(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2014 (12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/135817 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 51/52 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050535

(22) Date de dépôt international :
10 mars 2014 (10.03.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1352131 8 mars 2013 (08.03.2013) FR

(71) Déposant : **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : **GUIMARD, Denis**; 80A rue Bobillot, F-75013 Paris (FR). **ZAGDOUN, Georges**; 32 rue Léon Maurice Nordmann, F-92250 La Garenne Colombes (FR).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; Département Propriété Industrielle - 39, Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

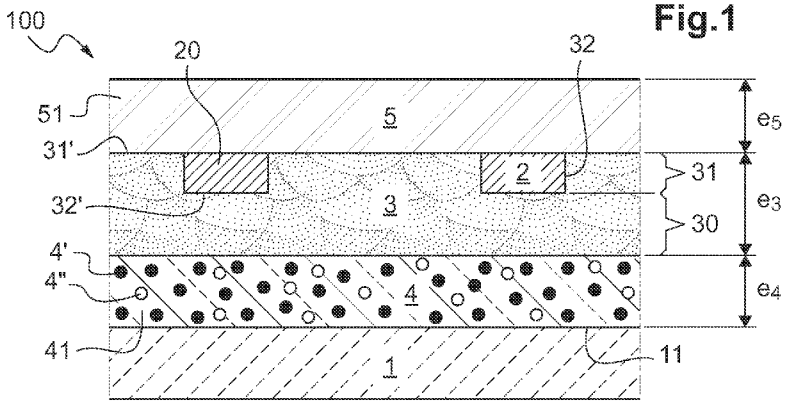
Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title** : ELECTROCONDUCTIVE SUPPORT FOR AN OLED, OLED INCORPORATING SAME, AND PRODUCTION THEREOF

(54) **Titre** : SUPPORT ELECTROCONDUCTEUR POUR OLED, OLED L'INCORPORANT, ET SA FABRICATION.

Fig.1



(57) **Abstract** : The present invention concerns an electroconductive support (100 to 300) for an OLED comprising, in the following order: • - a glass substrate (1), • - a metal grid (2) electrode with strands (20), • - an electrically insulating light extraction layer (41), under the metal grid (2) • - a layer (3) of which the thickness is partially structured, of a given composition; of refraction index n 3 from 1.7 to 2.3, which is on the light extraction layer, said partially structured layer being formed • - from a structured region (31), with cavities at least partially containing the metal grid, • - of another region, called the low region (30), on the light extraction layer. The difference H between the so-called top surface, i.e. that which is furthest from the substrate, of the structured region (31) and the so-called upper surface, i.e. that which is furthest from the substrate, of the metal grid (2) is, as an absolute value, less than or equal to 100nm.

(57) **Abrégé** :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/135817 A1

La présente invention a pour objet un support électroconducteur (100 à 300) pour OLED comportant dans cet ordre: • - un substrat verrier (1), • - une électrode, en grille métallique (2) avec des brins (20), • - une couche d'extraction de lumière (41), électriquement isolante, sous la grille métallique (2) • - une couche (3) partiellement structurée en épaisseur, de composition donnée; d'indice de réfraction n 3 de 1,7 à 2,3, qui est sur la couche d'extraction de lumière, couche partiellement structurée formée • - d'une région structurée (31), avec des cavités contenant au moins partiellement la grille métallique, • - d'une autre région, dite région basse (30), sur la couche d'extraction de lumière L'écart H entre la surface dite haute, donc la plus éloignée du substrat, de la région structurée (31) et la surface, dite supérieure, donc la plus éloignée du substrat, de la grille métallique (2) est, en valeur absolue, inférieur ou égal à 100nm.

SUPPORT ELECTROCONDUCTEUR POUR OLED, OLED L'INCORPORANT, ET SA FABRICATION

La présente invention a pour objet un support électroconducteur, le dispositif électroluminescent organique l'incorporant et sa fabrication.

Les diodes électroluminescents organiques dites OLED (pour « Organic Light Emitting Diodes » en anglais) comportent classiquement un matériau ou un empilement de matériaux électroluminescents organiques alimenté en électricité par deux électrodes l'encadrant généralement sous forme de couches électroconductrices.

De manière classique, l'électrode supérieure est une couche métallique réfléchissante par exemple en aluminium, et l'électrode inférieure est une couche transparente à base d'oxyde d'indium, généralement l'oxyde d'indium dopé à l'étain plus connu sous l'abréviation ITO d'épaisseur de l'ordre de 100 à 150nm. Cependant, pour un éclairage uniforme sur de grandes surfaces, il est nécessaire de former une électrode inférieure discontinue, typiquement en formant des zones d'électrodes de quelques mm^2 et de réduire drastiquement la distance entre chaque zone d'électrodes, typiquement de l'ordre d'une dizaine de microns.

La demande de brevet WO2009071822 propose une électrode inférieure alternative. Plus précisément, l'électrode inférieure comporte d'abord un conducteur en grille apériodique, épais de 1µm, formé de brins irréguliers à base d'argent, de largeur moyenne A de l'ordre de 3µm, et espacées entre eux d'une distance moyenne B de l'ordre de 30µm, avec un rapport B/A de 10.

Cette grille électroconductrice est fabriquée par évaporation d'argent sur un masque doté d'un réseau d'ouvertures autoorganisées. Le masque est retiré ensuite.

De cette façon, par un choix judicieux de B/A et de l'épaisseur, la résistance carré de cette grille, particulièrement basse, est de 0,6Ohm/carré environ. La transmission lumineuse T_L de cette grille est de 70% environ et les brins sont invisibles à l'œil nu.

Entre les brins de grille, une couche de remplissage en fritte de verre fondue qui peut être haut indice est ajoutée, dans le mode de réalisation en relation avec la figure 3. La surface formée par les brins de la grille et de la fritte de verre fondue est lissée par polissage mécanique en employant par exemple un polissage à l'alumine, ou à l'oxyde cérium etc. Pour la fabrication de l'électrode, on dépose de la fritte de verre entre les brins de grille et au-delà jusqu'à former une surcouche sur les brins. Après recuit, on vient ensuite araser la surface jusqu'au niveau des brins.

Un revêtement électroconducteur couvrant la grille et la couche de remplissage préserve le lissage et permet de répartir le courant. Le revêtement électroconducteur est

de l'ITO déposé par pulvérisation pour obtenir une résistivité $\rho 1$ de l'ordre de 10^{-4} Ohm.cm, avec une épaisseur à partir de 40 nm ou est du PEDOT/PSS déposé par voie liquide.

Même si cette électrode contribue en outre à l'augmentation les performances globales du dispositif OLED (rendement lumineux, uniformité d'éclairage ...) ces performances peuvent être encore améliorées.

A cet effet, la présente invention un support conducteur pour OLED comportant dans cet ordre:

- un substrat verrier (transparent, éventuellement translucide notamment si texturé en surface), verre organique ou minéral d'indice de réfraction n_1 dans une gamme allant de 1,3 à 1,6, avec une première face principale, dite première surface,
- une électrode, laquelle comporte un couche arrangée en grille, dite grille métallique, en matériau(x) métallique(s) (pur ou alliage, monocouche ou multicouche) présentant une résistance par carré inférieure à 20Ω/□, mieux à 10Ω/□, la grille métallique présentant une épaisseur e2 d'au moins 100nm et de préférence d'au plus 1500 nm, la grille étant formée de brins (autrement dit pistes),
  ayant une largeur A inférieure ou égale à 50µm, et étant séparés par une distance entre brins B inférieure ou égale 5000 µm, ces brins étant séparés par une pluralité de domaines non électroconducteurs électriquement isolant d'indice de réfraction supérieur à 1,65,

le support comportant (du côté de la première surface et) sous la grille métallique :

- une couche d'extraction de lumière, électriquement isolante, typiquement par diffusion volumique et/ou surfacique de la lumière, d'épaisseur e_0 donnée, de préférence comportant (constituée de) :
  - la première surface du substrat qui est diffusante (texturée pour être diffusante)
    et/ou
  - une couche additionnelle diffusante (de préférence directement) sur la première surface du substrat (plane ou texturée), de matière, de préférence (essentiellement) minérale, avec des éléments diffusants, par exemple matière qui est d'indice de réfraction n_4 de 1,7 à 2,3 de préférence de 1,80 à 2,10 et en particulier de 1,85 à 2,00 et avec des éléments diffusants de préférence d'indice de réfraction n_e distinct de n_4, de préférence distinct d'au moins 0,1, de préférence d'au moins 0,2 et en particulier d'au moins 0,25,
- une couche partiellement structurée en épaisseur, de préférence électriquement isolante, de composition donnée d'indice de réfraction n_3 de 1,70 à 2,3, de

préférence de 1,80 à 2,10 et en particulier de 1,85 à 2,00, qui est (de préférence directement) sur la couche d'extraction de lumière, couche partiellement structurée notamment sous-jacente et en contact avec la grille, - le cas échéant l'écart en valeur absolue n_3- n_4 étant de préférence à inférieur à 0,1 -, couche partiellement structurée formée :

- d'une région structurée (la plus éloignée de la couche d'extraction de lumière) avec des cavités, région, de préférence électriquement isolante, incluant les domaines non électroconducteurs, les cavités contenant au moins partiellement la grille métallique,
- d'une autre région, la plus proche de la couche d'extraction de lumière, dite région basse (non structurée), de préférence directement sur la couche d'extraction de lumière, et de préférence électriquement isolante.

Bien entendu, la couche partiellement structurée n'est pas entièrement sous la grille. Le fond des cavités est sous la grille. La région structurée loge au moins partiellement la grille métallique.

Autrement dit, le support comporte du côté de la première surface :

- une couche d'extraction de lumière, électriquement isolante, typiquement par diffusion volumique et/ou surfacique de la lumière, d'épaisseur e_0 donnée, sous la grille métallique, de préférence comportant (constituée de) :
  - la première surface du substrat qui est diffusante (texturée pour être diffusante)
    et/ou
  - une couche additionnelle diffusante (de préférence directement) sur la première surface du substrat (plane ou texturée), de matière, de préférence (essentiellement) minérale, avec des éléments diffusants, par exemple matière qui est d'indice de réfraction n_4 de 1,7 à 2,3 de préférence de 1,80 à 2,10 et en particulier de 1,85 à 2,00 et avec des éléments diffusants de préférence d'indice de réfraction n_e distinct de n_4, de préférence distinct d'au moins 0,1, de préférence d'au moins 0,2 et en particulier d'au moins 0,25,
- une couche partiellement structurée en épaisseur, de composition donnée d'indice de réfraction n_3 de 1,70 à 2,3, de préférence de 1,80 à 2,10 et en particulier de 1,85 à 2,00, qui est (de préférence directement) sur la couche d'extraction de lumière, couche partiellement structurée de préférence en contact avec la grille, - le cas échéant (si n3 et n4 distinct) l'écart en valeur absolue n_3- n_4 étant de préférence inférieur à 0,1 -, couche partiellement structurée de préférence électriquement isolante formée :

- d'une région structurée (la plus éloignée de la couche d'extraction de lumière) avec des cavités, région incluant les domaines non électroconducteurs, les cavités contenant au moins partiellement la grille métallique,
- d'une autre région, la plus proche de la couche d'extraction de lumière, dite région basse (non structurée), sous la grille métallique, de préférence directement sur la couche d'extraction de lumière.

L'écart H entre la surface dite haute (la plus éloignée du substrat) des domaines non électroconducteurs et la surface de la grille métallique (dite surface supérieure, la plus éloignée du substrat) est, en valeur absolue, inférieur ou égal à 100nm, de préférence inférieur ou égal 50nm, encore plus préférentiellement inférieur ou égal à 20nm. On préfère en outre mesurer H entre la surface haute et la surface de la grille au centre de la cavité.

En intercalant entre la grille et le substrat verrier une telle couche d'extraction de lumière avec une fonction de diffusion de la lumière on augmente de manière considérable les performances optiques.

En plaçant la couche d'extraction de lumière sous la grille et non entre la grille, on peut ajuster indépendamment l'épaisseur de la grille (influant sur sa résistance carré notamment) et l'épaisseur de cette couche d'extraction de lumière (influant ses propriétés d'extraction de lumière). L'épaisseur totale E entre la première surface du substrat et la (face inférieure de la) grille métallique est de préférence d'au moins 1µm mieux entre 5 et 30µm.

La surface de l'ensemble grille et surface haute est suffisamment nivelée par le faible écart H. On limite ainsi le risque de court-circuits. La grille peut indifféremment émerger de la surface haute ou être en retrait, dans les cavités.

Toutefois on préfère que la grille sous affleure la surface haute notamment par simplicité de réalisation.

L'épaisseur e_2 de la grille métallique étant (de préférénce) inférieure, supérieure ou égale à la hauteur e_c des cavités entre les domaines non électroconducteurs de préférence e_c d'au moins 80nm, voire 100nm. Il est aisé de faire des cavités profondes donc e_c peut facilement être plus haute que la grille même épaisse.

On choisit A inférieure ou égale à 50µm pour limiter la visibilité à l'œil nu des brins et e_2 d'au moins 100nm pour atteindre l'objectif de Rcarré basse plus aisément.

Les brins sont interconnectés dans la zone active de l'OLED ou connectés (seulement) via leurs extrémités à des contacts électriques.

La présence d'éléments diffusants en grand nombre à la surface de la couche additionnelle diffusante seule ou la texturation de la première surface diffusante pourrait

être source de court-circuits en répercutant une rugosité trop forte sur la grille qui serait déposée directement dessus.

On préfère donc que la grille ne soit pas en contact avec la surface de la couche d'extraction de lumière mais ancrée dans la couche partiellement structurée de préférence plane localement du moins à l'échelle pertinente pour les courts circuits soit dans une gamme de longueur inférieur à 50µm et par exemple supérieure à 10µm.

La couche partiellement texturée est, de préférence directement sur la couche d'extraction de lumière, en particulier de préférence apte à couvrir ou combler le profil de rugosité de la première surface diffusante du verre ou d'une couche additionnelle diffusante. La surface haute de la couche partiellement structurée ne reproduit donc pas (ni n'amplifie) la rugosité de la première surface diffusante du verre ou de la couche additionnelle diffusante.

Il est donc préférable que la couche partiellement structurée ait peu ou pas de particules diffusantes, et même n'ait pas une fonction diffusante (significative).

Pour préserver la surface haute et la rendre la plus lisse localement possible, (au moins) la région structurée notamment en matériau vitreux et de préférence en émail, est de préférence exempte de particules diffusantes sur toute son épaisseur

On peut aussi préférer que la région structurée, de préférence électriquement isolante, préférentiellement en matériau vitreux et mieux encore en émail, ne contient pas ou peu de pores en surface et même en épaisseur.

Et de préférence pour préserver la surface du fond des cavités, la région basse, notamment en matériau vitreux et de préférence en émail, est de préférence exempte de particules diffusantes sur toute son épaisseur. La région basse contient éventuellement (uniquement) des pores (bulle d'air ou de gaz), diffusants ou non, notamment concentration volumique inférieure à 0,5%, de préférence inférieure à 0,2% et en particulier inférieure à 0,1%.

Concernant la diffusion de la lumière, la région basse, notamment en matériau vitreux et de préférence en émail, peut contenir des pores mais en quantité si faible et/ou si petits (non diffusants) qu'ils ne rendent pas la couche partiellement structurée diffusante, notamment n'augmente pas la valeur de flou de l'ensemble substrat/ couche d'extraction de lumière/ couche partiellement structurée par rapport au flou du substrat/couche d'extraction de lumière seul.

La couche partiellement structurée, notamment en matériau vitreux et de préférence en émail, peut contenir des pores mais en quantité si faible et/ou si petits (non diffusants) qu'ils ne rendent pas cette couche (significativement) diffusante et de préférence ne perturbent pas la surface haute.

La surface haute de la couche partiellement structurée, notamment en matériau vitreux et de préférence en émail, peut présenter de préférence une rugosité Ra (paramètre bien connu Ra qui est l'écart moyen arithmétique du profil) inférieure à 5nm, mieux 3nm et même à 1nm. Ra peut être définie selon la norme ISO4287 et mesurée par microscopie à force atomique en 256points sur 10µm par 10µm.

On préfère en outre que le nombre de défauts macroscopiques (de taille supérieure à 5µm) de la surface haute soit inférieur à 1 par cm^2. Ce nombre peut être évalué par microscopie optique.

La surface de la couche destinée à former la couche partiellement structurer peut présenter des ondulations à grande échelle par exemple une amplitude de 1µm sur 100 à 200µm de période latérale W. Ces ondulations :

- ne gênent pas la structuration car la largeur de la cavité A_c est beaucoup plus petite que W,
- ni la formation du masque de gravure en particulier dans le cas d'une photorésine.

Il en résulte que la surface haute de la couche partiellement structurée peut présenter les mêmes ondulations pour B d'au moins 300µm. Elles ne sont pas source de court-circuit.

La couche partiellement structurée peut être d'épaisseur e3 supérieure à 3µm de préférence inférieure à 30µm.

Pour avoir une surface haute la plus plane localement, en particulier si la couche d'extraction de lumière est une couche additionnelle diffusante en matrice haut indice et avec des particules diffusantes dispersées dans la matrice, on préfère avoir e_3 supérieure à 3µm et même 5µm et de préférence inférieure à 20µm et mieux à 15µm. La gamme préférée est de 5 à 15µm.

Pour avoir une surface haute la plus plane localement, en particulier si la couche d'extraction de lumière est une surface diffusante comme par exemple la première surface du verre, on préfère e_3 supérieure à 5µm et même à 8µm et encore mieux 9µm, et de préférence e_3 est inférieure à 30µm et mieux inférieure ou égale à 25µm. La gamme préférée est de 9 à 20 µm.

Dans un mode de réalisation avantageux, robuste et simple à mettre en œuvre, la couche partiellement structurée, de préférence électriquement isolante, est minérale, préférentiellement à base d'oxyde(s) ou essentiellement d'oxyde(s), et encore plus préférentiellement un matériau vitreux, en particulier un émail, à base de fritte de verre fondue.

La couche partiellement structurée peut par exemple être constituée du matériau vitreux de la couche additionnelle diffusante, ou d'un autre matériau vitreux.

Lorsque les matériaux vitreux sont identiques, l'interface entre la couche additionnelle diffusante et la couche partiellement structurée n'est pas forcément « marqué »/observable même si déposées l'une après l'autre.

La couche partiellement structurée en émail peut contenir des pores mais en quantité si faible et/ou si petits qu'ils ne rendent pas la couche (significativement) diffusante et/ou de préférence ne perturbent pas la surface haute.

La couche additionnelle diffusante peut être une monocouche ou une multicouche, peut avoir un gradient d'éléments diffusants (de préférence une décroissance d'éléments diffusants notamment de particules et/ou de bulles en direction de la grille) notamment être une bicouche avec un gradient d'éléments diffusants et/ou des éléments diffusants distincts (nature et/ou concentration).

La couche additionnelle diffusante notamment en émail peut avoir une épaisseur e_4 comprise entre 1µm et 80µm, en particulier de 2 à 30µm et même de 3 à 20µm.

Les éléments diffusants, en particulier les particules diffusantes, peuvent être répartis de manière homogène dans le matériau vitreux. Ils peuvent alternativement être répartis de manière hétérogène, en ménageant par exemple des gradients. La couche additionnelle diffusante peut également être constituée de plusieurs couches élémentaires se différenciant l'une de l'autre par une nature, une taille ou une proportion différente d'éléments diffusants.

De préférence, les éléments diffusants sont choisis parmi les particules et les pores. La couche additionnelle diffusante peut contenir à la fois des particules et des pores.

Les particules sont de préférence choisies parmi les particules d'alumine, de zircone, de silice, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, de sulfate de baryum. La couche diffusante peut comprendre un seul type de particules, ou plusieurs types de particules différentes.

Les éléments diffusants présentent de préférence une dimension caractéristique permettant une diffusion de la lumière visible. Les éléments diffusants (particules notamment) ont de préférence un diamètre moyen, déterminé par DLS (« dynamic light scattering » en anglais), compris entre 0,05 et 5µm, en particulier entre 0,1 et 3µm.

La concentration massique de particules diffusantes de la couche additionnelle diffusante est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,2 à 10%, notamment de 0,5 à 8%, et même de 0,8 à 5%.

Bien que la nature chimique des particules diffusantes ne soit pas particulièrement limitée, elles sont de préférence choisies parmi les particules de TiO_2 et de SiO_2.

Une couche diffusante sous forme d'une matière polymérique comportant des particules diffusantes par exemple décrite dans EP1406474 est possible.

La couche additionnelle diffusante éventuelle est de préférence minérale, de préférence à base d'oxyde(s), mieux essentiellement d'oxyde(s), et la couche partiellement structurée est de préférence minérale, de préférence à base d'oxyde(s), notamment identique à la couche additionnelle diffusante et de préférence le verre est minéral.

Dans une réalisation préférée, la couche additionnelle diffusante est une couche minérale, directement sur le substrat, de matière minérale haut indice à base d'oxyde(s), préférentiellement une matière vitreuse, en particulier un émail, et les éléments diffusants de préférence sont de type minéral (pores, cristaux précipités, particules creuses ou pleines, par exemple d'oxydes ou céramiques non oxydes…).

Avantageusement, on préfère de solutions « tout minéral » notamment :

- le substrat est de préférence en verre minéral, la couche d'extraction de lumière comporte (voire est constituée de) une couche additionnelle diffusante avec des éléments diffusants et une matière qui comporte (notamment est constituée de) un matériau vitreux, de préférence un émail, la composition de la couche partiellement structurée comporte (notamment est constituée de) un matériau vitreux, de préférence un émail, composition de préférence identique à la matière de la couche additionnelle diffusante,
- et/ou la première surface (rendue) diffusante du substrat, de préférence en verre minéral, fait partie, voire constitue, la couche d'extraction de lumière et la composition de la couche partiellement structurée comporte (notamment est constituée de) un matériau vitreux, de préférence un émail.

Une couche en émail selon l'invention (couche partiellement structurée et/ou couche additionnelle diffusante) est obtenue de préférence par un procédé dans lequel on mélange une fritte de verre (de même composition chimique que le matériau) et un medium typiquement organique pour former une pâte, contenant éventuellement des particules diffusantes, que l'on dépose de préférence par sérigraphie sur la première surface, en verre minéral, avant de la cuire.

Pour une couche additionnelle diffusante en émail, les pores sont de préférence formés lors de la cuisson par élimination de composés organiques, par exemple du médium. Ils sont de préférence fermés et non connectés.

