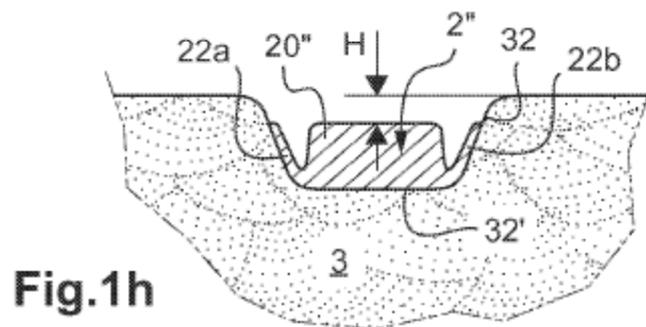
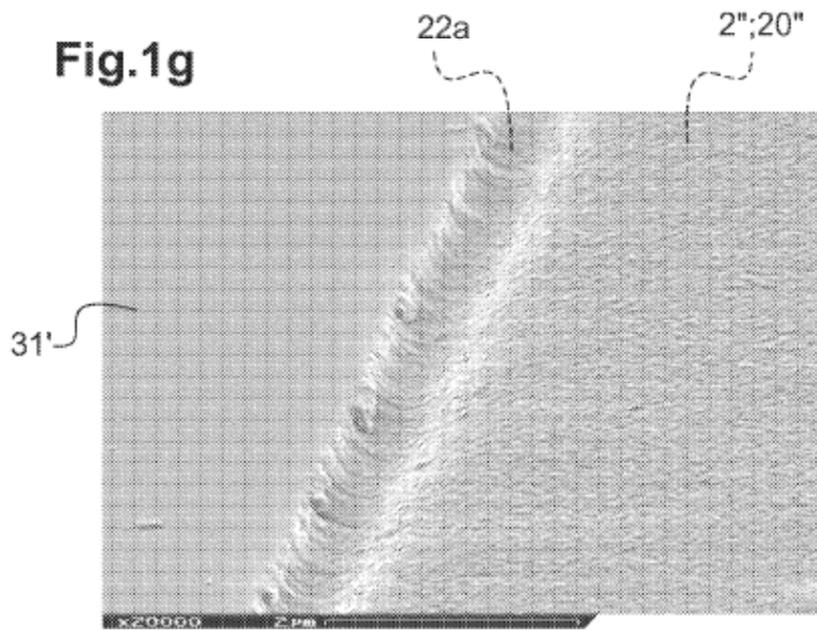
**Fig.1e**



**Fig.1f**



**Fig.1g**



**Fig.1h**