Des couches diffusantes en émail et des couches en émail haut indice sur des couches diffusantes sont connues dans la technique et sont décrites par exemple dans EP2178343 et WO2011/089343. Des compositions haut indice sont également décrites dans les brevets WO2010084922 et WO2010084925.

La couche partiellement structurée en émail d'indice n_3, et de préférence dénuée de particules diffusantes, peut comprendre un fort taux d'oxyde de bismuth par exemple au moins 40% en poids et mieux d'au moins 55% et de préférence d'au plus 85%. On choisit de préférence une émail de température de transition vitreuse Tg inférieure à 520°C et mieux inférieure ou égale à 500°C ou même inférieure ou égale à 490°C, et notamment d'au moins 450°C. La Tg est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DLC pour Differential Scanning Calorimetry en anglais) La température de cuisson pour former l'émail est supérieure à la Tg mais ne doit pas ramollir le substrat en verre. De préférence la température de cuisson est inférieure à 600°C même inférieure à 570°C notamment lorsque la Tg est inférieure ou égale à 500°C.

La couche additionnelle diffusante, de préférence contenant des particules diffusantes et éventuellement des pores, peut (aussi) être en émail (diffusant). On choisit de préférence une émail de température de transition vitreuse Tg inférieure à 600°C et mieux inférieure ou égale à 550°C ou même inférieure ou égale à 500°C. L'émail diffusant peut être haut indice, d'au moins 1,7, comprendre un fort de taux d'oxyde de bismuth par exemple au moins 40% en poids et mieux d'a moins 55% en poids et de préférence d'au plus 85%. La Tg est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DLC pour Differential Scanning Calorimetry en anglais) La température de cuisson pour former l'émail est supérieure à la Tg mais ne doit pas ramollir le substrat en verre. de préférence la température de cuisson est inférieure à 600°C même inférieure à 570°C notamment lorsque la Tg est inférieure ou égale à 500°C.

La première surface peut être suffisamment rugueuse pour être diffusante. Des interfaces rugueuses destinées à extraire la lumière émise par les couches organiques des OLED sont connues et décrites par exemple dans les demandes WO2010/112786, WO02/37568 et WO2011/089343. La rugosité de la première surface du substrat peut être obtenue par tout moyen approprié connu, par exemple par gravure acide (acide fluorhydrique), sablage ou abrasion. La texturation de la première surface du substrat (rendue) diffusante de préférence est non périodique, notamment aléatoire, pour l'application lumière blanche.

La rugosité du substrat est caractérisée par le paramètre de rugosité bien connu Ra qui est l'écart moyen arithmétique du profil, traduisant l'amplitude moyenne. Ra peut

être définie selon la norme ISO4287 et mesurée par microscopie à force atomique. Typiquement Ra est micronique, de préférence inférieure à 5µm voire à 3µm.

Par l'emploi de l'adjectif « diffusant » pour qualifier la première face diffusante et/ou la couche additionnelle diffusante, on entend de préférence que le flou (de l'ensemble substrat verrier et couche d'extraction de lumière et éventuellement de la couche partiellement structurée) est d'au moins 60%, mieux 70, et même 80% ou 90%. Le flou, parfois appelé « voile » est mesuré par un haze-meter, comme celui de la société BYK, en prenant le protocole défini dans la norme ASTM D1003.

Lorsque le substrat n'est pas à fonctionnalité diffusante (par une première surface diffusante, rugueuse), on préfère qu'il ait un flou inférieur à 5%, mieux à 2% et même inférieure à 1%.

Par ailleurs, on préfère :

- que l'ensemble substrat et couche d'extraction de lumière ait une transmission lumineuse T_L d'au moins 40%, voire 50% et de préférence une absorption d'au plus 5% voire 3%,
- et même que l'ensemble substrat - couche d'extraction de lumière (de préférence en matériau vitreux, en émail) - couche partiellement structurée (de préférence en matériau vitreux, mieux en émail et directement sur la couche d'extraction de lumière) ait une T_L d'au moins 40% voire 50%, et de préférence une absorption d'au plus 5% voire 3%.

Avantageusement, la couche partiellement structurée (et de préférence l'électrode) de préférence électriquement isolante revêt au moins 80%, notamment 90% et même 95% de la surface du substrat.

La couche partiellement structurée selon l'invention peut être sur une grande surface par exemple une surface supérieure ou égale à 0,02 m² voire même supérieure ou égale à 0,5 m² ou à 1 m². La grille selon l'invention peut être sur une grande surface par exemple une surface supérieure ou égale à 0,02 m² voire même supérieure ou égale à 0,5 m² ou à 1 m².

On peut rajouter une couche typiquement, barrière aux alcalins ou de protection de gravure :

- entre la première surface du substrat en verre minéral (surface rendue diffusante ou surface plane, polie classique) et la couche additionnelle diffusante.
- et/ou entre la première surface du substrat en verre minéral (surface rendue diffusante ou surface plane, polie classique) et la couche partiellement structurée de préférence électriquement isolante.

Cette couche par exemple déposée par dépôt physique en phase vapeur PVD est généralement de surface conforme à la surface du substrat, à la surface sous jacente et donc ne joue pas (ou peu) le rôle de planarisation.

La couche barrière aux alcalins ou de protection de gravure peut être à base de nitrure de silicium, d'oxycarbure de silicium, d'oxynitrure de silicium, d'oxycarbonitrure de silicium, ou de silice, alumine, d'oxyde de titane, d'oxyde d'étain, de nitrure d'aluminium, de nitrure de titane, de Ti(Zr)O par exemple d'épaisseur inférieure ou égale à 30nm et de préférence supérieure ou égale à 3nm voire 5nm.Il peut s'agir d'une multicouche.

On peut rajouter une couche barrière à l'humidité sur le substrat choisi plastique (de surface rendue diffusante ou surface plane). La couche barrière peut être à base de nitrure de silicium, d'oxycarbure de silicium, d'oxynitrure de silicium, d'oxycarbonitrure de silicium, ou de silice, alumine, d'oxyde de titane, d'oxyde d'étain, de nitrure d'aluminium, de nitrure de titane, par exemple d'épaisseur inférieure ou égale à 10nm et de préférence supérieure ou égale à 3nm voire 5nm. Il peut s'agir d'une multicouche.

Dans la présente invention, tous les indices de réfraction sont définis à 550nm.

Le support électroconducteur selon l'invention peut être utilisé pour un dispositif électroluminescent organique à émission par l'arrière (« bottom emission » en anglais) ou pour un dispositif électroluminescent organique à émission par l'arrière et l'avant.

Dans la présente invention, toute couche diélectrique peut être dopée. Le dopage s'entend d'une manière habituelle comme exposant une présence de l'élément dans une quantité inférieure à 10% en masse d'élément métallique dans la couche. Un oxyde ou nitrure métallique peut être dopé notamment entre 0,5 et 5%. Toute couche d'oxyde métallique selon l'invention peut être un oxyde simple ou un oxyde mixte dopée ou non.

Au sens de la présente invention lorsqu'il est précisé qu'un dépôt de couche ou de revêtement (comportant une ou plusieurs couches) est effectué directement sous ou directement sur un autre dépôt, c'est qu'il ne peut y avoir interposition d'aucune couche entre ces deux dépôts.

Les cavités (formée en grille, définissant l'arrangement de la grille métallique), sont au moins partiellement remplies par la grille métallique. Les cavités (de type en U) sont délimités par un fond et des flancs droits (normal, perpendiculaires au substrat) ou évasés en s'éloignant du substrat. On définit une distance horizontale L (entre la surface haute et la surface basse) telle que $L \leq 1,4e_c$ mieux $\leq 1,2e_c$ afin de préserver la transparence. On préfère ainsi limiter l'étalement (latéral) des cavités pour réduire au mieux la largeur des brins. En outre, pour une Rcarré donnée on privilégie une grande épaisseur à une large taille des brins pour gagner en transparence.

Les cavités peuvent former des sillons unidimensionnels, régulièrement espacés ou non (d'une distance B_c), notamment disjoints (au moins dans la zone émettrice de lumière) de toute forme par exemple linéaires ou sinueux.

Les cavités peuvent former un maillage c'est-à-dire un réseau d'ouvertures interconnectés (bidimensionnel), périodique ou apériodique, de maille régulière ou irrégulière, de toute forme : géométrique notamment (carré, rectangle, nid d'abeille). La maille peut être définie par une largeur maximale (entre deux points de maille) B_c.

Les cavités séparant les domaines non électroconducteurs peuvent être de hauteur e_c d'au moins 50nm voire 80nm, ou 100nm et de préférence inférieure 1500nm ou 1200nm et de largeur A_c inférieure ou égale à 50µm, mieux à 30µm et de préférence d'au moins 1µm, ou 1,5µm. e_c est de préférence prise au centre de la cavité.

Si un brin de grille émerge de la cavité on préfère que le brin ne déborde pas sur les bords de la surface haute en périphérie de cavité, ou sur une distance réduite inférieure à 500nm, mieux inférieure à 200nm et même inférieure à 50nm ou 10nm.

La grille peut être sous forme de brins linéaires parallèles entre eux et raccordés (entre eux) à des contacts électriques à leurs extrémités et/ou encore sous forme de motifs fermés ou mailles (brins interconnectés entre eux définissant des motifs fermés), par exemple géométriques (rectangle, carré, polygone, nid d'abeille…) et de forme irrégulière et/ou de taille irrégulière. La grille peut avoir une zone à lignes (brins ou pistes en bandes) et une zone à motifs fermés (brins ou pistes en maille). On adapte la structuration de la couche partiellement structurée à cet effet.

L'épaisseur e2 n'est pas forcément constante dans une cavité. On peut de préférence la définir au centre (épaisseur dite centrale).

La largeur A n'est pas forcément constante dans une cavité. On peut la définir au niveau de la surface supérieure de la grille et/ou de préférence comme la largeur maximale.

On peut définir B comme la distance maximale entre les brins notamment correspondant à une distance maximale entre deux points d'une maille ou la distance maximale entre deux brins disjoints voisins type sillons (droits ou non).

A et B peuvent varier d'un brin à l'autre. La grille pouvant être irrégulière et/ou les bords des brins pouvant être inclinés, les dimensions A et B sont donc de préférence des dimensions moyennes sur les brins tout comme e_2. L'épaisseur e_2 peut être inférieure à 1500nm, mieux à 1000nm, notamment de 100 nm à 1000nm, ou à 800 nm et en particulier de 200nm à 800 nm ou à 650nm.

La largeur (moyenne, de préférence maximale) A est inférieure à 30µm, de préférence 1 à 20µm, encore plus préférentiellement de 1,5µm à 20µm ou à 15µm.

B peut être d'au moins 50µm et même d'au moins 200µm et B est inférieur à 5000µm, mieux inférieur à 2000µm voire 1000µm.

Une autre caractérisation possible de la grille métallique selon l'invention est un taux de couverture T qui est de préférence inférieur à 25% et encore mieux à 10%, et même à 6% ou à 2%.

En particulier on peut souhaiter un B entre 2000 et 5000µm lorsque e_2 est entre 800 et 1500nm et A est compris entre 10 et 50µm. Cela correspond à un taux de couverture compris entre 0,4 et 6,0%.

En particulier, on peut souhaiter un B entre 200 et 1000µm lorsque e_2 est inférieure à 500nm et A compris entre 3 et 20µm voire 3 à 10µm. Cela correspond à un taux de couverture compris entre 0,5 et 22% voire 0,5 à 11%.

De manière préférée, la grille métallique est obtenue par argenture et même mieux directement dans les cavités.

Lors d'un dépôt physique en phase vapeur (« PVD ») comme une pulvérisation cathodique magnétron, par effet d'ombrage au travers des ouvertures d'un masque tel qu'une (photo) résine, les zones latérales des brins sont en cuvette, formant une rupture de morphologie qui génèrent parfois des courts circuits, même si la rugosité de surface de la grille est assez faible.

En outre, l'argenture est simple, moins complexe (pas d'installations sous vide etc) que le « PVD », et convient pour toute taille de grille. De manière surprenante, l'argenture utilisée classiquement en pleine couche convient bien pour un dépôt dans des cavités. Par ailleurs la conductivité électrique de l'argent déposé par argenture est satisfaisante.

Dans un mode de réalisation avantageux (notamment lorsque les cavités sont obtenues par gravure isotrope et que tout ou partie des brins sont formés par argenture, ceci au travers d'ouvertures d'un masque en (photo)résine), les brins sont allongés- disjoints ou interconnectés (au moins dans la région émettrice de lumière) notamment en maille- les brins présentant suivant leur longueur une zone centrale entre des zones latérales périphériques, les zones périphériques latérales (planes et) affleurant la surface haute, et la rugosité de surface de la zone centrale, de préférence sous affleurant la surface haute, est supérieure à la rugosité de surface dans les zones périphériques.

Le Rq dans chaque zone latérale périphérique (plane) est d'au plus 5nm et même d'au plus 3nm et même d'au plus 2nm ou encore 1nm. Et de préférence le Rmax (hauteur maximale) dans chaque zone latérale périphérique (plane) est d'au plus 20nm et même d'au plus 10nm.

Ces zones latérales planes et lisses diminuent le risque de courants de fuite par rapport aux cuvettes créés par « PVD ».

Elles réduisent aussi la rugosité totale des brins.

De préférence, chaque zone latérale périphérique est de largeur L1 supérieure ou égale à la hauteur e_c de la cavité avec $L1 \leq 1,4e_c$ et même $L1 \leq 1,2e_c$.

L1 est généralement sensiblement égale à la distance horizontale L.

Le paramètre de rugosité (bien connu) Rq (ou rms) dans la zone centrale (la plus rugueuse) est d'au moins 10nm et même d'au moins 20nm (et de préférence d'au plus 60nm). Et de préférence le Rmax (hauteur maximale) dans la zone centrale (rugueuse) est d'au moins 100nm et même d'au moins 150nm (et de préférence d'au plus 500nm).

La rugosité de la zone centrale va dépendre de l'épaisseur de la grille métallique, va s'accroitre avec de l'épaisseur.

Rmax et Rq de la grille peuvent être définis selon la norme ISO4287 et mesurés par microscopie à force atomique.

Selon l'invention une zone latérale affleurante la surface haute peut être rigoureusement sur le même plan que la surface haute ou s'en écarter d'au plus 10nm et mieux d'au plus 5nm.

On préfère en outre que la zone centrale sous affleure la surface haute (H va jusqu'à la surface haute au plus).

Avantageusement, la grille métallique selon l'invention peut présenter une résistance carré inférieure ou égale à 10Ohm/carré, de préférence inférieure ou égale à 5Ohm/carré, et même 1Ohm/carré.

La grille peut être à base d'un matériau métallique pur choisi parmi l'argent, l'aluminium, voire le platine, l'or, le cuivre, le palladium, le chrome ou à base dudit matériau allié ou dopé avec au moins un autre matériau : Ag, Au, Pd, Al, Pt, Cu, Zn, Cd, In, Si, Zr, Mo, Ni, Cr, Mg, Mn, Co, Sn. Le ou les matériaux de la grille métallique sont choisis tout particulièrement dans le groupe formé par l'argent, le cuivre, l'aluminium, l'or, et les alliages à base ces métaux et est de préférence à base d'argent. On préfère l'argent (éventuellement oxydé en surface).

La grille métallique peut être monocouche (argent) ou multicouche (de préférence avec au moins 80% même 90% en argent).

La grille métallique peut être multicouche, notamment multicouche argent, et comprendre (voire être constituée) –dans cet ordre-:

- une première couche métallique notamment couche d'accrochage (directement sur le fond des cavités ou couche métallique la plus proche du fond des cavités), de préférence en un premier matériau métallique, qui est de préférence à base d'argent voire constitué d'argent, formant moins de 15% et même 10% de l'épaisseur totale

e_2 de la grille et/ou d'au moins 3 nm, 5nm voire d'au moins 10nm, et de préférence de moins de 100nm voire de 50nm,

– une deuxième couche métallique (sur la première couche, en s'éloignant du substrat), notamment avec une interface discernable avec la première couche, à base d'un deuxième matériau métallique qui est de préférence choisi parmi l'argent, aluminium ou cuivre, formant au moins 70%, 80% et même 90% de l'épaisseur totale e2 de la grille deuxième couche qui est de préférence à base d'argent voire constitué d'argent notamment comme la première couche.

On peut notamment former une première couche métallique à base d'argent selon une première méthode de dépôt par exemple déposé par argenture de préférence d'épaisseur d'au moins 20nm et même 30nm, ou par dépôt sous vide (pulvérisation) et une deuxième couche métallique à base d'argent d'épaisseur d'au moins 3nm voire 5nm, selon une deuxième méthode de dépôt de préférence qui est l'électrodéposition. L'avantage de l'électrodéposition est un taux d'utilisation d'argent plus grand que l'argenture et un procédé moins couteux de la pulvérisation. La grille métallique peut être multicouche avec des couches en matériaux distincts, par exemple avec une dernière couche de protection contre la corrosion (eau et/ou air), par exemple métallique, en un matériau distinct de la couche métallique sous-jacente, notamment distinct de l'argent, d'épaisseur inférieure à 10nm mieux inférieure à 5nm ou même 3nm. Cette couche est utile en particulier pour une grille à base d'argent.

La grille métallique peut être en outre multicouche avec deux couches en matériaux distincts, est par exemple bicouche, et composée :

- d'une (seule) couche métallique en les matériaux précités, de préférence à base voire en argent, d'épaisseur d'au moins 100nm de préférence, par exemple déposé par argenture ou dépôt sous vide (pulvérisation),
- et d'une surcouche de protection contre la corrosion (eau et/ou air), par exemple métallique, en un matériau distinct de la couche métallique, notamment distinct de l'argent, d'épaisseur inférieure à 10nm, mieux inférieure à 5nm ou même 3nm.

La surcouche de protection peut être déposée selon la même technique que le dépôt de la couche métallique sous-jacente par exemple par dépôt sous vide (évaporation, pulvérisation), dans le même bâti de dépôt de préférence ou par voie liquide par exemple par argenture.

La grille métallique peut être multicouche avec des couches en matériaux distincts, par exemple tricouche et composée :

- de la multicouche métallique précitée, de préférence au moins deuxième couche métallique d'argent et même de préférence multicouche argent,

- et d'une surcouche de protection contre la corrosion (eau et/ou air), par exemple en matériau métallique distinct de l'argent, d'épaisseur inférieure à 10nm, mieux inférieure à 5nm ou même 3nm la surcouche est déposée sous vide (par évaporation ou pulvérisation), et de préférence par électrodépôt.

La surcouche de protection peut être déposée selon la même technique que le dépôt de la (dernière couche de) grille par exemple par électrodéposition.

La surcouche de protection comprend, de préférence, une couche métallique à base d'au moins l'un des métaux suivants : Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, W, ou à base d'un alliage d'au moins un desdits matériaux, de préférence à base de Ni, ou Ti, à base d'un alliage de Ni, à base d'un alliage de NiCr.

Par exemple, elle peut être constituée d'une couche à base de niobium, tantale, titane, chrome ou nickel ou d'un alliage à partir d'au moins deux desdits métaux, comme un alliage de nickel-chrome.

On préfère en particulier une fine couche à base d'un métal choisi parmi le niobium Nb, le tantale Ta, le titane Ti, le chrome Cr ou le nickel Ni ou d'un alliage à partir d'au moins deux de ces métaux, notamment d'un alliage de niobium et de tantale (Nb/Ta), de niobium et de chrome (Nb/Cr) ou de tantale et de chrome (Ta/Cr) ou de nickel et de chrome (Ni/Cr).

Une fine couche de blocage métallique peut être aisément fabriquée sans altérer la couche métallique de conduction, d'argent. Cette couche métallique peut être de préférence déposée dans une atmosphère inerte (c'est-à-dire sans introduction volontaire d'oxygène ou d'azote) constituée de gaz noble (He, Ne, Xe, Ar, Kr). Il n'est pas exclu ni gênant qu'en surface cette couche métallique soit oxydée lors du dépôt ultérieur d'une couche à base d'oxyde métallique.

La fine couche de blocage peut être partiellement oxydée du type MO_x, où M représente le matériau et x est un nombre inférieur à la stœchiométrie de l'oxyde du matériau ou du type MNO_x pour un oxyde de deux matériaux M et N (ou plus). On peut citer par exemple TiO_x, $NiCrO_x$.x est de préférence compris entre 0,75 fois et 0,99 fois la stœchiométrie normale de l'oxyde. Pour un monoxyde, on peut notamment choisir x entre 0,5 et 0,98 et pour un dioxyde x entre 1,5 et 1,98.

Dans une variante particulière, la fine couche de blocage est à base de TiO_x et x peut être en particulier tel que $1,5 \leq x \leq 1,98$ ou $1,5 < x < 1,7$, voire $1,7 \leq x \leq 1,95$.

La fine couche de blocage peut être partiellement nitrurée. Elle n'est donc pas déposée sous forme stœchiométrique, mais sous forme sous-stœchiométrique, du type MN_y, où M représente le matériau et y est un nombre inférieur à la stœchiométrie de du

nitrure du matériau. y est de préférence compris entre 0,75 fois et 0,99 fois la stœchiométrie normale du nitrure.

De la même manière, la fine couche de blocage peut aussi être partiellement oxynitrurée.

La fine couche de blocage est de préférence obtenue par pulvérisation ou évaporation notamment sur un (dernier) matériau de grille déposé dans le même bâti sous vide, par pulvérisation ou évaporation (sans remise à l'air).

La grille (métallique) peut être déposée directement sur la couche partiellement structurée ou sur une sous-couche diélectrique, dite d'accroche (à fonction d'accroche pour faciliter le dépôt de matériau de grille), directement sur les cavités (le fond et de préférence tout ou partie des flancs des cavités) de la couche partiellement structurée et de préférence absente de la surface haute, couche d'accroche de préférence minérale, notamment d'oxyde(s), par exemple un oxyde transparent conducteur. Elle est d'épaisseur e_A inférieure à 30nm même à 10nm. Naturellement la hauteur de la cavité e_c est choisie de préférence supérieure à e_A et mieux e_c- e_A supérieure à 50nm. Cette couche d'accroche se dépose facilement par pulvérisation cathodique magnétron.

Le support électroconducteur peut comporter un revêtement électroconducteur qui couvre, de préférence directement, les domaines non électroconducteurs 31 et la grille métallique 20, notamment revêtement électroconducteur d'épaisseur e_5 inférieure ou égale à 500nm, de résistivité ρ_5 inférieure à 20Ω.cm, même à 10Ω.cm ou à 1Ω.cm et même à 10^{-1}Ω.cm et supérieure à la résistivité de la grille métallique, et est d'indice de réfraction n_5 donné d'au moins 1,55 mieux 1,6 et encore mieux 1,7.

On préfère ajuster la résistivité en fonction de la distance entre les brins. Elle est d'autant plus faible que B est grand.

Par exemple, pour B=1000µm, et e_5 =100nm, on préfère une résistivité de moins de 0,1Ohm.cm. Pour B de 300um et e_5 =100nm, on préfère une résistivité de moins de 1Ohm.cm.

Le revêtement électroconducteur selon l'invention de par sa résistivité, sa couverture de la grille et son épaisseur, contribue à une meilleure répartition du courant.

La surface du revêtement électroconducteur peut être destinée de préférence à être en contact avec les couches organiques de l'OLED : notamment la couche d'injection de trous (« HIL » en anglais) et/ou la couche de transport de trous (« HTL » en anglais) ou faire partie de l'HIL ou de L'HTL ou jouer le rôle d'HTL ou HIL.

La surface (externe) du revêtement électroconducteur peut en outre présenter des ondulations à très grande échelle, typiquement sur 0,1mm ou un ou plusieurs millimètres. Par ailleurs, le substrat, et par la même la surface externe, peut être courbe.

Le revêtement électroconducteur est monocouche ou multicouche.

Le revêtement peut présenter (une dernière couche avec) un travail de sortie plus élevé que la grille métallique. Le revêtement peut présenter une couche d'adaptation du travail de sortie qui peut avoir par exemple un travail de sortie Ws à partir de 4,5eV et de préférence supérieur ou égal à 5eV.

Le revêtement électroconducteur peut ainsi comprendre (ou est constitué de) une couche minérale d'indice de réfraction n_a compris entre 1,7 et 2,3, de préférence qui est la dernière couche du revêtement (la plus éloignée du substrat), notamment d'adaptation du travail de sortie, de préférence d'épaisseur inférieure à 150nm, à base d'oxyde transparent électroconducteur, oxyde simple ou mixte, notamment à base de l'un au moins des oxydes métalliques suivants, éventuellement dopé : oxyde d'étain, oxyde d'indium, oxyde de zinc, oxyde de molybdène MoO_3, oxyde de de tungstène WO_3, oxyde de vanadium V_2O_5, d'ITO, d'IZO, de $Sn_xZn_yO_z$,

Cette couche minérale présente de préférence une épaisseur inférieure ou égale à 50nm voire 40nm ou même 30nm et est aisément de résistivité inférieure à $10^{-1}\Omega.cm$.

De préférence on choisit une couche déposée par dépôt physique en phase vapeur en particulier par pulvérisation magnétron, choisi parmi de ITO, de MoO_3, de WO_3 de V_2O_5.

La couche minérale du revêtement électroconducteur est de préférence obtenue par pulvérisation ou évaporation notamment sur un (dernier) matériau de grille déposé par la même méthode.

On entend de préférence par oxyde d'indium-étain (ou encore oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO pour l'appellation anglaise : Indium tin oxide) un oxyde mixte ou un mélange obtenu à partir des oxydes d'indium (III) (In_2O_3) et d'étain (IV) (SnO_2), de préférence dans les proportions massiques comprises entre 70 et 95% pour le premier oxyde et 5 à 20% pour le second oxyde. Une proportion massique typique est d'environ 90% massique d'In_2O_3 pour environ 10% massique de SnO_2.

Le revêtement électroconducteur peut être constitué de la couche minérale d'indice de réfraction n_a compris entre 1,7 et 2,3, alors égal à n_5.

Le revêtement électroconducteur peut comprendre ou être constitué, au moins en dernière couche (du revêtement) la plus éloignée du substrat,, d'une couche organique en polymère(s) conducteur(s), d'épaisseur e'2 submicronique, d'indice de réfraction n_b d'au moins 1,55, mieux 1,6 cette couche polymérique pouvant jouer le rôle de couche de transport de trous dite HTL (Hole Transport Layer) ou d'injection de trou dite HIL (Hole Injection Layer) d'un système organique électroluminescent.

Le revêtement électroconducteur peut être constitué de la couche organique d'indice de réfraction n_b compris entre 1,7 et 2,3, alors égal à n_5.

Par exemple, il s'agit d'une couche d'un ou des polymères conducteurs de la famille des polythiophènes, comme le PEDOT, c'est-à-dire le 3,4-polyéthylènedioxythiopène ou PEDOT/PSS, c'est-à-dire le 3,4-polyéthylènedioxythiopène mélangé avec polystyrènesulfonate.

Comme PEDOT ou PEDOT:PSS commercialement, on peut citer de la société Heraeus :

- le Clevios™ FET de ρ de moins de 10^{-2} Ohm.cm,
- ou le Clevios™ HIL 1.1. de ρ de l'ordre de 10 Ohm.cm.

Le polymère conducteur fait partie de l'électrode et sert aussi éventuellement de couche d'injection de trous (HIL).

Le revêtement électroconducteur peut être multicouche et comprend, (de préférence directement) sous la couche minérale précitée (notamment dernière couche) ou la couche organique précitée (notamment dernière couche), une première couche directement sur la grille métallique (grille monocouche ou multicouche), en oxyde transparent électroconducteur, d'épaisseur e'5 inférieure à 200nm, d'indice n'5 compris entre 1,7 et 2,3, l'écart en valeur absolue n'5- n_3 étant de préférence à <0,1 notamment choisie parmi :

- de préférence une couche à base d'oxyde de zinc dopé notamment aluminium et /ou gallium (AZO ou GZO), ou éventuellement ou ITZO
- et/ou une couche (notamment amorphe), par exemple à base d'oxyde de zinc et d'étain SnZnO de préférence d'épaisseur inférieure à 100nm, ou à base d'oxyde d'indium et de zinc (dénommé IZO), ou à base d'oxyde d'indium, de zinc et d'étain (dénommé ITZO)

La couche d'AZO ou de GZO peut par exemple permettre de réduire l'épaisseur de la couche minérale notamment de la couche d'ITO à moins de 50 nm.

Une couche en un oxyde de ZnO est dopée de préférence Al (AZO) et/ou Ga (GZO) avec la somme des pourcentages en poids de Zn+Al ou Zn+Ga ou Zn+Ga+Al ou de Zn+autre dopant de préférence choisi parmi B, Sc, ou Sb ou encore parmi Y, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf et même par In qui est d'au moins 90% en poids total de métal mieux d'au moins 95% et même d'au moins 97.

On peut préférer pour une couche d'AZO selon l'invention que le pourcentage en poids d'aluminium sur la somme des pourcentages en poids d'aluminium et de zinc, autrement dit Al/(Al+Zn), soit inférieur à 10%, de préférence inférieur ou égal à 5%.

Pour ce faire on peut utiliser de préférence une cible céramique d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de zinc telle que le pourcentage en poids d'oxyde d'aluminium sur

la somme des pourcentages en poids d'oxyde de zinc et d'oxyde d'aluminium, typiquement $Al_2O_3/(Al_2O_3+ZnO)$, soit inférieur à 14% de préférence inférieur ou égal à 7%.

On peut préférer pour une couche de GZO selon l'invention que le pourcentage en poids de gallium sur la somme des pourcentages en poids de zinc et de gallium, autrement dit Ga/(Ga+Zn) est inférieur à 10% et de préférence inférieur ou égal à 5%.

Pour ce faire on peut utiliser de préférence une cible céramique d'oxyde de zinc et de gallium telle que le pourcentage en poids d'oxyde de gallium sur la somme des pourcentages en poids d'oxyde de zinc et d'oxyde de gallium, typiquement $Ga_2O_3/(Ga_2O_3+ZnO)$, est inférieur à 11%, de préférence inférieur ou égal à 5%.

Dans cette couche choisie à base d'oxyde d'étain et de zinc (SnZnO), le pourcentage en poids total de métal de Sn va de préférence de 20 à 90% (et de préférence de 80 à 10% pour Zn) et en particulier de 30 à 80% (et de préférence de 70 à 20 pour Zn), notamment le rapport en poids Sn/(Sn+Zn) va de préférence de 20 à 90% et en particulier de 30 à 80%.

Le support électroconducteur peut aussi comporter une couche de protection temporaire (amovible) minérale, d'oxyde ou de nitrure par exemple, pour son transport dans le lieu de dépôt du revêtement électroconducteur, distinct du lieu de dépôt de la grille.

Le substrat peut être plan ou courbe, et en outre rigide, flexible ou semi-flexible.

Ses faces principales peuvent être rectangulaires, carrées ou même de toute autre forme (ronde, ovale, polygonale…). Ce substrat peut être de grande taille par exemple de surface supérieure à 0,02m² voire même 0,5m² ou 1m² et avec une électrode inférieure occupant sensiblement la surface (aux zones de structuration près).

Le substrat peut être substantiellement transparent, minéral ou en matière plastique comme du polycarbonate PC ou du polymétacrylate de méthyle PMMA ou encore le PET, du polyvinyle butyral PVB, polyuréthane PU, le polytétrafluoréthylène PTFE etc …

Le substrat est de préférence en verre minéral, notamment en verre silicosodocalcique obtenu par le procédé de flottage (dit procédé « float »), consistant à déverser le verre fondu sur un bain d'étain en fusion. Le substrat est de préférence incolore, et présente (seul) un facteur de transmission lumineuse d'au moins 80%, voire 90% au sens de la norme EN 410 :1998.

Le substrat peut être avantageusement un verre présentant un coefficient d'absorption inférieur à $2,5m^{-1}$, de préférence inférieur à $0,7m^{-1}$ à la longueur d'onde du ou des rayonnements OLEDs. On choisit par exemple des verres silicosodocalciques avec moins de 0,05% de Fe III ou de Fe_2O_3, notamment le verre Diamant de Saint-Gobain Glass, le verre Optiwhite de Pilkington, le verre B270 de Schott. On peut choisir

toutes les compositions de verre extraclair décrites dans le document WO04/025334.

L'épaisseur du substrat verrier peut être d'au moins 0,1mm, de préférence dans un domaine allant de 0,1 à 6mm, notamment de 0,3 à 3mm.

Le support tel que défini précédemment peut en outre comporter un système électroluminescent organique déposé (de préférence directement) sur le revêtement électroconducteur incluant éventuellement couche de transport de trous HTL ou d'injection de trou HIL.

L'invention a trait également à un dispositif électroluminescent organique incorporant le support tel que défini précédemment, l'électrode grille formant l'électrode dite inférieure, la plus proche du substrat.

Pour l'électrode supérieure, on peut utiliser une couche mince métallique dite « TCC » (pour « Transparent conductive coating » en anglais) par exemple en Ag, Al, Pd, Cu, Pd, Pt In, Mo, Au et typiquement d'épaisseur entre 5 et 50 nm en fonction de la transmission/réflexion lumineuse souhaitée.

L'électrode supérieure peut être une couche électroconductrice avantageusement choisie parmi les oxydes métalliques notamment les matériaux suivants: l'oxyde de zinc dopé, notamment à l'aluminium ZnO:Al ou au gallium ZnO:Ga, ou encore l'oxyde d'indium dopé, notamment à l'étain (ITO) ou l'oxyde d'indium dopé au zinc (IZO).

On peut utiliser plus généralement tout type de couche électroconductrice transparente, par exemple une couche dite « TCO » (pour « Transparent Conductive Oxyde » en anglais), par exemple d'épaisseur entre 20 et 1000nm.

Le dispositif OLED peut produire de la lumière monochromatique, notamment bleu et/ou verte et/ou rouge, ou être adaptée pour produire une lumière blanche.

Pour produire de la lumière blanche plusieurs méthodes sont possibles : mélange de composés (émission rouge vert, bleu) dans une seule couche, empilement sur la face des électrodes de trois structures organiques (émission rouge vert, bleu) ou de deux structures organiques (jaune et bleu), série de trois structures organiques adjacentes organiques (émission rouge vert, bleu), sur la face des électrodes une structure organique dans une couleur et sur l'autre face des couches luminophores adaptés.

Le dispositif OLED peut comprendre une pluralité de systèmes électroluminescents organiques adjacents, chacun émetteur de lumière blanche ou, par série de trois, de lumière rouge, verte et bleu, les systèmes étant par exemple connectés en série.

Chaque rangée peut par exemple émettre suivant une couleur donnée.

Les OLED sont généralement dissociés en deux grandes familles suivant le matériau organique utilisé.

Si les couches électroluminescentes sont des petites molécules on parle de SM-OLED (« Small Mollecule Organic Light Emitting Diodes » en anglais). Le matériau électroluminescent organique de la couche mince est constitué à partir de molécules évaporées comme par exemple le complexe d'AlQ_3 (tris(8-hydroxyquinoline) aluminium), le DPVBi (4,4'-(diphényl vinylène biphényl)), le DMQA (diméthyl quinacridone) ou le DCM (4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyran).La couche émissive peut être aussi par exemple par une couche de 4,4',4''-tri(N-carbazolyl) triphenylamine (TCTA) dopé au fac tris(2-phenylpyridine) iridium [$Ir(ppy)_3$].

D'une manière générale la structure d'une SM-OLED consiste en un empilement de couche d'injection de trous ou « HIL » pour « Hole Injection Layer » en anglais, couche de transport de trous ou « HTL " pour « Hole Transporting Layer » en anglais, couche émissive, couche de transport d'électron ou « ETL » pour « Electron Transporting Layer » en anglais.

Des exemples d'empilements électroluminescents organiques sont par exemple décrits dans le document US 6 645 645.

Si les couches électroluminescentes organiques sont des polymères on parle de PLED (Polymer Light Emitting Diodes en anglais).

De préférence le revêtement électroconducteur est résistant aux étapes de fabrication de l'OLED suivantes :

- tenue à 200°C pendant 1 h,
- tenue à un pH de 13 (solution de nettoyage),
- tenue à un pH compris entre 1,5 et 2 (en particulier si dépôt pour le revêtement électroconducteur de PEDOT, avant l'empilement du système OLED),
- résistance à l'arrachement (test au scotch).

Un moyen d'extraction de la lumière peut également être situé sur la face extérieure du substrat, c'est-à-dire la face qui sera opposée à la première face principale porteuse de l'électrode en grille. Il peut s'agir d'un réseau de microlentilles ou de micropyramides tel que décrit dans l'article dans Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, n° 7A, pages 4125-4137 (2007) ou bien d'un satinage, par exemple un satinage par dépoli à l'acide fluorhydrique.

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un support électroconducteur tel que défini précédemment qui comporte les étapes suivantes dans cet ordre:

- la fourniture du substrat comportant :

- la couche d'extraction de lumière formée par la première surface diffusante du substrat et/ou formée par la couche additionnelle diffusante (de préférence directement) sur le substrat, par exemple de surface diffusante,
- sur la couche d'extraction de lumière, une couche dite haut indice, en la composition avec ledit indice de réfraction n_3, qui comporte ledit matériau vitreux, notamment exempte de particules diffusantes et qui contient éventuellement des éléments de type pores à une concentration volumique inférieure à 0,5%, de préférence inférieur à 0,2% et en particulier inférieur à 0,1%, et de préférence couvrant le profil de rugosité de la surface diffusante,
- la formation d'ouvertures borgnes dites cavités dans la couche haut indice 3a, formant ainsi la couche partiellement structurée, comportant :
  - la réalisation sur la couche haut indice d'un masque discontinu (couche de résine par exemple, photorésine en particulier) avec un arrangement d'ouvertures traversantes donné (lignes et/ou mailles),
  - la gravure de la couche haut indice au travers des ouvertures traversantes du masque (de largeur A_m sensiblement égale à A, de distance entre ouvertures B_m sensiblement égale à B), notamment droites (perpendiculaires au substrat) ou évasés en direction opposée du substrat,
- la formation de la grille métallique (avec l'écart H entre la surface, dite haute, des domaines non électroconducteurs et la surface de la grille métallique) comprenant :
  - un premier dépôt, dit premier dépôt, d'un premier matériau métallique de la grille dans les cavités, de préférence l'unique dépôt pour la grille métallique, directement sur le fond des cavités ou sur une sous-couche diélectrique (non métallique) tapissant tout en partie de la cavité (sous couche d'accroche),
  - un éventuel deuxième dépôt d'un deuxième matériau métallique de la grille sur le premier matériau métallique (au moins partiellement dans les cavités).

La gravure est réalisée de préférence par un procédé de gravure humide. La profondeur des cavités est réglée par concentration de la solution, type de solution, durée de gravure, température de la solution. Le masque, de préférence (photo)résine et même photorésine positive, est alors résistant à la solution de gravure.

Les cavités sont à flanc droit (perpendiculaire au substrat) ou évasé en direction opposé du substrat. La section peut être en cuvette, même (de type) semi sphérique.

On peut en particulier utiliser une solution acide, avec une couche partiellement structurée en matériau vitreux et de préférence le masque est une (photo)résine notamment photorésine positive.

La gravure avec une solution humide notamment acide est isotrope au sens où la

solution de gravure (notamment acide) attaque (creuse) dans toutes les directions. Le profil de gravure peut être en cuvette, de type semi sphérique.

On dépose l'éventuelle couche d'accroche ensuite avant le premier matériau métallique.

Notamment lorsque la gravure est isotrope, au moins une des dites cavités donnée (et de préférence la majorité des cavités et mieux toutes) présente une largeur plus grande que la largeur de l'ouverture traversante du masque dans le plan de l'interface entre le masque et la couche haut indice, laissant des portions de surfaces du masque (de préférence une (photo)résine) dépassantes de la surface haute et en regard de la cavité.

Et, de manière surprenante, le premier dépôt (de préférence l'unique dépôt pour la grille métallique) et est une argenture, et remplit au moins partiellement ladite cavité et toute la hauteur des flancs de la cavité et de tout ou partie desdites portions de surface (au moins 50%, même au moins 80%, ou même au moins 90% de la largeur desdites portions de surface) formant ainsi des zones périphériques latérales de brin, plus lisses que la zone centrale de brin en regard de l'ouverture.

Le retrait du masque, de préférence une couche de résine par exemple, mieux une photorésine) est de préférence par voie liquide, en particulier par ultrasons dans un solvant (acétone etc).

L'argent déposé par argenture dans les cavités couvre aussi le masque (résine, même photorésine), les flancs du masque (de la résine, même photorésine). On préfère que la grille métallique ait une zone centrale en regard de l'ouverture sous affleurante pour que le retrait du masque (de la résine notamment photorésine) soit plus aisé, en particulier par ultrasons dans un solvant (acétone etc).

La couche haut indice comporte de préférence (mieux est constituée d') un émail, notamment obtenue à partir d'une première composition à base de fritte de verre. Et de préférence la couche additionnelle diffusante éventuelle comporte (mieux est constituée d') un émail obtenu à partir d'une autre composition à base de fritte de verre, notamment identique à la première composition.

La couche haut indice comprenant un matériau vitreux est de préférence un émail obtenu par un procédé dans lequel :

- on mélange une fritte de verre d'indice n_3 à un médium organique de manière à former une pâte, dite de planarisation, de préférence sans ajouter des particules diffusantes,
- on dépose ladite pâte, par exemple par sérigraphie,

- de préférence directement, sur la feuille de verre minérale (de surface diffusante) ou sur une couche barrière minérale sur la feuille de verre minérale (de surface diffusante) ou encore sur la couche additionnelle diffusante,
- on cuit l'ensemble.

La couche diffusante additionnelle comprenant un matériau vitreux est de préférence un émail obtenu par un procédé dans lequel :

- on mélange une fritte de verre à un médium organique et de préférence avec des particules diffusantes de manière à former une pâte dite de diffusion,
- on dépose ladite pâte, de préférence directement, sur la feuille de verre minérale (plane, polie ou texturée, diffusante) ou sur une couche barrière minérale sur la feuille de verre minérale,
- on cuit l'ensemble.

La couche additionnelle diffusante peut être formée par recuit de la pâte de diffusion avant le dépôt de la pâte de planarisation ou on peut recuire les deux pâtes ensemble (une étape en moins de recuit).

Dans une configuration on utilise la pâte de diffusion et la pâte de planarisation ont la même composition notamment la même fritte de verre, et ne diffère que par la présence ou l'absence de particules diffusantes.

Le médium organique est typiquement choisi parmi des alcools, des glycols, des esters de terpinéol. La proportion massique de médium est de préférence comprise dans un domaine allant de 10 à 50%.

Le dépôt de la pâte (diffusion et/ou planarisation) peut être réalisé notamment par sérigraphie, par dépôt au rouleau, par trempage, par application au couteau, par pulvérisation, par tournette, par nappage vertical ou encore à l'aide d'une filière en forme de fente (slot die coating).

Dans le cas de la sérigraphie, on utilise de préférence un écran en maille textile ou métallique, des outils de nappage et un racle, la maîtrise de l'épaisseur étant assurée par le choix de la maille de l'écran et sa tension, par le choix de la distance entre la feuille de verre (ou de la couche additionnelle diffusante) et l'écran, par les pressions et vitesses de déplacement de la racle. Les dépôts sont typiquement séchés à une température de 100 à 150°C par rayonnement infrarouge ou ultraviolet selon la nature du médium.

Classiquement, la frite de verre (70 – 80% en poids) est mélangée avec 20 – 30% en poids d'un médium organique (éthyle cellulose et organique solvant).

La pâte peut subir un traitement thermique à une température dans une gamme allant de 120 et 200°C par exemple visant à figer la pâte. Ensuite la pâte peut subir un traitement thermique allant de 350 à 440°C pour supprimer le médium organique. La

cuisson pour former l'émail est au-dessus de la Tg typiquement à une température inférieure à 600°C, de préférence inférieure à 570°C.

Pour la grille :

- le premier dépôt est unique (l'unique dépôt métallique pour la grille) et est par voie liquide et de préférence une argenture,
- ou le premier dépôt est par voie physique en phase vapeur du premier matériau métallique à base d'argent ou est par voie liquide de préférence une argenture et le deuxième dépôt est par électrodéposition de préférence d'un deuxième matériau métallique à base d'argent.

La solution pour l'étape d'argenture peut contenir un sel d'argent, un réducteur des ions d'argent et même un agent chélatant. L'étape d'argenture peut être mise en œuvre selon des modes opératoires classiques utilisés couramment dans le domaine de la fabrication des miroirs et décrits par exemple au chapitre 17 de l'ouvrage « *Electroless Plating - Fundamentals and Applications* », édité par Mallory, Glenn O.; Hajdu, Juan B. (1990) William Andrew Publishing/Noyes.

Dans un mode de réalisation préféré, l'étape d'argenture comprend (plongeon dans un bain ou par pulvérisation) la mise en contact du substrat ayant la couche d'extraction de lumière, la couche partiellement structurée et le masque à ouvertures traversantes (de préférence photo résine) avec un mélange de deux solutions aqueuses, l'une contenant le sel métallique, par exemple du nitrate d'argent, et l'autre contenant l'agent réducteur des ions métalliques (ions Ag^+), par exemple du sodium, du potassium, des aldéhydes, des alcools, des sucres.

Les réducteurs les plus communément utilisés sont le sel de Rochelle (tartrate double de sodium et de potassium $KNaC_4H_4O_6$, $4H_2O$), le glucose, le gluconate de sodium et le formaldéhyde.

De préférence avant cette mise en contact, l'étape d'argenture comprend une étape de sensibilisation (de la surface des cavités) comprenant de préférence un traitement par du sel d'étain et/ou une étape d'activation (de la surface des cavités) comprenant de préférence un traitement par un sel de palladium. Ces traitements ont essentiellement pour fonction de favoriser la métallisation (par l'argent) ultérieure et d'augmenter l'épaisseur et l'adhérence de la couche métallique d'argent formée (dans les cavités). Pour une description détaillée de ces étapes de sensibilisation et d'activation, on pourra se référer par exemple à la demande US 2001/033935.

Plus précisément, on peut procéder à l'argenture en plongeant le substrat ayant la couche d'extraction de lumière, la couche partiellement structurée et le masque à ouvertures traversantes, de préférence photo résine) dans des bacs, chacun avec une des

trois solutions suivantes dans cet ordre:

- une première solution aqueuse de $SnCl_2$ (sensibilisation), de préférence avec agitation (pendant de préférence moins de 5minutes, par exemple 1min), puis rinçage à l'eau (distillée),
- une deuxième solution aqueuse de $PdCl_2$ (activation), de préférence avec agitation (pendant de préférence moins de 5minutes, par exemple 1min), puis rinçage à l'eau (distillée),
- une troisième qui est un mélange de la solution de sel d'argent de préférence de nitrate d'argent et de la solution du réducteur de l'argent, de préférence de gluconate de sodium, de préférence avec agitation (pendant de préférence moins de 15min et même de 5minutes, par exemple 1min), puis rinçage à l'eau (distillée).

Le substrat revêtu et ainsi argenté est ensuite retiré du dernier bain et rincé à l'eau (distillée).

Un autre mode de réalisation consiste à pulvériser les trois solutions précédentes dans le même ordre que précédemment plutôt qu'à plonger le substrat ayant la couche d'extraction de lumière, la couche partiellement structurée et le masque à ouvertures traversantes, de préférence (photo)résine.

Lorsque la grille est obtenue par deux procédés de dépôt distincts d'un même matériau comme de préférence l'argent (pulvérisation et argenture, argenture et électrodéposition, pulvérisation et électrodéposition) les couches d'argents peuvent se distinguer par leurs propriétés, notamment par une interface discernable.

. De préférence, le deuxième dépôt est réalisé avant le retrait du masque, donc en conservant le masque.

Un polissage de la surface haute et de la grille avant dépôt du revêtement électroconducteur ou après dépôt du revêtement électroconducteur est possible.

Le procédé peut comprendre en outre ultérieurement au retrait du masque (résine, photorésine en particulier), -généralement couvert par le ou les matériaux de grille-, une étape de dépôt, directement sur la grille et (directement) sur la couche partiellement structurée, du revêtement électroconducteur, revêtement monocouche ou multicouche :

- par dépôt physique en phase vapeur, notamment par pulvérisation, avec un éventuel premier dépôt de SnZnO ou AZO et un deuxième ou dernier ou unique dépôt d'ITO, voire MoO_3, WO_3, ou V_2O_5,
- et/ou par voie liquide par exemple d'un polymère conducteur, de préférence unique dépôt du revêtement électroconducteur choisi monocouche.

On peut préférer que l'ensemble des dépôts soient réalisés par voie liquide.

Le procédé peut comprendre une étape de chauffage de l'électrode avant le dépôt du revêtement électroconducteur à une température supérieure à 180°C, de préférence comprise entre 250°C et 450°C, en particulier entre 250°C et 350°C, pendant une durée comprise de préférence entre 5 minutes et 120 minutes, en particulier entre 15 et 90 minutes.

Et/ou le procédé peut comprendre une étape de chauffage après le dépôt du revêtement électroconducteur en couche minérale de préférence ITO, chauffage à une température supérieure à 180°C, de préférence comprise entre 250°C et 450°C, en particulier entre 250°C et 350°C, pendant une durée comprise de préférence entre 5 minutes et 120 minutes, en particulier entre 15 et 90 minutes.

Le chauffage permet d'améliorer la Rcarré de la grille et/ou d'abaisser l'absorption de la couche minérale type ITO.

L'invention sera maintenant décrite plus en détails à l'aide d'exemples non limitatifs et de figures.

- La figure 1 est une vue schématique en coupe d'un support électroconducteur pour OLED suivant un premier mode de réalisation de l'invention,
- La figure 1a illustre une vue de détail de la figure,
- La figure 1b illustre une vue schématique de dessus de la grille utilisée dans le support de la figure 1 et en figure 1c une variante de grille,
- La figure 1d illustre une vue de détail d'une section d'une cavité de la couche partiellement structurée en variante de la figure 1,
- La figure 2 est une vue schématique en coupe d'un support électroconducteur pour OLED suivant un deuxième mode de réalisation de l'invention,
- La figure 3 est une vue schématique en coupe d'un support électroconducteur pour OLED suivant un troisième mode de réalisation de l'invention,
- Les figures 1'a à 1'd sont des photos prises au microscope électronique à balayage, en vue de dessus et de détail, d'un support électroconducteur et diffusant pour OLED dans un exemple n°1 selon l'invention,
- La figure 1'e montre le rendement quantique externe d'une OLED faite avec l'exemple n°1 et d'une OLED de comparaison en fonction de l'épaisseur d'HTL,
- Les figures 2'a, 2'b et 6 sont des photos prises au microscope électronique à balayage (MEB), en vue de dessus et de détail, d'un support électroconducteur pour OLED (sans revêtement électroconducteur), montrant la surface haute et les brins de la grille dans un exemple n°2 selon l'invention,
- Les figures 4a à 4g sont des vues schématiques du procédé de fabrication du support électroconducteur de la figure 1,
- Les figures 4'a à 4'g sont des vues schématiques du procédé de fabrication du

support électroconducteur de la figure 1 dans une variante,

- Les figures 5a à 5b sont des photos prises au microscope électronique à balayage montrant une couche partiellement structurée avec une cavité.

On précise que par souci de clarté les différents éléments des objets représentés ne sont pas reproduits à l'échelle.

La figure 1, volontairement très schématique, représente en coupe latérale un support électroconducteur et diffusant 100 pour dispositif électroluminescent organique OLED à émission à travers le substrat (ou « bottom emission » en anglais).

Ce support 100 comporte un substrat verrier plan ou courbe, verre organique ou minéral, 1 d'indice de réfraction n_s de 1,3 à 1,6 - plan ou même texturé pour être diffusant - avec une première face principale 11, dite première surface, portant dans cet ordre en s'éloignant du substrat :

- une optionnelle couche barrière aux alcalins (non représentée) si verre minéral, ou barrière à l'humidité si verre organique, comme du nitrure de silicium ou du $Ti(Zr)O_2$,
- une couche d'extraction de lumière 41, électriquement isolante, formée par une couche additionnelle diffusante avec des éléments diffusants 4' (particules etc) et de préférence couche minérale, notamment en matériaux vitreux haut indice d'indice de réfraction n_4 de 1,7 à 2,3 de préférence de 1,80 à 2,10 et en particulier de 1,85 à 2,00, matériaux vitreux contenant des éléments diffusants des particules diffusantes 4' et éventuellement des pores 4'', couche d'épaisseur e_4 donnée de préférence micronique,
- une couche partiellement structurée en épaisseur 3, électriquement isolante, minérale, haut indice, d'indice de réfraction n_3 de 1,7 à 2,3 de préférence de 1,80 à 2,10 et en particulier de 1,85 à 2,00, de préférence un matériau vitreux haut indice (mieux un émail), d'épaisseur e_3 de préférence micronique et sans particules diffusantes ajoutées à la matière haut indice, couvrant la surface de la couche additionnelle diffusante, comportant :
  - une région (continue, non texturée) dite région basse 30, qui est ici directement sur la couche additionnelle diffusante d'épaisseur e'3 donnée de préférence micronique, couvrant la surface de la couche additionnelle diffusante,
  - une région structurée 31, en relief et en creux, les reliefs définissant une surface haute 31' plane, les cavités ou creux étant délimités par un fond 32' (définissant une surface basse) et des flancs 32, cavité de hauteur $\mathbf{e_c}$ de préférence d'au plus 1500nm les cavités s'étendant selon un arrangement

donné (unidimensionnel ou bidimensionnel, notamment en maillage) régulier ou irrégulier, la surface haute étant localement plane,

- une électrode 2, comportant une couche arrangée en grille 20, dite grille métallique, en matériau(x) métallique(s), de préférence en argent, la grille étant ici une monocouche formée de brins - autrement dit pistes - 20 ancrés dans (toutes) les cavités, les brins ayant une largeur A inférieure à 50µm, mieux inférieure ou égale à 30µm (et d'au moins 1µm) et étant espacés d'une distance B inférieure ou égale 5000µm, grille d'épaisseur e2 d'au moins 100nm et de préférence inférieure à 1500nm, la grille présentant une résistance par carré inférieure à 20Ω/□, et même inférieure à 10 Ω/□, ou 5Ω/□,
- un revêtement électroconducteur 5, ici monocouche, d'épaisseur e_5 inférieure ou égale à 500nm, de résistivité ρ_5 inférieure à 20Ω.cm et supérieure à la résistivité de la grille métallique, et est d'indice de réfraction n_5 donné d'au moins 1,55, constitué d'une couche minérale 51, en oxyde transparent conducteur sur la grille et la surface haute.

Pour caractériser les cavités, comme montré en figure 1a (vue de détail de la figure 1), on définit comme la largeur A_c au fond de la cavité et B_c la distance entre deux fonds de cavité voisins. e_c est la hauteur centrale partant du centre du fond de la cavité.

L'écart H entre la surface haute 32 et la surface de la grille métallique 2 (au centre de la cavité) est, en valeur absolue, inférieur ou égal à 100nm, mieux à 30nm. La grille peut dépasser de la surface haute ou être en dessous (comme illustré en figure 1a ou 1d).

La couche partiellement structurée 3 de préférence est plane localement, ne contient pas de particules diffusantes. La couche partiellement structurée de préférence ne contient pas de pores, au moins pas ou peu de pores ouverts en surface, à tout le moins pas de pores susceptible de diffuser la lumière et/ou créant une trop grande rugosité de surface localement.

Pour fabriquer ensuite un dispositif OLED on rajoute un système électroluminescent organique, simple ou multiple jonction (tandem etc), une électrode supérieure réfléchissante (ou semi réfléchissante), notamment métallique notamment à base d'argent ou d'aluminium.

La figure 1b illustre une vue schématique de dessus de la grille utilisée dans le support 100 de la figure 1. La grille est formée des brins 20 linéaires, disjoints (donc dans des cavités formant des sillons linéaires, disjoints) de largeur A au niveau de la surface haute et de distance B au niveau de la surface haute. La distance entre motifs B correspond à la distance maximale entre des brins voisins.

La figure 1c est une variante de grille avec des brins 20 interconnectés formant des

mailles ou motifs fermés par exemple en nid d'abeille ou de toute autre forme géométrique (carré etc) ou non, donc dans des cavités interconnectées formant des mailles ou motifs fermés par exemple en nid d'abeille ou de toute autre forme géométrique ou non. La distance entre motifs B correspond à la distance maximale entre deux points d'une maille.

Les cavités peuvent avoir des flancs obliques par exemple du fait du procédé de gravure d'une couche lors de la formation de la couche partiellement structurée.

La figure 1d illustre une vue de détail d'une section d'une cavité de la couche partiellement structurée en variante de la figure 1. Les flancs sont évasés en s'éloignant du substrat, on définit une distance horizontale L entre X et Y telle que $L \leq 1{,}4e_c$ X étant le point le plus haut du flanc et Y étant le point à l'extrémité du fond de la cavité. Par ailleurs, un brin déposé par pulvérisation cathodique est ancré et affleure la surface haute. Il présente des zones latérales en cuvette. La distance H est calculée entre la surface haute et la surface de grille au centre de la cavité.

En figures 1 et 1a, les cavités présentent des flancs droits 32 donc à la normale au substrat 1 (donc L=0).

Dans un exemple de réalisation n°1 en relation avec la figure 1 (et 1a à 1d) on choisit les caractéristiques ci-après.

Le verre est plan, de flou inférieur à 1%, en verre silico-sodo-calcique clair, par exemple verre flotté, d'indice 1,5 environ, par exemple de 0,7mm d'épaisseur et de T_L d'au moins 90%.

La couche additionnelle diffusante 4, d'épaisseur e_4 égale 10µm, est un émail haut indice (n_4= 1,95 à λ=550nm) composée d'une matrice verrière riche en bismuth (au moins 55% en poids par exemple et de préférence moins de 85% en poids), de Tg inférieure à 500°C, et contenant des particules diffusantes de TiO_2 (diamètre moyen 400nm) ou en variante de SiO_2 (diamètre moyen 300nm), avec la densité de particules pour le TiO2 de l'ordre de 5.10^8particules/mm^3 et pour le SiO2 de 2.10^6particules/mm^3.

La couche partiellement structurée 3 déposée directement sur la couche diffusante 4 est composée de la même matrice riche en bismuth (n3= 1,95 à λ=550 nm) sans rajout de particules diffusantes, d'épaisseur e3 de 9 à 12µm par exemple 10µm. L'épaisseur e_c est de 400nm. Les cavités de la couche en émail sont obtenues par gravure à l'acide comme détaillé ultérieurement.

La couche partiellement structurée 3 est localement plane. La rugosité de la surface haute 31 est définie par un Ra inférieur à 1 nm.

La cuisson au-dessus de Tg (et même celle pour éliminer le médium organique) est par exemple faite une seule fois après le dépôt de la pâte à base de fritte de verre et de

particules diffusantes (et un éventuel séchage) et après le dépôt de la même pate de fritte de verre sans particules diffusantes.

La T_L de l'ensemble verre, couche diffusante, et couche partiellement structurée, est de 57%, le flou de 85%, l'absorption de moins de 2%.

La grille 2 est une monocouche d'argent (éventuellement oxydée en surface) déposée par pulvérisation cathodique magnétron sous argon à une pression de 8 10^{-3} mbar avec une cible en argent, dépot directement dans les cavités 32'. L'argent est entièrement dans les cavités, avec e_2 est de 350nm. H est donc inférieur à 100nm. Le motif de la grille est hexagonal. La largeur A égale à 6µm et la distance maximale B de 280m. Le taux de couverture T est de 4,5%.

Le revêtement électroconducteur 5 est constitué d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain ITO de 70nm d'indice de réfraction de 2 environ, de résistivité ρ_5 inférieure à $10^{-1}\Omega$.cm.

L'ITO est déposé par pulvérisation cathodique magnétron sous mélange d'argon et d'oxygène O_2 /(Ar + O_2) à 1% à une pression de 2 10^{-3} mbar avec une cible céramique en en oxyde d'indium (90% en poids) et d'oxyde d'étain (10% en poids).

La Rcarré de l'ensemble après recuit à 600°C pendant 20min, mesurée par la méthode classique des 4 pointes est de 2,6ohm/carré.

Les figures 1'a à 1'd sont des photos prises au microscope électronique à balayage, en vue de dessus et de coupe, d'un support électroconducteur et diffusant pour OLED dans un exemple n°1 selon l'invention.

On distingue le motif du brin 20 de largeur A sous le revêtement 51. Dans la figure 1'c on voit la répartition non uniforme de l'argent dans la cavité (analogue au schéma de la figure 1d).

Dans la figure 1'd on voit la tranche de la couche 51, du brin 2,20 et on voit la surface du fond de la cavité, donc la surface basse de la couche partiellement structurée 3.

En variante, on peut prévoir que la grille soit multicouche, par exemple bicouche, avec une surcouche de protection contre la corrosion (eau et/ou air), par exemple métallique, distinct de l'argent, en titane ou nickel, chrome, molybdène, par exemple, d'épaisseur inférieure à 1 nm et même à 3nm. La surcouche est déposée par dépôt sous vide, dans le même bâti de dépôt de préférence.

La figure 1'e montre le rendement quantique externe mesuré dans l'air EQE_{air} en fonction de l'épaisseur de la couche HTL d'une OLED faite avec l'exemple n°1

(courbe 8) et d'une OLED de comparaison (courbe 8').

L'OLED de comparaison est réalisé par la Demanderesse à partir du même verre et de la même couche additionnelle diffusante, surmontée d'une couche non structurée de matière et d'épaisseur identique à la couche partiellement structurée et avec comme électrode une couche d'ITO identique à celle du revêtement 5 et d'épaisseur égale à 100 nm et de R carré de 50ohm/carré donc bien supérieure.

Le système électroluminescent comporte :

- une couche HTL d'épaisseur variable (entre 200 et 600 nm environ)
- .une couche EBL (electron blocking layer) de 10 nm
- une couche émettant dans l'orange de 10 nm
- une couche émettant dans le bleu de 25 nm
- une couche HBL (hole blocking layer) de10 nm
- une couche ETL (electron transport layer) de 40 nm.

La cathode est une couche d'aluminium de 100 nm.

EQE_{air} est mesuré à l'intérieur d'une sphère intégrante. EQE_{air} de l'OLED selon l'invention est satisfaisant (entre 11% et 12%), et est quasi égal à celui de l'OLED de comparaison. La différence de l'ordre de 3 à 5% est dûe à l'occultation de la surface par la grille d'argent. Cette OLED présente une efficacité bien supérieure à celle d'une OLED faite à partir d'un verre et d'une électrode à base d'ITO dont l'EQE_{air} est autour de 7,5 à 8%.

Dans un exemple de réalisation n°2 toujours en relation avec la figure 1 (et 1a à 1c), on remplace le dépôt de l'argent par pulvérisation cathodique par un dépôt par argenture et la taille (hauteur) des cavités est égale à 180nm environ. La largeur A reste à 6µm et B à 280µm. La Rcarré est 3,5ohm/carré. Le taux de couverture T est de 4%.

La couche d'argent est déposée dans la couche partiellement structurée 3 selon le mode opératoire suivant pour une épaisseur e2 d'environ 200nm :

- dilution des solutions d'argenture (solutions à diluer fournie par la société DR.-ING. SCHMITT, GMBH Dieselstr. 16, 64807 Dieburg / GERMANY) selon :
  - 100µl de Miraflex®1200 (solution de $SnCl_2$) dans une fiole de 250cm^3 (sol n°1)
  - 200µl de Miraflex® PD (solution de $PdCl_2$) dans une fiole de 250cm^3 (sol n°2)
  - 15 ml de Miraflex®RV (solution de réducteur, gluconate de sodium) dans une fiole de 250cm^3 (sol n°3)
  - 15 ml de Miraflex®S (solution de nitrate d'argent) dans une fiole de 250cm^3

(sol n°4)

- placement du substrat (avec couches en émail 4, 3) dans un bac dans lequel on verse le contenu de la solution n°1, agitation pendant 1min puis rinçage à l'eau distillée ;
- placement du substrat (avec couches en émail 4,3) dans un deuxième bac dans lequel on verse le contenu de la solution n°2, agitation pendant 1min puis rinçage à l'eau distillée ;
- placement du substrat (avec couches en émail 4,3) dans un dernier bac dans lequel on verse le contenu des solutions n°3 et 4, agitation pendant 1 minute puis rinçage à l'eau distillée ;
- éventuellement placement du substrat (avec couches en émail 4,3) dans le premier bac (solution n°1), agitation pendant 1 min et rinçage à l'eau distillée.

Les figures 2'a et 2'b sont des photos prises au microscope électronique à balayage, en vue de dessus et de coupe respectivement de l'exemple n°2 selon l'invention, montrant la surface haute 31 de la couche 3 et la grille ancrée 20 dans la couche 3.

La figure 2, volontairement très schématique, représente en coupe latérale un support électroconducteur et diffusant 200 pour dispositif électroluminescent organique OLED à émission à travers le substrat (ou « bottom emission » en anglais) dans une deuxième réalisation de l'invention dans laquelle la couche d'argent est bicouche avec une première couche d'argent 21 déposée par argenture (ou pulvérisation) et une deuxième couche d'argent plus épaisse 22 déposée par électrodéposition (ou argenture).

Par ailleurs, le revêtement conducteur est bicouche et comprend sous la couche d'ITO 51 une première couche 51', directement sur la grille métallique, en AZO, d'épaisseur e'5 égale à 80nm, d'indice de réfraction n'_5 de 1,95 environ.

Dans un exemple de réalisation n°3 en relation avec la figure 2 on choisit les caractéristiques ci-après. Seules les modifications par rapport au support 100 sont détaillées ci-après.

La première couche métallique, couche d'accrochage 21, en argent, de 80nm, est déposée par argenture.

La première couche d'argent est déposée dans la couche partiellement structurée selon le mode opératoire suivant pour environ 80nm :

- dilution des solutions d'argenture (solutions à diluer fournie par la société DR.-ING. SCHMITT, GMBH Dieselstr. 16, 64807 Dieburg / GERMANY) selon:
  - 42µl de Miraflex®1200 (solution de $SnCl_2$) dans une fiole de 250cm^3 (sol

n°1)

- 125µl de Miraflex® PD (solution de $PdCl_2$) dans une fiole de 250cm^3 (sol n°2)
- 6 ml de Miraflex®RV (solution de réducteur, gluconate de sodium) dans une fiole de 250cm^3 (sol n°3)
- 6 ml de Miraflex®S (solution de nitrate d'argent) dans une fiole de 250cm^3 (sol n°4)

– placement d'un substrat en verre dans un bac dans lequel on verse le contenu de la solution n°1;
– agitation pendant 1min puis rinçage à l'eau distillée ;
– placement du substrat verrier dans un deuxième bac dans lequel on verse le contenu de la solution n°2;
– agitation pendant 1min puis rinçage à l'eau distillée.
– placement du substrat verrier dans un dernier bac dans lequel on verse (après déclenchement du chronomètre) le contenu des solutions n°3 et 4.
– agitation pendant 30 secondes puis rinçage à l'eau distillée ;
– éventuellement placement du substrat verrier dans le premier bac et agitation pendant 1 min ;
– éventuellement rinçage à l'eau distillée.

La deuxième couche métallique 22, en argent, de 350nm, est déposée par électrodéposition.

La solution d'électrolyse (bain) est constituée d'une solution aqueuse de 300 à 500g/l de thiosulfate de sodium (Na2S2O3), de 30 à 50 g/l de metabisulfite de sodium (Na2S2O5), à laquelle on ajoute des pastilles de soude (NaOH) pour ajuster le PH entre 8 et 10. On ajoute le chlorure d'argent (AgCl, 30g/l) au moment de faire l'électrochimie.

La couche d'AZO, est déposée par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible céramique d'oxyde de zinc (98% en poids) et d'alumine (2% en poids) à une pression de 2 10^{-3} mbar dans un mélange argon oxygène tel que $O_2/(Ar + O_2)$ =1,6%

La figure 3 volontairement très schématique, représente en coupe latérale un support électroconducteur et diffusant 300 pour dispositif électroluminescent organique OLED à émission à travers le substrat (ou « bottom emission » en anglais) dans une quatrième réalisation de l'invention.

Seules les modifications par rapport au support 100 sont détaillées ci-après.

La couche d'extraction de lumière 42 est formée par la première surface du verre qui est diffusante, rugueuse. Ainsi, la couche partiellement structurée 3 est directement

sur la première surface diffusante du verre.

Par ailleurs, le revêtement électroconducteur est un polymère conducteur 52 et haut indice.

Dans un exemple de réalisation n°3 en relation avec la figure 3 on choisit les caractéristiques ci-après.

La première surface 42 est diffusante. La rugosité de la première surface 11 est obtenue par un dépolissage du verre, grâce par exemple à de l'acide fluorhydrique. Un exemple de substrat rugueux est le verre dénommé Satinovo® Mate produit par la société La Veneciana de Saint-Gobain. Les excroissances du substrat dépoli sont par exemple sensiblement pyramidales, réparties de manière aléatoire, diffusant la lumière de manière isotrope.

Le tableau ci-après donne les paramètres de rugosité Ra, Rz et le flou (haze).

Ra (µm)	Rz (µm)	Haze %
2,40	16,9	88,0

Pour la couche partiellement structurée 3 on choisit l'émail tel que décrit pour la couche de l'exemple 1 et d'épaisseur e_3 de 20µm.

Le revêtement électroconducteur 52, en PEDOT/ PSS est déposé par voie liquide, est de résistivité $\rho 1$ par exemple de l'ordre de 10^{-1} Ohm.cm, d'épaisseur de l'ordre de 100 nm ou plus.

Les figure 4a à 4g sont une vue schématique du procédé de fabrication de la couche partiellement structurée par photolithographie et par gravure acide, et de fabrication de la grille en relation avec la figure 1.

La première étape illustrée en figure 4a consiste, à partir du verre 1 revêtu de la couche d'extraction de lumière 4 formée par la couche additionnelle diffusante sur le substrat qui est un matériau minéral avec des particules diffusantes :

- à former sur la couche d'extraction de lumière, une couche 3a haut indice, qui comporte le matériau vitreux (émail de préférence) avec ledit indice de réfraction n_3,
- à appliquer une couche 60 d'un matériau de masquage à l'état liquide, ici une résine photo sensible positive, résine classique AZ1505, sur la couche 3a.

La résine est ensuite cuite à 100°C pendant 20 min dans un four convectif. L'épaisseur du masque est de 800nm.

La deuxième étape illustrée en figure 4b consiste en la génération du motif de photorésine. On applique pour ce faire sur la résine 60 un masque de photogravure 70 avec des discontinuités 71 et on irradie la résine 60 aux UV (10 secondes à environ 50W/cm^2) au travers des discontinuités, dans les zones destinées à devenir des ouvertures traversantes selon un arrangement irrégulier ou régulier, unidimensionnel (figure 1c) ou bidimensionnel (figure 1d).

La troisième étape illustrée en figure 4c consiste en la création des ouvertures traversantes dans la photorésine 60. Les zones irradiées sont supprimées, en étant solubles dans une solution spécifique classique (ici développeur MIF pour « metal iron free ») pendant 50 secondes et rincées à l'eau désionisée, formant ainsi des ouvertures traversantes 61 à travers la photorésine.

Alternativement, on peut utiliser une résine photosensible négative et un masque de photogravure inverse (retrait des zones non irradiées pour former les ouvertures).

La quatrième étape illustrée en figure 4d consiste en la création des cavités dans la couche continue 3a. On préfère former la couche partiellement structurée par une gravure humide plutôt que sèche, par exemple une gravure à l'acide, à température ambiante. La résine choisie est donc résistante à la solution de gravure qui est de l'acide acétique de ph 2,1. La profondeur de gravure est alors contrôlée par la durée de gravure ici à 35nm.min^{-1}.

La gravure formant des cavités de profondeur e_c avec des flancs 32 qui peuvent être obliques, courbes de distance horizontale $L < 1,4\ e_c$.

La cinquième étape illustrée en figure 4e consiste en le dépôt du matériau de grille 2, de préférence un dépôt d'argent par dépôt sous vide, par pulvérisation cathodique magnétron, ou en variante par voie liquide comme l'argenture. Le dépôt est réalisé au travers des ouvertures 61 de la photorésine 60 (masque de gravure), dans les cavités pour les remplir au moins partiellement. L'argent se dépose aussi sur la surface du masque (et est absent de la surface haute de la couche 3).

La sixième étape illustrée en figure 4f consiste en le retrait du masque par exemple par voile liquide (solvant acétone et utilisation d'ultrasons).

La septième étape illustrée en figure 4g consiste en le dépôt du revêtement électroconducteur 5.

Les figure 4'a à 4'g sont une vue schématique d'une variante du procédé de fabrication de la couche partiellement structurée par photolithographie et par gravure acide, et de fabrication de la grille en relation avec la figure 1.

La première étape illustrée en figure 4'a consiste, à partir du verre 1 revêtu de la couche d'extraction de lumière 4 formée par la couche additionnelle diffusante sur le substrat qui est un matériau minéral avec des particules diffusantes :

- à former sur la couche d'extraction de lumière, une couche 3a haut indice, qui comporte le matériau vitreux (émail de préférence) avec ledit indice de réfraction n_3,
- à appliquer une couche 60 d'un matériau de masquage à l'état liquide, ici une résine photo sensible positive, résine classique AZ1505, sur la couche 3a.

La résine est ensuite cuite à 100°C pendant 20 min dans un four convectif. L'épaisseur du masque est de 800nm.

La deuxième étape illustrée en figure 4'b consiste en la génération du motif de photorésine. On applique pour ce faire sur la résine 60 un masque de photogravure 70 avec des discontinuités 71 et on irradie la résine 60 aux UV (10 secondes à environ 50W/cm^2) au travers des discontinuités, dans les zones destinées à devenir des ouvertures traversantes selon un arrangement irrégulier ou régulier, unidimensionnel ou bidimensionnel.

La troisième étape illustrée en figure 4'c consiste en la création des ouvertures traversantes dans la photorésine. Les zones irradiées sont supprimées, en étant solubles dans une solution spécifique classique (développeur MIF pour « metal iron free ») pendant 50 secondes et rincées à l'eau désionisée, formant ainsi des ouvertures traversantes 61 à travers la photorésine.

Les flancs de la photorésine peuvent être droits et perpendiculaires au verre 1 ou comme ici obliques et évasés en s'éloignant du verre.

Alternativement, on peut utiliser une résine photosensible négative et un masque de photogravure inverse (retrait des zones non irradiées pour former les ouvertures).

La quatrième étape illustrée en figure 4'd consiste en la création des cavités dans la couche continue 3a. On préfère former la couche partiellement structurée par une gravure humide plutôt que sèche, par exemple une gravure à l'acide, à température ambiante. La résine choisie est donc résistante à la solution de gravure qui est de l'acide acétique de ph 2,1. La profondeur de gravure est alors contrôlée par la durée de gravure ici à 35nm.min^{-1}.

La gravure formant des cavités de profondeur e_c avec des flancs 32 obliques, courbes. La gravure est isotrope si bien que la solution de gravure ici acide attaque (creuse) dans toutes les directions.

Le profil de gravure est en cuvette, Les cavités sont de largeur W plus grande que la largeur W0 des ouvertures traversantes du masque dans le plan de l'interface entre le masque et la couche haut indice, laissant des portions de surfaces du masque 63,63' de photorésine positive dépassantes de la surface haute et en regard de la cavité.

Les flancs obliques 32 sont chacun de distance horizontale $L < 1,4\ e_c$ telles que montrées dans les figures 5a à 5b.Le fond 32' est plat.

La cinquième étape illustrée en figure 4'e consiste en le dépôt du matériau de grille 2, par argenture. Le dépôt est réalisé au travers des ouvertures 61 de la photorésine 60 (masque de gravure acide), dans les cavités pour les remplir au moins partiellement. L'argent se dépose aussi sur la surface la plus externe du masque (et est absent de la surface haute de la couche 3).

Plus précisément, l'argenture remplit au moins partiellement ladite cavité et toute la hauteur des flancs de la cavité et des portions de surface dépassantes 63, 63' en regard de la vavité. Cela formant ainsi des zones périphériques latérales de brin 23, 23' affleurantes à la surface haute, planes, plus lisses que la zone centrale de brin 24 en regard de l'ouverture.

La largeur maximale A du brin est ici la largeur à la surface du brin. La largeur L1 de chaque zone latérale périphérique est à peu près égale à L.

La figure 4'e (comme les suivantes) n'est pas à l'échelle au sens ou par exemple e2 est généralement (bien) supérieure à H.

Des exemples de paramètres de rugosité pour ces brinsobtenus par argenture, de zone centrale sous affleurant la surface haute, sont consignés dans le tableau suivant

Surface du brin	Rq (nm)	Rmax (nm)	e (nm)
Zones latérales planes	1,5	8	200
Zones centrale	20	200	200
Zones latérales planes	2	10	300
Zones centrale	30	300	300
Zones latérales planes	2	10	450
Zones centrale	35	450	450

La sixième étape illustrée en figure 4'f consiste en le retrait du masque de préférence par voile liquide avec un solvant acétone et utilisation d'ultrasons.

La septième étape illustrée en figure 4'g consiste en le dépôt du revêtement électroconducteur 5.

En complément des figures 2'a et 2'b, la figure 6 qui est une photo prise au MEB montre un exemple de grille métallique, quasi affleurante, obtenue par argenture avec un brin 20 dans une cavité à flanc oblique 32 de la couche partiellement structurée 3. La zone centrale 24 est plus rugueuse que les zones latérales périphériques 23 qui sont en outre affleurantes à la surface haute.

REVENDICATIONS

1. Support électroconducteur (100 à 300) pour OLED comportant dans cet ordre:
   - un substrat verrier, verre organique ou minéral, (1) d'indice de réfraction n_1 de 1,3 à 1,6, avec une première face principale (11), dite première surface,
   - une électrode, portée par le substrat verrier et du côté de la première surface (11), électrode qui comporte un couche arrangée en grille (2, 20), dite grille métallique, en matériau(x) métallique(s) présentant une résistance par carré inférieure à 20 Ω/□, d'épaisseur e2 d'au moins 100nm, la grille étant formée de brins (20), les brins ayant une largeur A inférieure ou égale à 50µm et étant séparés par une distance entre brins B inférieure ou égale 5000 µm, ces brins étant séparés par une pluralité de domaines non électroconducteurs (31) électriquement isolant d'indice de réfraction supérieur à 1,65,

   caractérisé en ce que du côté de la première surface (11) et sous la grille métallique (20), le support comporte :
   - une couche d'extraction de lumière (41 à 42), électriquement isolante,
   - une couche partiellement structurée (3) en épaisseur, de composition donnée, d'indice de réfraction n_3 de 1,7 à 2,3, qui est sur la couche d'extraction de lumière, couche partiellement structurée formée :
     - d'une région structurée (31) la plus éloignée de la couche d'extraction de lumière, avec des cavités contenant au moins partiellement la grille métallique, région incluant les domaines non électroconducteurs,
     - d'une autre région (30), dite région basse, la plus proche de la couche d'extraction de lumière, de préférence directement sur la couche d'extraction de lumière,

   et en ce que l'écart H entre la surface, dite haute, (31') des domaines non électroconducteurs (31) et la surface de la grille métallique (2) est, en valeur absolue, inférieur ou égal à 100nm.
2. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la région structurée (31), et de préférence la région basse (30), est dénuée de particules diffusantes.
3. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche partiellement structurée (3) est électriquement isolante.
4. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche partiellement structurée (3) est en matériau vitreux, de préférence un émail.

5. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le substrat (1) est de préférence en verre minéral, la couche d'extraction de lumière comporte une couche additionnelle diffusante (41) dont la matière comporte un matériau vitreux, de préférence un émail et avec des éléments diffusants (4', 4''), et la composition de la couche partiellement structurée (3) comporte un matériau vitreux, de préférence un émail, composition notamment identique à la matière de la couche additionnelle diffusante, et/ou en ce qu'une première surface diffusante du substrat (42), de préférence en verre minéral, fait partie, voire constitue, la couche d'extraction de lumière et la composition de la couche partiellement structurée (3) comporte un matériau vitreux, de préférence un émail.

6. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les cavités (32, 32'), de préférence de hauteur e_c d'au moins 50nm, sont délimités par des flancs (32) droits ou évasés en s'éloignant du substrat, avec une distance horizontale L telle que $L \leq 1,4e_c$.

7. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la grille métallique (20) est en argent et obtenue par argenture.

8. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les brins (2), de préférence en argent, sont allongés, les brins présentent suivant leur longueur une zone centrale (24) entre des zones latérales périphériques (23, 23') affleurant la surface haute (31') et en ce que la rugosité de surface de la zone centrale est supérieure à la rugosité de surface dans les zones périphériques, de préférence le paramètre de rugosité Rq dans les zones périphériques étant d'au plus 5nm et le Rq dans la zone centrale étant d'au moins 10nm.

9. Support électroconducteur (100 à 300) selon la revendication précédente caractérisé en ce que chaque zone latérale périphérique (23, 23') est de largeur L1 supérieure ou égale à la hauteur e_c de la cavité avec $L1 \leq 1,4e_c$.

10. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la grille métallique (20), de préférence en argent, a une zone centrale sous affleurant la surface haute.

11. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la grille métallique (20) , de préférence en argent, présente un taux de couverture T inférieur à 25% ou inférieur à 10%, et même à 6%.

12. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'épaisseur e2 est inférieure à 1500nm, de préférence de 100nm à

1000nm et en particulier de 200nm à 800nm, la largeur A est inférieure à 30µm, de préférence de 1,5µm à 20µm.

13. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le ou les matériaux de la grille métallique (20) sont choisis dans le groupe formé par l'argent, le cuivre, l'aluminium, l'or, et les alliages à base ces métaux et est de préférence à base d'argent et même constituée d'argent.

14. Support électroconducteur (200) selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que la grille métallique (2) est multicouche est comprend:
    - une première couche métallique, en un premier matériau métallique, qui est de préférence à base d'argent voire constitué d'argent, formant moins de 10% de l'épaisseur totale e2 de la grille et/ou d'au moins 3nm, et de préférence de moins de 100nm, et même de moins de 50nm,
    - une deuxième couche métallique à base d'un deuxième matériau métallique qui est de préférence choisi parmi l'argent, aluminium ou cuivre, formant au moins 80% de l'épaisseur e2 de la grille voire au moins 90%, deuxième couche métallique qui est de préférence à base d'argent voire constitué d'argent notamment comme la première couche.

15. Support électroconducteur (300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la grille (2), de préférence en argent, est directement dans les cavités ou est sur une couche diélectrique, dite d'accroche, présente dans le fond des cavités, couche d'accroche de préférence absente de la surface haute, de préférence minérale, notamment d'oxyde(s), couche d'accroche d'épaisseur inférieure à 30nm voire à 10nm.

16. Support électroconducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un revêtement électroconducteur (5, 51, 52) couvre, de préférence directement, la surface haute (31') et la grille métallique (2) qui est de préférence en argent, notamment revêtement électroconducteur d'épaisseur e_5 inférieure ou égale à 500nm, de résistivité ρ_5 inférieure à 20Ω.cm et supérieure à la résistivité de la grille métallique, et qui est d'indice de réfraction n_5 d'au moins 1,55.

17. Support électroconducteur (100 à 300) selon la revendication 16 caractérisé en ce que le revêtement électroconducteur (5) comprend une couche minérale (51) d'indice de réfraction n_a compris entre 1,7 et 2,3, de préférence dernière couche, notamment d'adaptation du travail de sortie, de préférence d'épaisseur inférieure à 150nm, en oxyde transparent électroconducteur, notamment à base d'oxyde d'étain, et/ou d'oxyde de zinc, et/ou d'oxyde d'indium, oxyde éventuellement dopé et/ou mixte, et de préférence à base d'oxyde d'indium et d'étain ITO, ou MoO_3, WO_3, ou V_2O_5.

18. Support électroconducteur (300) selon l'un des revendications 16 ou 17 caractérisé en ce que le revêtement électroconducteur (5) comprend, au moins en dernière couche la plus éloignée du substrat, une couche organique (52), en polymère(s) conducteur(s), d'épaisseur submicronique, comme le PEDOT ou PEDOT :PSS d'indice de réfraction n_b d'au moins 1,55.

19. Support électroconducteur (200) selon l'une des revendications 16 ou 17 caractérisé en ce que le revêtement électroconducteur est multicouche et comprend, sous la couche minérale (51) ou la couche organique (52), une première couche (51'), directement sur la grille métallique (2) et couvrant les domaines non électroconducteurs, première couche en oxyde transparent électroconducteur, d'épaisseur e'5 inférieure à 200nm, d'indice de réfraction n'_5 compris entre 1,7 et 2,3, notamment une couche à base d'oxyde de zinc dopé notamment aluminium et/ou gallium.

20. Support électroconducteur selon l'une des revendications 16 à 19 caractérisé en ce qu'il comporte un système électroluminescent organique déposé sur le revêtement électroconducteur (5, 51, 52) incluant éventuellement couche de transport de trous HTL ou d'injection de trou HIL.

21. Dispositif électroluminescent organique incorporant un support électroconducteur (100 à 300) selon l'une quelconque des revendications précédentes.

22. Procédé de fabrication du support conducteur (100 à 300) selon l'une des revendications précédentes de support électroconducteur caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes dans cet ordre:

- la fourniture du substrat comportant :
  - la couche d'extraction de lumière (4) formée de préférence par la première surface diffusante du substrat et/ou formée par la couche additionnelle diffusante sur le substrat,
  - sur la couche d'extraction de lumière, une couche dite haut indice (3a), en la composition d'indice de réfraction n_3, de préférence exempte de particules diffusantes,
- la formation des cavités dans la couche haut indice (3a), formant ainsi la couche partiellement structurée (3), formation comportant :
  - la réalisation sur la couche haut indice (3a) d'un masque discontinu avec un arrangement d'ouvertures traversantes donné,
  - la gravure de la couche haut indice (3a) au travers des ouvertures traversantes du masque,
- la formation de la grille métallique (2) comprenant un dépôt, dit premier dépôt, d'un premier matériau métallique de la grille, de préférence en argent, dans les cavités.

23. Procédé de fabrication du support conducteur selon la revendication précédente caractérisé en ce que la gravure est par voie humide notamment par solution acide.

24. Procédé de fabrication du support conducteur selon l'une des revendications précédentes de procédé caractérisé en ce que le masque est une résine, de préférence une photorésine.

25. Procédé de fabrication du support conducteur selon l'une des revendications précédentes de procédé caractérisé en ce que le premier dépôt est une argenture.

26. Procédé de fabrication de fabrication du support conducteur selon l'une des revendications précédentes de procédé caractérisé en ce que le premier dépôt est une argenture et comporte une étape de sensibilisation comprenant un traitement par du sel d'étain et/ou d'une étape d'activation comprenant un traitement par un sel de palladium.

27. Procédé de fabrication du support conducteur selon l'une des revendications précédentes de procédé caractérisé en ce qu'au moins une desdites cavités présente une largeur plus grande que la largeur de l'ouverture traversante du masque dans le plan de l'interface entre le masque et la couche haut indice, laissant des portions de surfaces du masque dépassantes de la surface haute et en regard de la cavité et en ce que le premier dépôt est par argenture, et remplit au moins partiellement la cavité et toute la hauteur des flancs de la cavité et tout ou partie desdites portions de surface formant ainsi des zones périphériques latérales de brin (23, 23') affleurant la surface haute et moins rugueuses que la zone centrale de brin (24) en regard de l'ouverture.

28. Procédé de fabrication du support conducteur selon l'une des revendications précédentes de procédé caractérisé en ce que le premier dépôt est une argenture et remplit partiellement ~~la~~ les cavités.

29. Procédé de fabrication du support conducteur selon l'une des revendications précédentes de procédé caractérisé en ce que la couche haut indice (30) comporte un émail, notamment obtenue à partir d'une première composition à base de fritte de verre et de préférence la couche additionnelle diffusante comporte un émail obtenu à partir d'une deuxième composition à base de fritte de verre, de préférence identique à la première composition et comportant des particules diffusantes.

30. Procédé de fabrication de fabrication du support conducteur selon l'une des revendications précédentes de procédé caractérisé en ce que le premier dépôt est l'unique dépôt pour la formation de la grille et est par voie liquide et de préférence une argenture ou en ce que le premier dépôt est par voie physique en phase vapeur ou est par voie liquide, de préférence une argenture, et est suivi d'un deuxième dépôt d'un deuxième matériau métallique, de préférence à base d'argent, par électrodéposition ou

par argenture, les premiers et deuxième dépôts étant éventuellement réalisés par des procédés de dépôt distincts.

31. Procédé de fabrication de fabrication du support conducteur selon l'une des revendications précédentes de procédé, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape de chauffage de l'électrode avant le dépôt du revêtement électroconducteur à une température supérieure à 180°C, de préférence comprise entre 250°C et 450°C, en particulier entre 250°C et 350°C, pendant une durée comprise de préférence entre 5 minutes et 120 minutes, en particulier entre 15 et 90 minutes et/ou en ce qu'il comprend le dépôt du revêtement électroconducteur, en couche minérale, de préférence ITO, et un chauffage à une température supérieure à 180°C, de préférence comprise entre 250°C et 450°C, en particulier entre 250°C et 350°C, pendant une durée comprise de préférence entre 5 minutes et 120 minutes, en particulier entre 15 et 90 minutes.

Fig.1

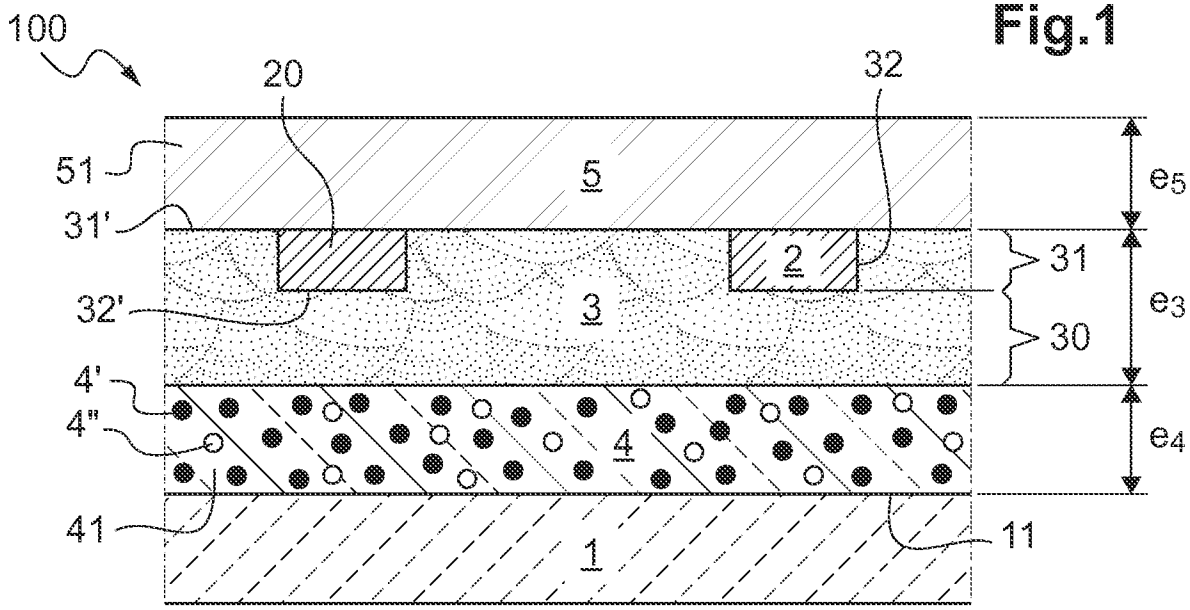
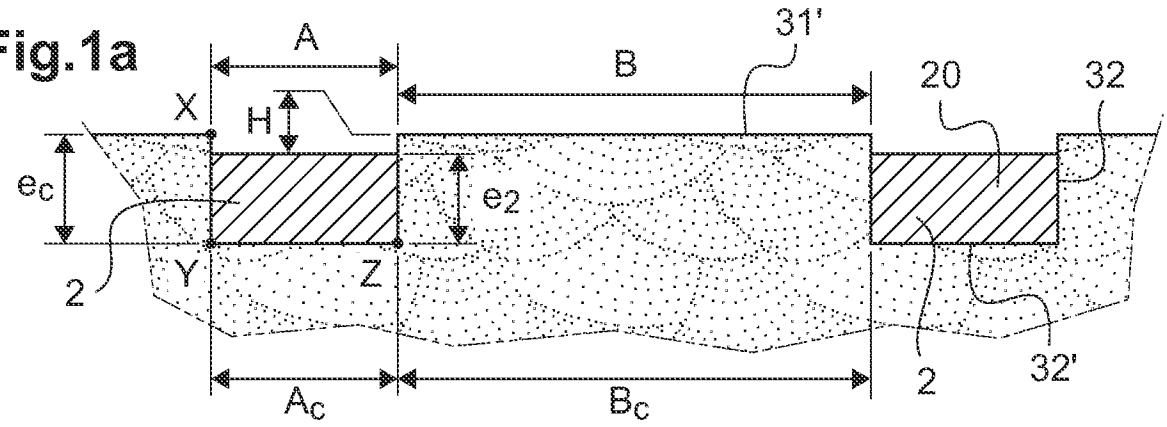


Fig.1a



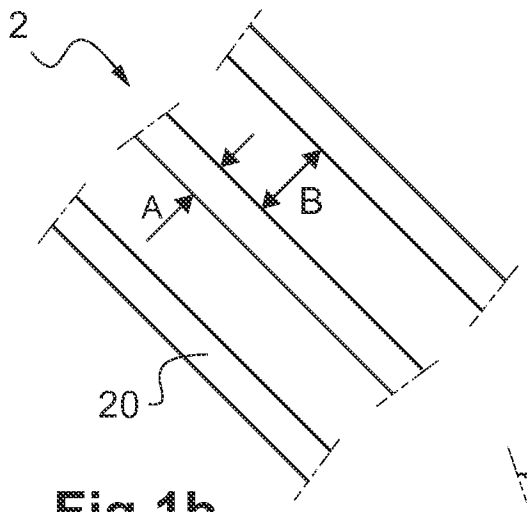


Fig.1b

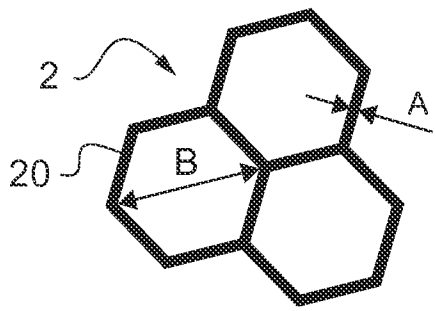


Fig.1c

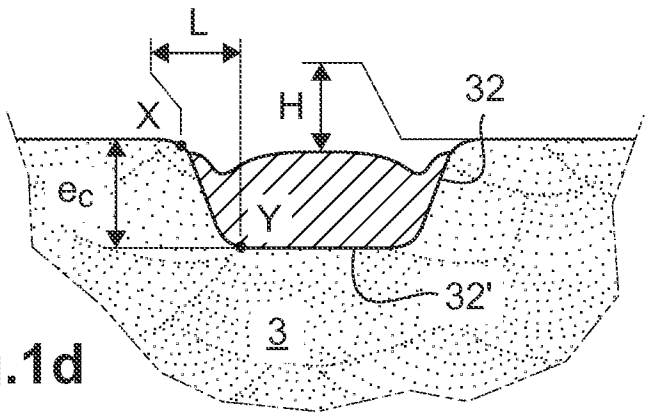


Fig.1d

Fig.2

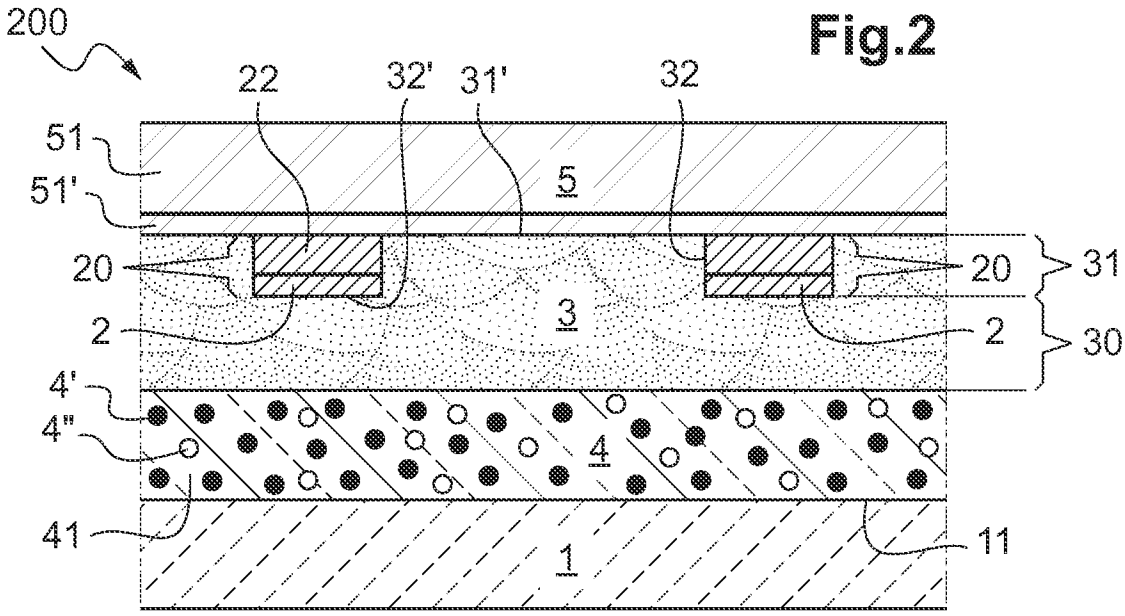

200
22
32'
31'
32
51
51'
5
20
20
31
3
2
2
30
4'
4"
4
41
1
11

Fig.3

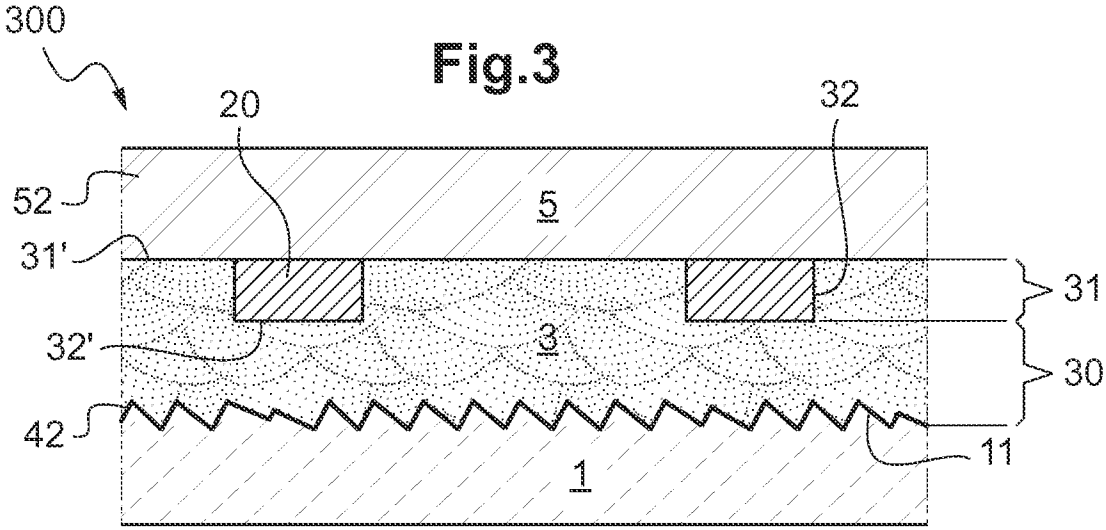

300
20
32
52
5
31'
31
32'
3
30
42
11
1

Fig.1'a

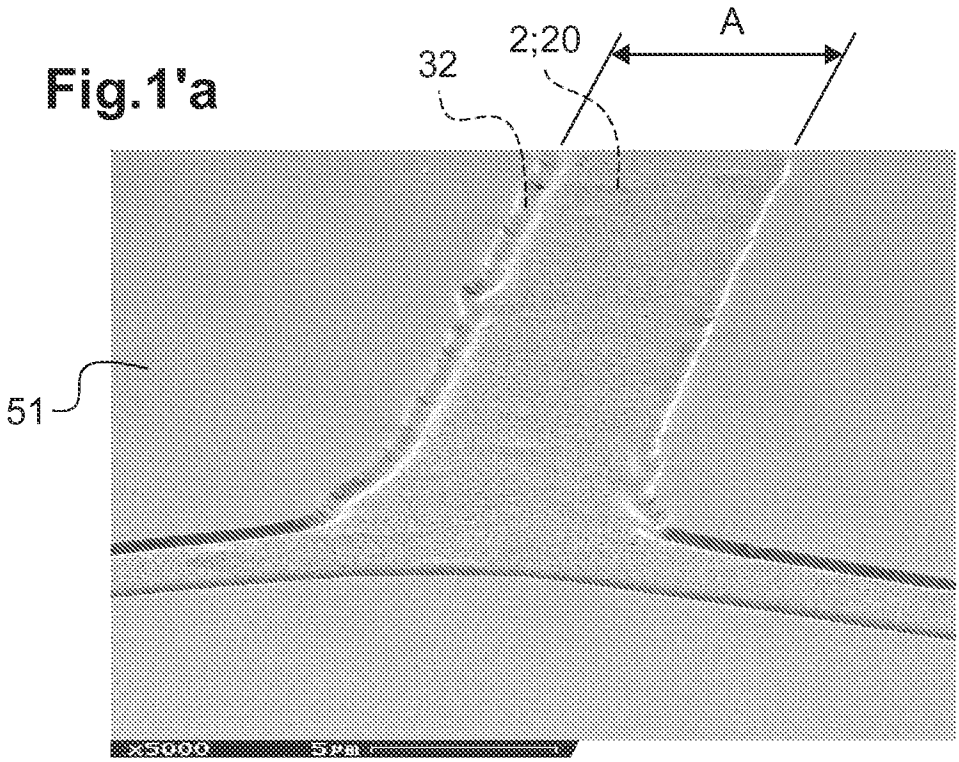


Fig.1'b

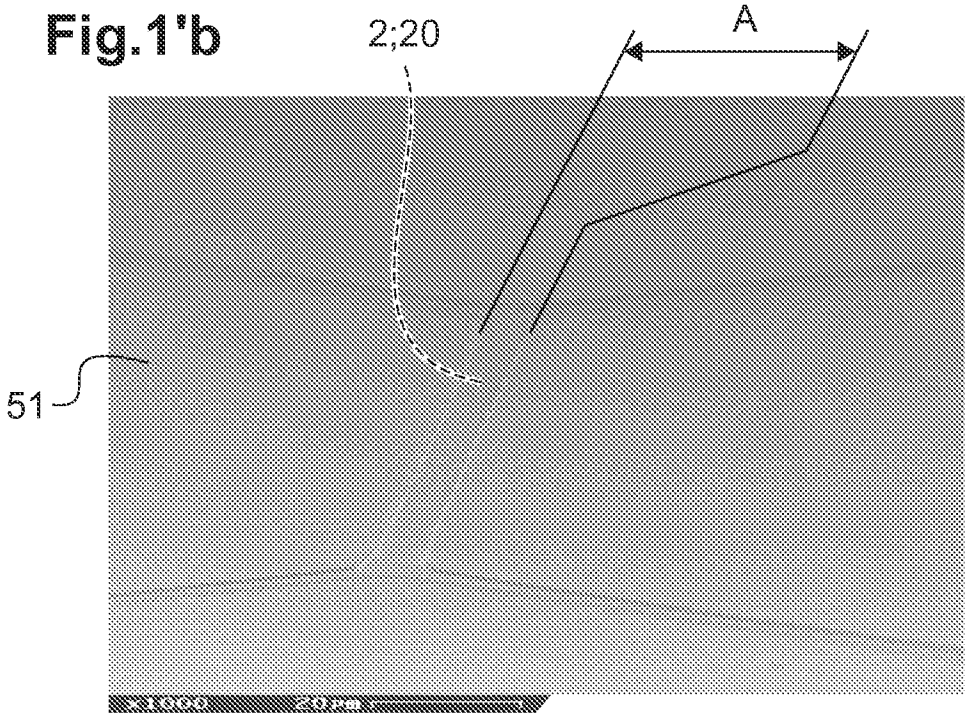


Fig.1'c

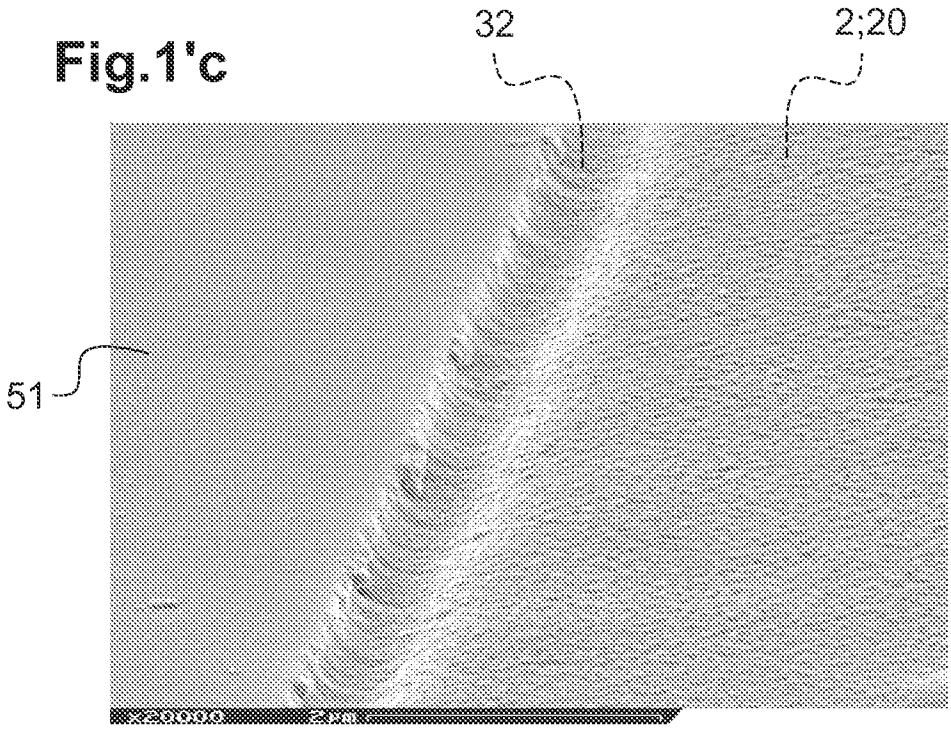


Fig.1'd

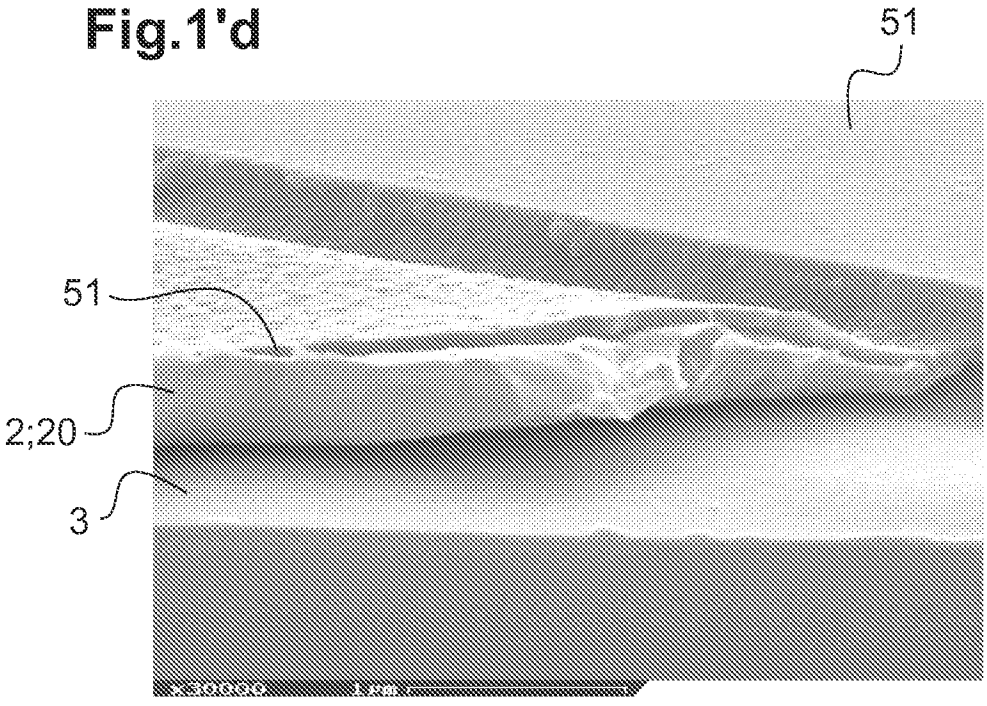


Fig.1'e

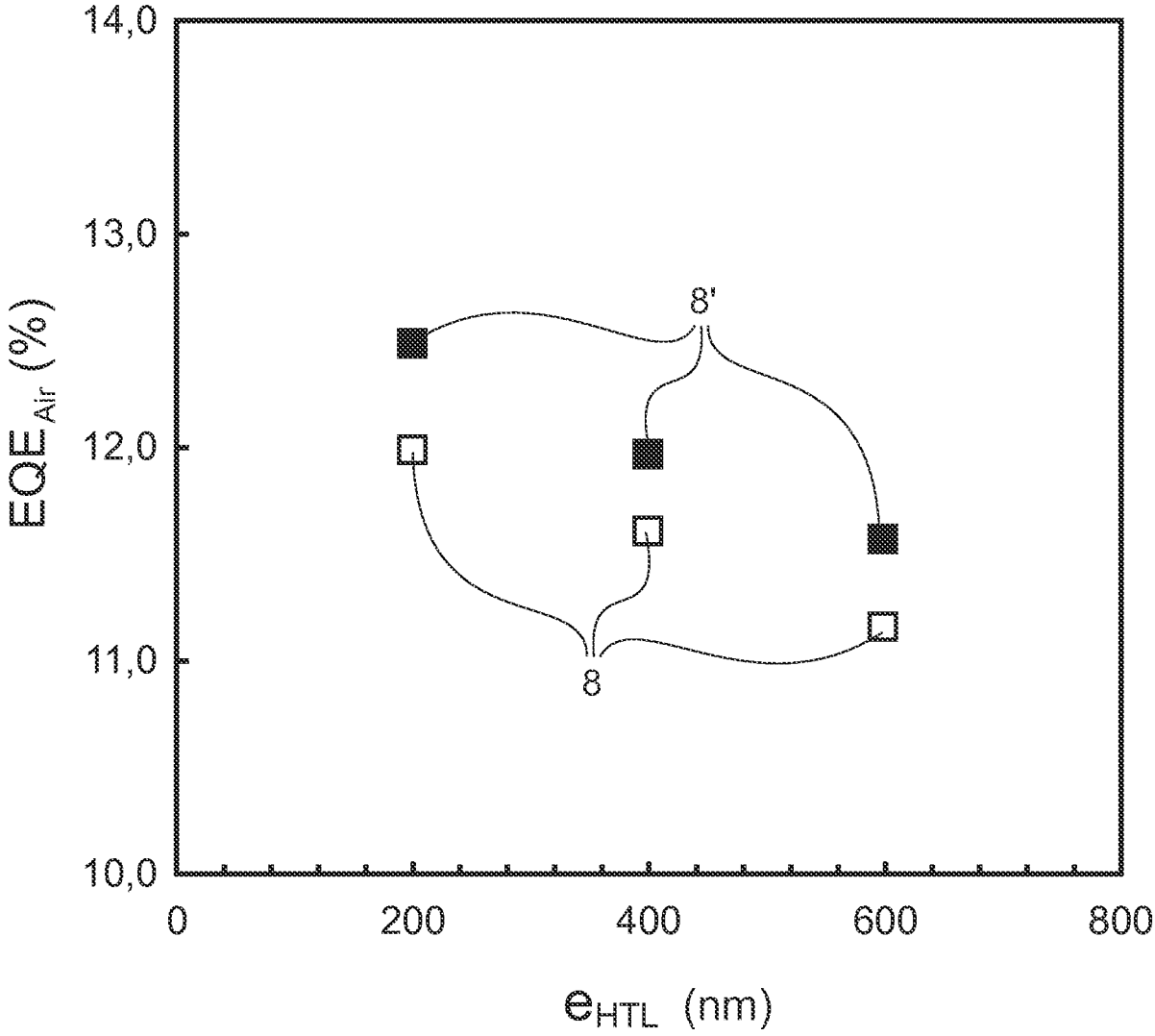


Fig.2'a

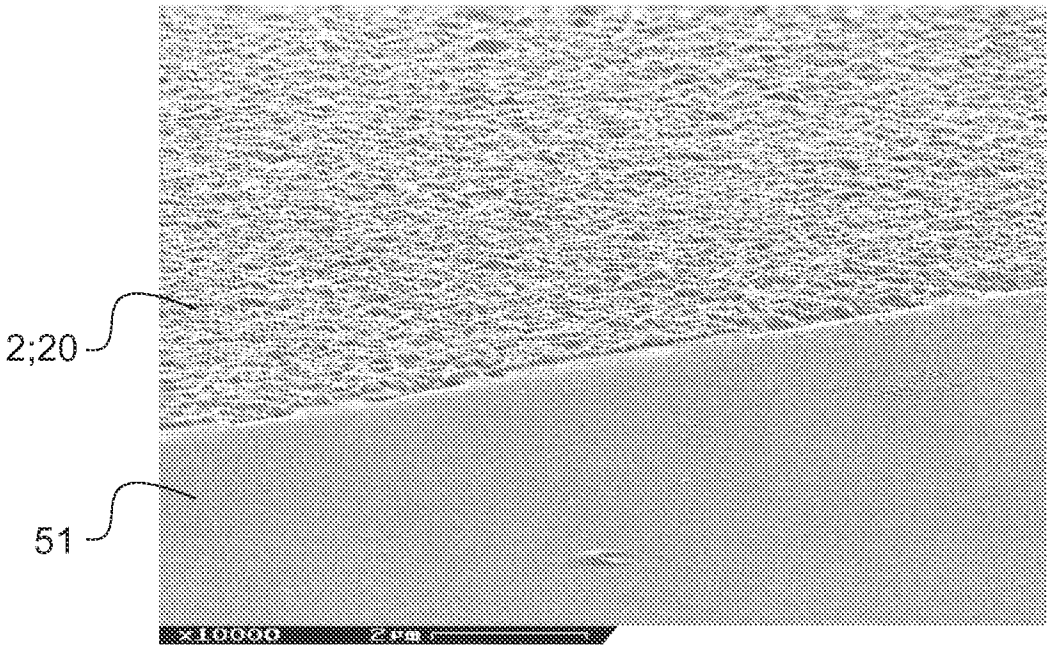


Fig.2'b

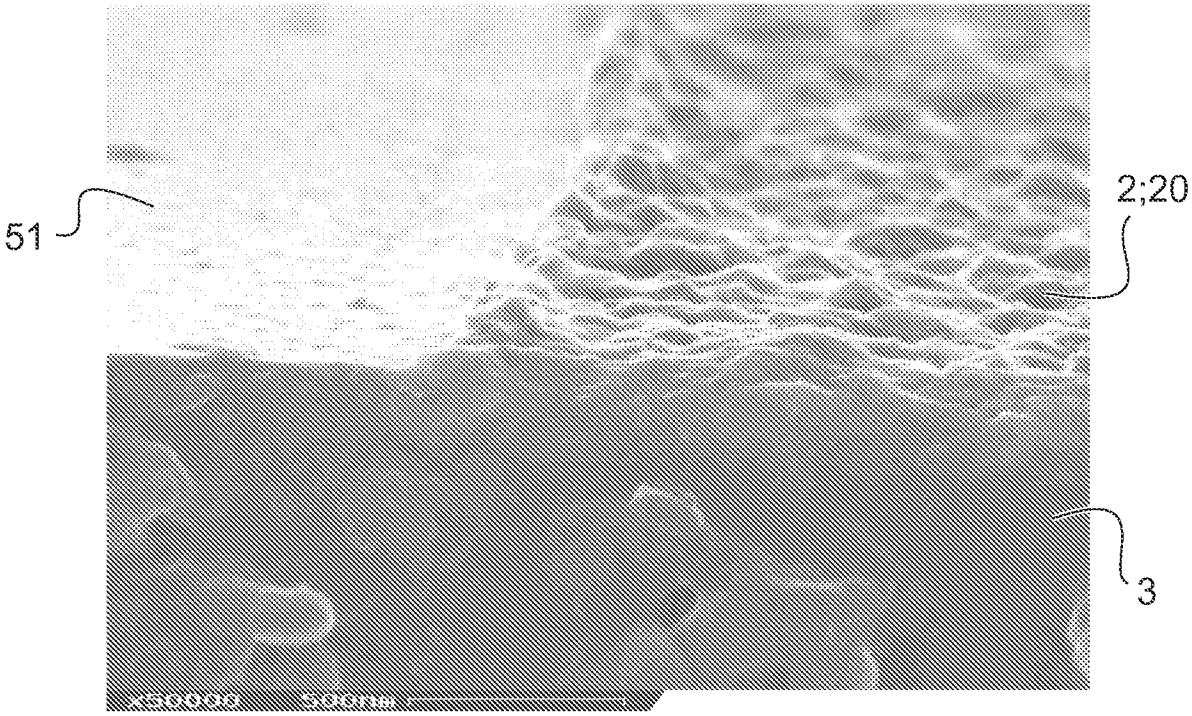
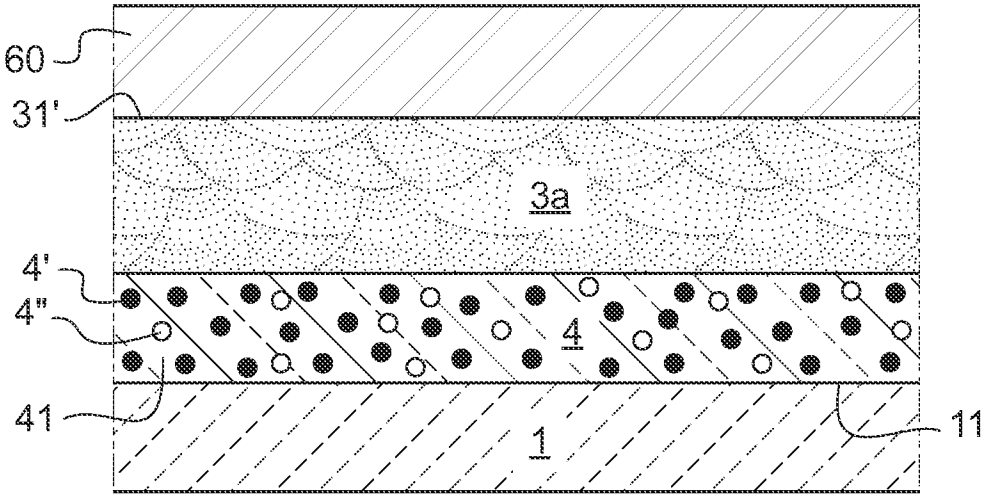


Fig.4a



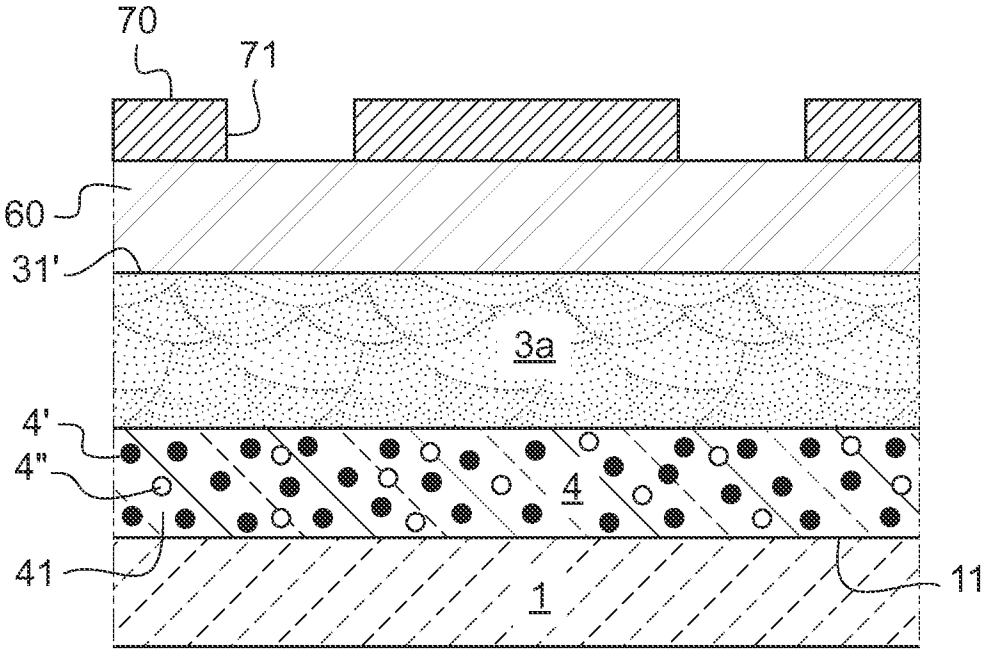
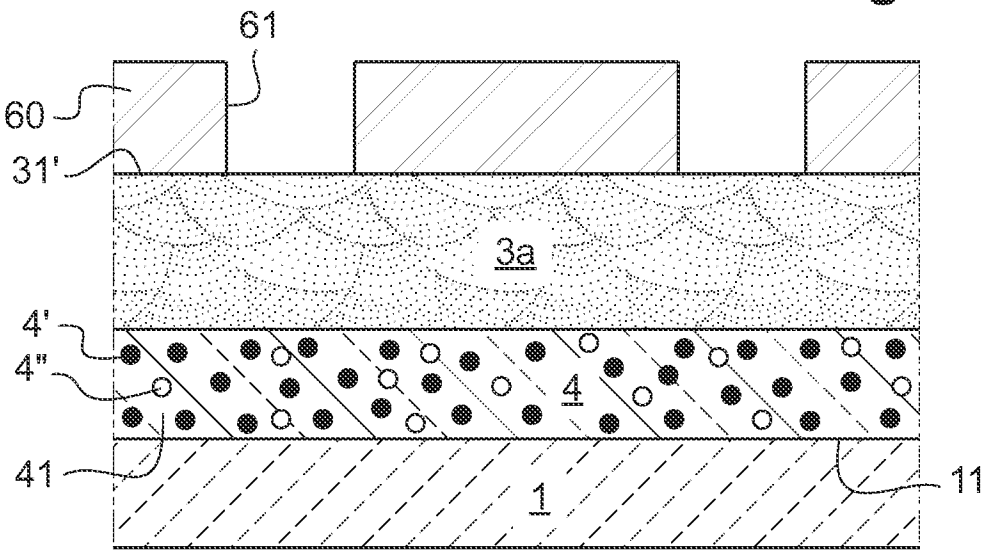


Fig.4b

Fig.4c



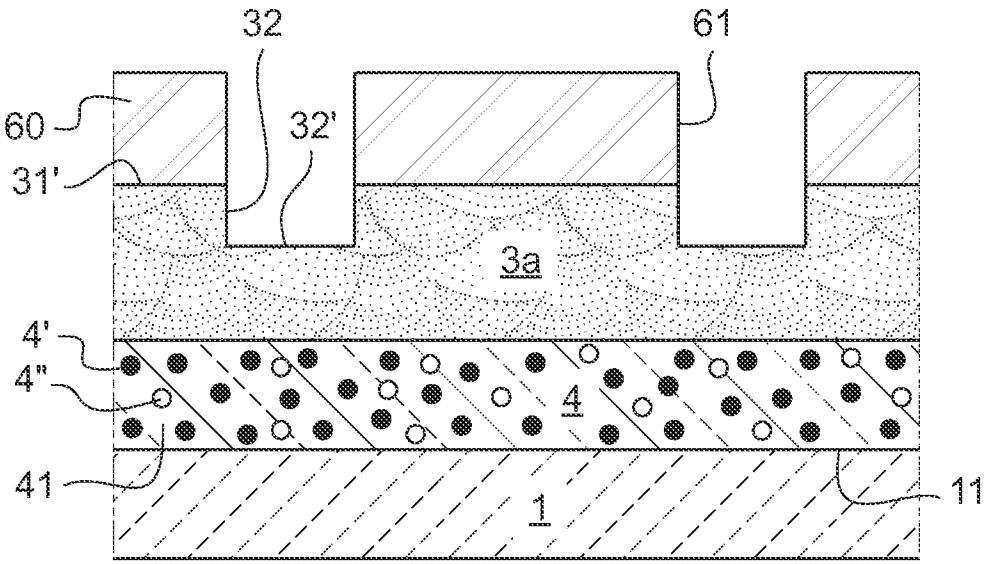


Fig.4d

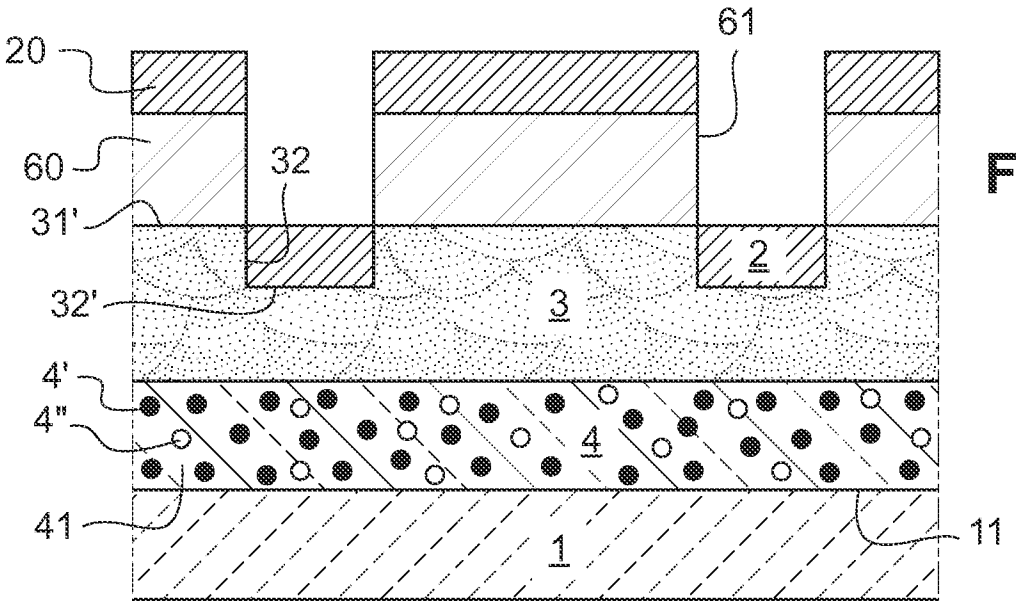


Fig.4e

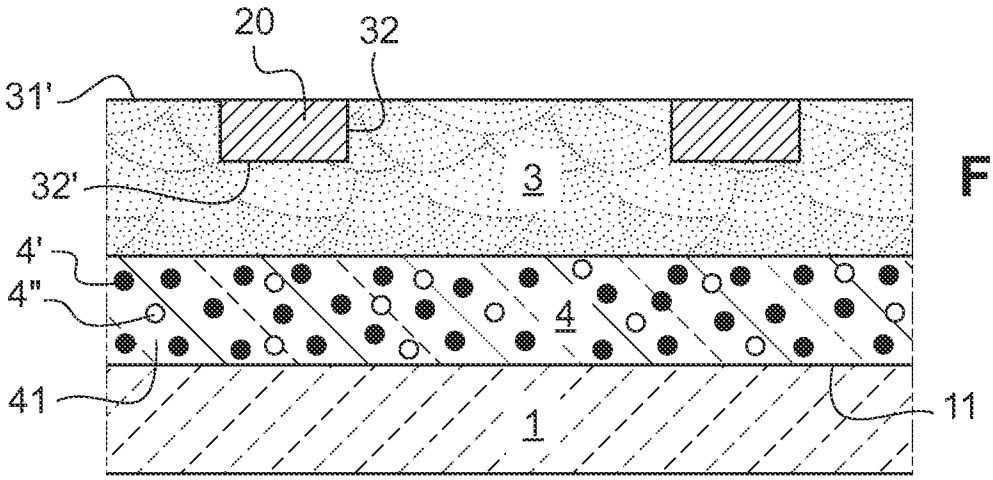


Fig.4f

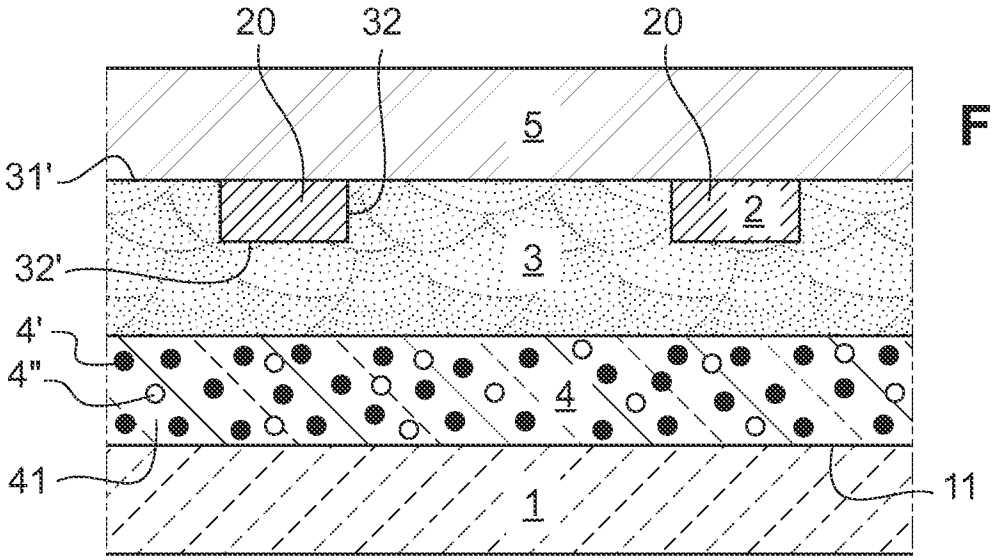
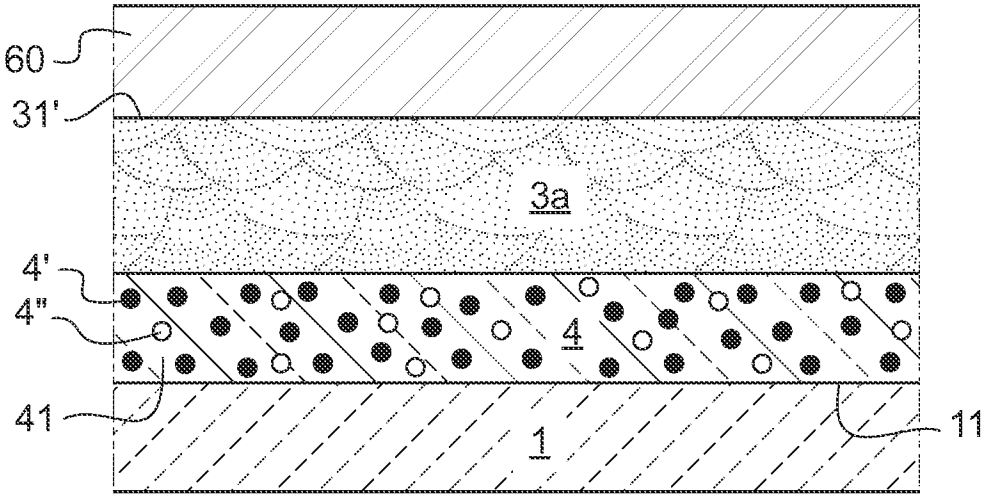


Fig.4g

Fig.4'a



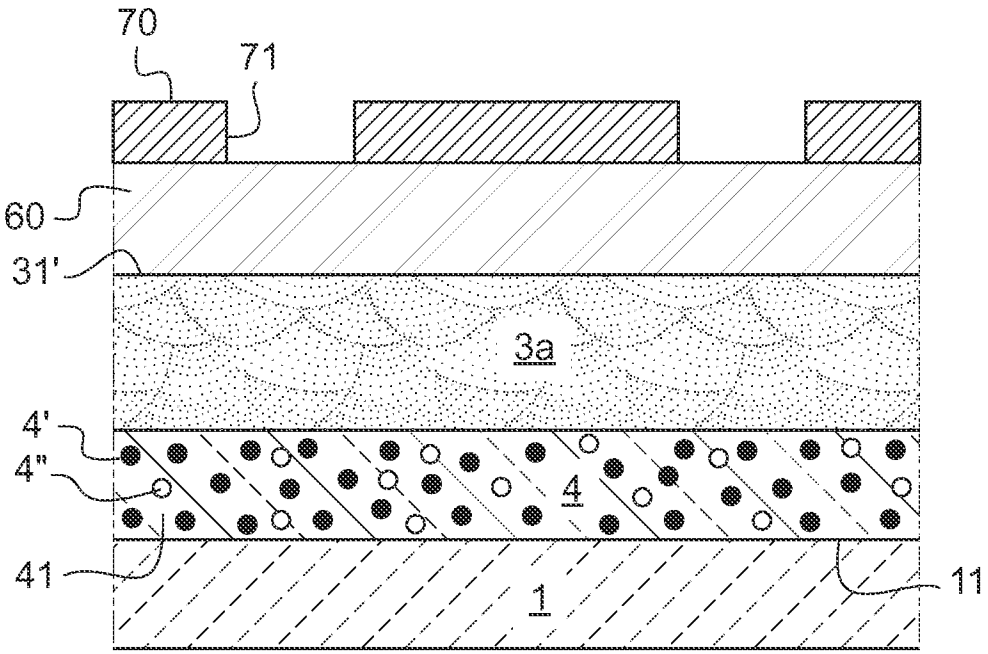
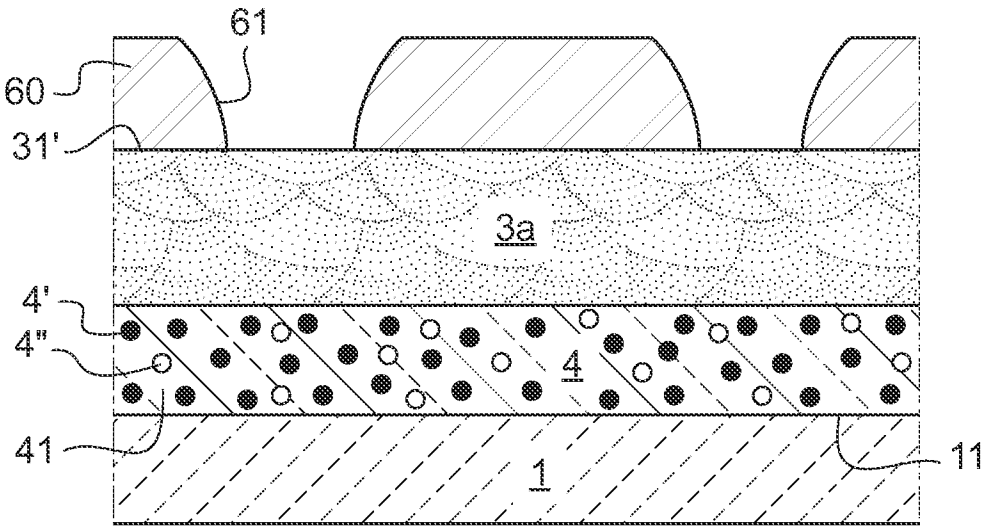


Fig.4'b

Fig.4'c



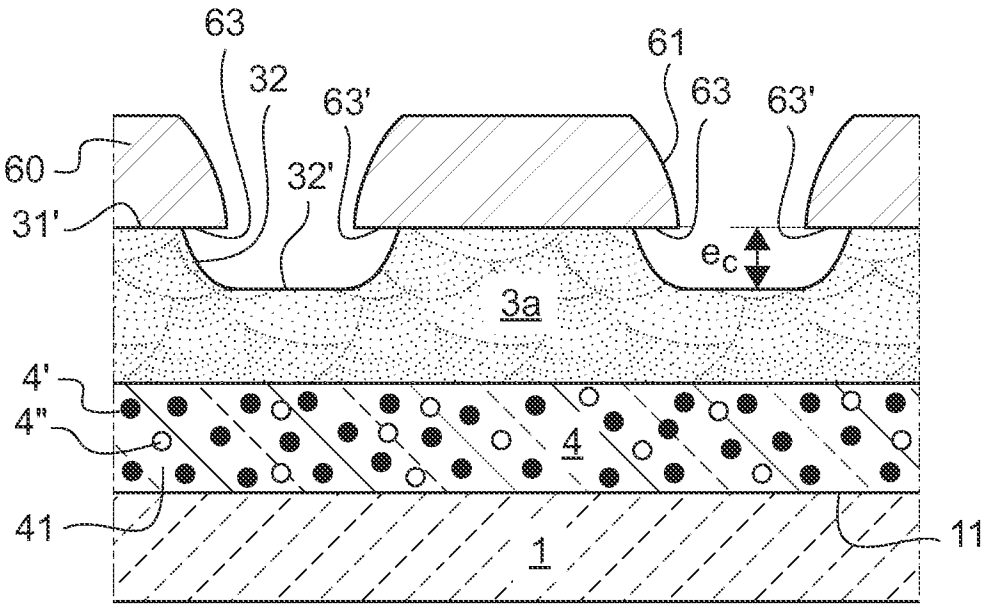


Fig.4'd

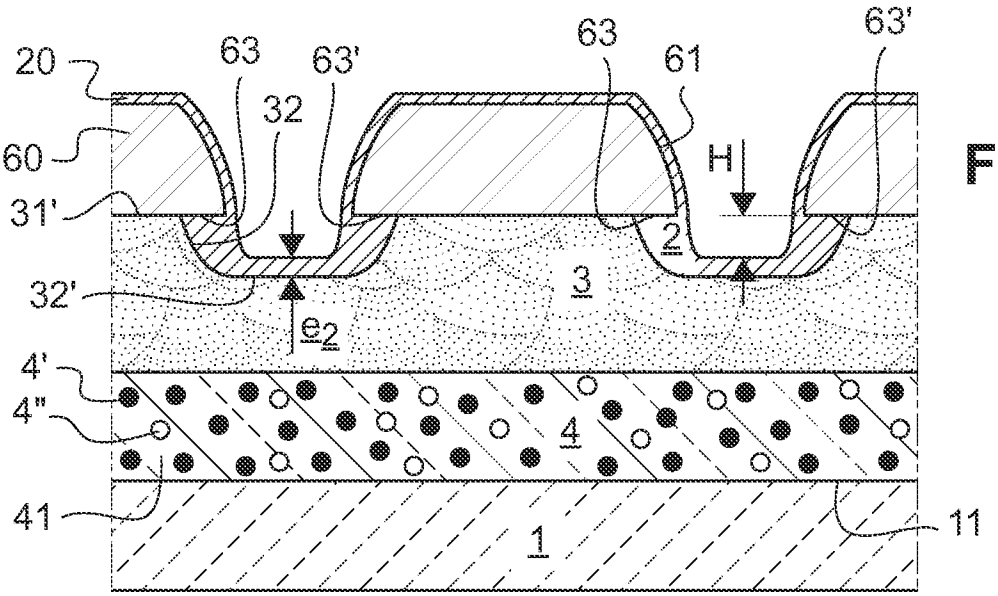


Fig.4'e

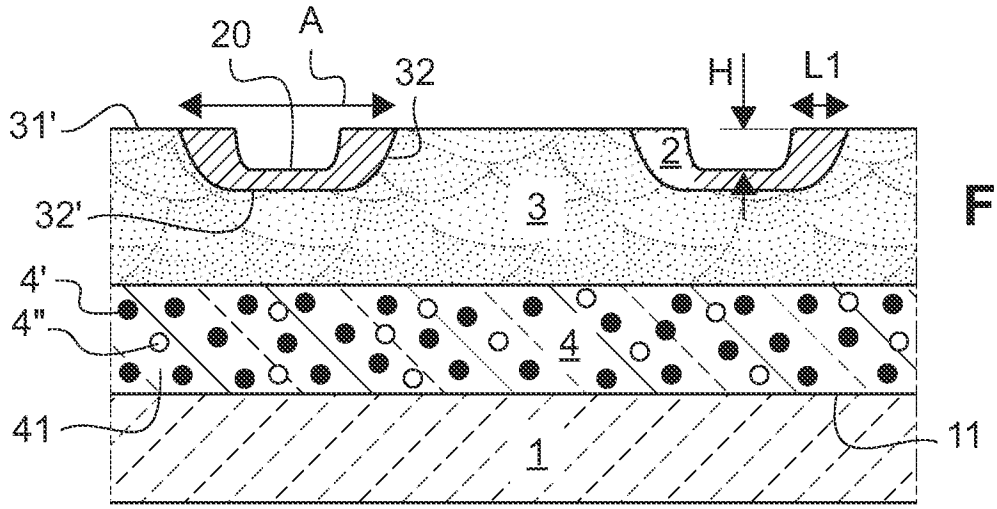


Fig.4'f

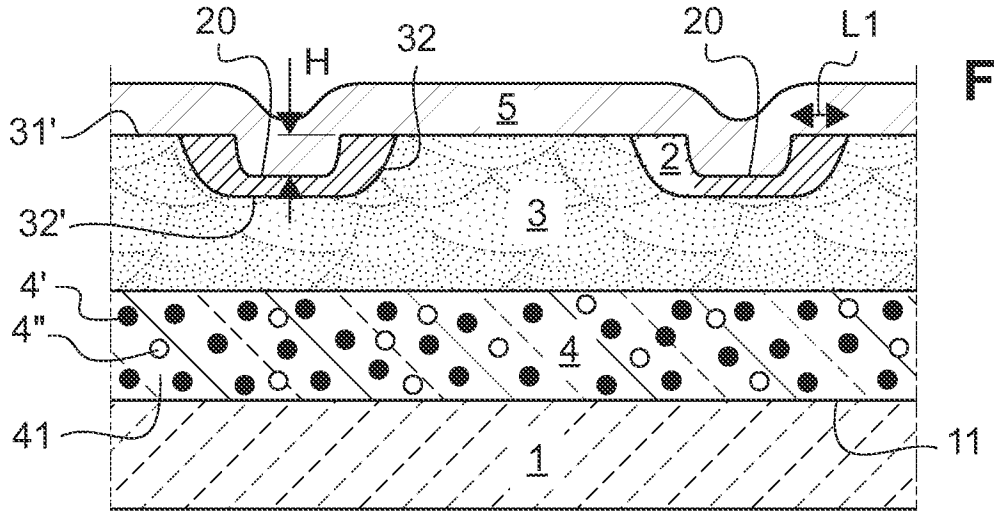


Fig.4'g

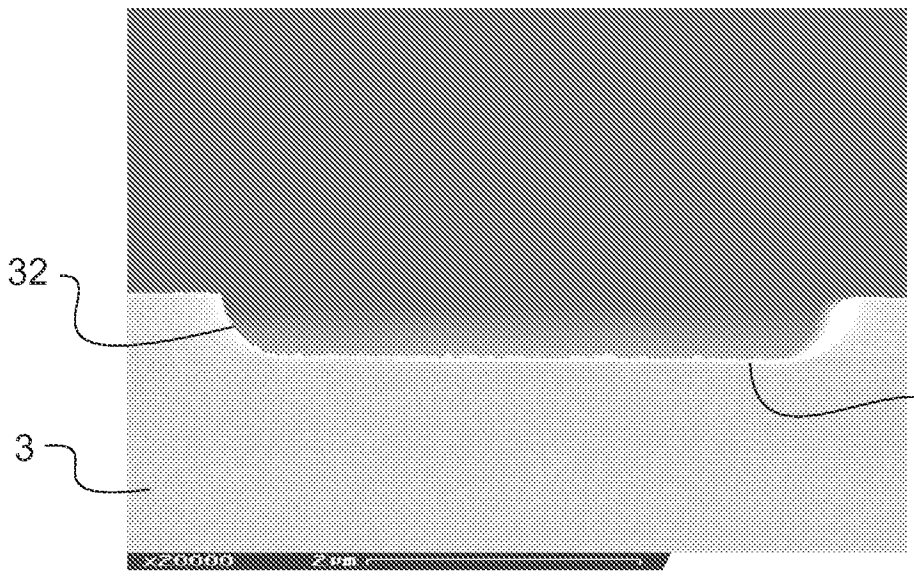


Fig.5a

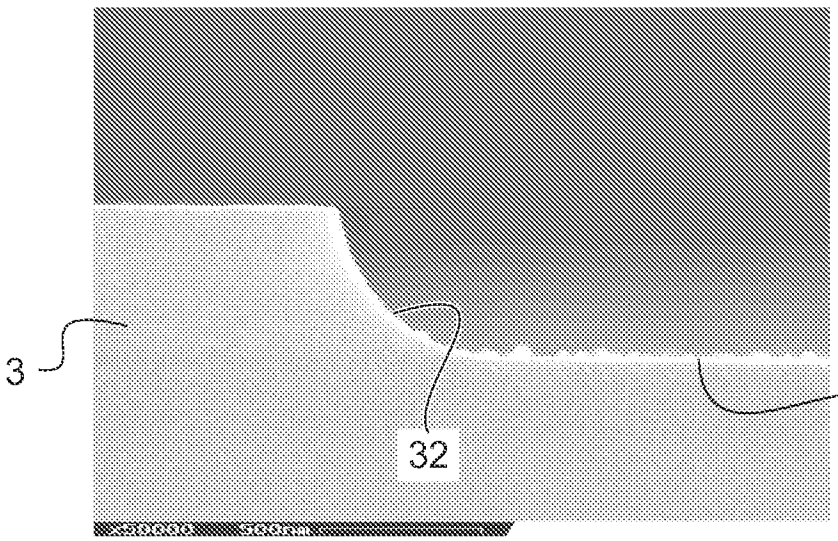


Fig.5b

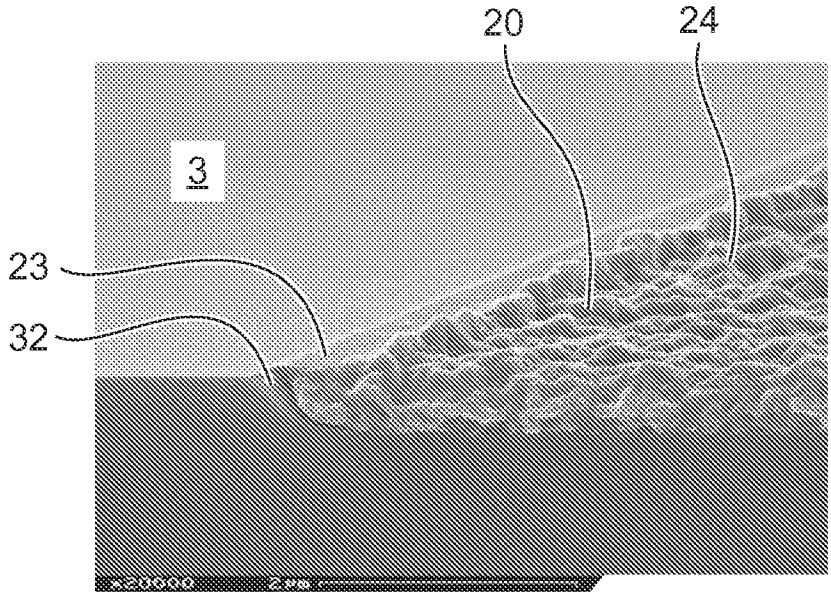


Fig.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L51/52
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008 277202 A (INTERNAT TEST AND ENGINEERING [JP]; MISHIMA RYOJI [JP]; MORIMOTO TSUTO) 13 November 2008 (2008-11-13)	1-7, 11-26, 28-31
A	figures claim 5 paragraphs [0005], [0019], [0024] - [0026]	8-10,27

Y	EP 2 278 852 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 26 January 2011 (2011-01-26)	1-7, 11-26, 28-31
A	paragraphs [0005], [0008], [0011], [0018], [0045], [0046], [0056], [0059], [0061], [0063], [0069] figure 1	8-10,27

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 April 2014	08/05/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	De Laere, Ann

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050535

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 888 035 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 30 December 1998 (1998-12-30)	22
A	figures 5,7 page 9, line 15 - line 21 claims 1,2,4	8-10,14, 24,25, 27,28,30
A	US 2001/033935 A1 (LAROCHE PIERRE [BE] ET AL) 25 October 2001 (2001-10-25) cited in the application paragraph [0008] - paragraph [0012]	26
A	WO 2009/071822 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; TCHAKAROV SVETOSLAV [FR]; BESSON SOPHIE [FR]; JOUSS) 11 June 2009 (2009-06-11) cited in the application the whole document	1-31
A	WO 2011/089343 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; VERMERSCH FRANCOIS-JULIEN [FR]; ABENSOUR SYLVIE [FR) 28 July 2011 (2011-07-28) cited in the application the whole document	1-31

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2014/050535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2008277202 A	13-11-2008	JP 2008277202 A	13-11-2008
		WO 2008139934 A1	20-11-2008
EP 2278852 A1	26-01-2011	CN 101978781 A	16-02-2011
		EP 2278852 A1	26-01-2011
		KR 20100138939 A	31-12-2010
		TW 200952539 A	16-12-2009
		US 2011001159 A1	06-01-2011
		WO 2009116531 A1	24-09-2009
EP 0888035 A1	30-12-1998	DE 69732903 D1	04-05-2005
		DE 69732903 T2	02-02-2006
		EP 0888035 A1	30-12-1998
		EP 1555856 A2	20-07-2005
		JP 3162407 B2	25-04-2001
		US 6157127 A	05-12-2000
		WO 9734447 A1	18-09-1997
US 2001033935 A1	25-10-2001	AT 405931 B	27-12-1999
		AU 679621 B2	03-07-1997
		AU 1791095 A	23-11-1995
		BE 1008678 A3	02-07-1996
		BR 9501696 A	12-12-1995
		CA 2148955 A1	13-11-1995
		CH 690130 A5	15-05-2000
		CN 1126182 A	10-07-1996
		CZ 9501226 A3	14-02-1996
		DE 19516628 A1	16-11-1995
		DK 55295 A	13-11-1995
		ES 2120330 A1	16-10-1998
		FI 952257 A	13-11-1995
		FR 2719839 A1	17-11-1995
		GB 2289289 A	15-11-1995
		GR 1002377 B	27-06-1996
		HK 1005207 A1	24-12-1998
		HU 217415 B	28-01-2000
		IN 190380 A1	26-07-2003
		IT TO950347 A1	13-11-1995
		JP 3029187 B2	04-04-2000
		JP H07316826 A	05-12-1995
		LU 88613 A1	02-10-1995
		MA 23544 A1	31-12-1995
		NL 1000337 A1	13-11-1995
		NL 1000337 C2	12-04-1996
		NO 951871 A	13-11-1995
		NZ 270981 A	25-09-1996
		PT 101700 A	29-12-1995
		SE 9501728 A	13-11-1995
		SI 9500163 A	31-12-1995
		SK 61895 A3	06-12-1995
		TW 413670 B	01-12-2000
		US 6251482 B1	26-06-2001
		US 2001033935 A1	25-10-2001
		ZA 9503825 A	17-01-1996
WO 2009071822 A2	11-06-2009	CN 101926018 A	22-12-2010
		CN 101926019 A	22-12-2010
		EP 2220699 A2	25-08-2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2014/050535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		EP 2220700 A2	25-08-2010
		FR 2924274 A1	29-05-2009
		JP 2011504639 A	10-02-2011
		JP 2011504640 A	10-02-2011
		KR 20100106412 A	01-10-2010
		KR 20100106413 A	01-10-2010
		TW 200947783 A	16-11-2009
		TW 200949863 A	01-12-2009
		US 2011001153 A1	06-01-2011
		US 2011001420 A1	06-01-2011
		WO 2009071821 A2	11-06-2009
		WO 2009071822 A2	11-06-2009
WO 2011089343 A1	28-07-2011	CN 102762510 A	31-10-2012
		EA 201290679 A1	28-02-2013
		EP 2526071 A1	28-11-2012
		FR 2955575 A1	29-07-2011
		JP 2013518361 A	20-05-2013
		KR 20120128629 A	27-11-2012
		US 2012313134 A1	13-12-2012
		WO 2011089343 A1	28-07-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2014/050535

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01L51/52
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 2008 277202 A (INTERNAT TEST AND ENGINEERING [JP]; MISHIMA RYOJI [JP]; MORIMOTO TSUTO) 13 novembre 2008 (2008-11-13)	1-7, 11-26, 28-31
A	figures revendication 5 alinéas [0005], [0019], [0024] - [0026]	8-10,27

Y	EP 2 278 852 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 26 janvier 2011 (2011-01-26)	1-7, 11-26, 28-31
A	alinéas [0005], [0008], [0011], [0018], [0045], [0046], [0056], [0059], [0061], [0063], [0069] figure 1	8-10,27

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 avril 2014	08/05/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	De Laere, Ann

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 888 035 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 30 décembre 1998 (1998-12-30)	22
A	figures 5,7 page 9, ligne 15 - ligne 21 revendications 1,2,4	8-10,14, 24,25, 27,28,30
A	US 2001/033935 A1 (LAROCHE PIERRE [BE] ET AL) 25 octobre 2001 (2001-10-25) cité dans la demande alinéa [0008] - alinéa [0012]	26
A	WO 2009/071822 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; TCHAKAROV SVETOSLAV [FR]; BESSON SOPHIE [FR]; JOUSS) 11 juin 2009 (2009-06-11) cité dans la demande le document en entier	1-31
A	WO 2011/089343 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; VERMERSCH FRANCOIS-JULIEN [FR]; ABENSOUR SYLVIE [FR) 28 juillet 2011 (2011-07-28) cité dans la demande le document en entier	1-31

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2014/050535

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2008277202 A	13-11-2008	JP 2008277202 A	13-11-2008
		WO 2008139934 A1	20-11-2008
EP 2278852 A1	26-01-2011	CN 101978781 A	16-02-2011
		EP 2278852 A1	26-01-2011
		KR 20100138939 A	31-12-2010
		TW 200952539 A	16-12-2009
		US 2011001159 A1	06-01-2011
		WO 2009116531 A1	24-09-2009
EP 0888035 A1	30-12-1998	DE 69732903 D1	04-05-2005
		DE 69732903 T2	02-02-2006
		EP 0888035 A1	30-12-1998
		EP 1555856 A2	20-07-2005
		JP 3162407 B2	25-04-2001
		US 6157127 A	05-12-2000
		WO 9734447 A1	18-09-1997
US 2001033935 A1	25-10-2001	AT 405931 B	27-12-1999
		AU 679621 B2	03-07-1997
		AU 1791095 A	23-11-1995
		BE 1008678 A3	02-07-1996
		BR 9501696 A	12-12-1995
		CA 2148955 A1	13-11-1995
		CH 690130 A5	15-05-2000
		CN 1126182 A	10-07-1996
		CZ 9501226 A3	14-02-1996
		DE 19516628 A1	16-11-1995
		DK 55295 A	13-11-1995
		ES 2120330 A1	16-10-1998
		FI 952257 A	13-11-1995
		FR 2719839 A1	17-11-1995
		GB 2289289 A	15-11-1995
		GR 1002377 B	27-06-1996
		HK 1005207 A1	24-12-1998
		HU 217415 B	28-01-2000
		IN 190380 A1	26-07-2003
		IT TO950347 A1	13-11-1995
		JP 3029187 B2	04-04-2000
		JP H07316826 A	05-12-1995
		LU 88613 A1	02-10-1995
		MA 23544 A1	31-12-1995
		NL 1000337 A1	13-11-1995
		NL 1000337 C2	12-04-1996
		NO 951871 A	13-11-1995
		NZ 270981 A	25-09-1996
		PT 101700 A	29-12-1995
		SE 9501728 A	13-11-1995
		SI 9500163 A	31-12-1995
		SK 61895 A3	06-12-1995
		TW 413670 B	01-12-2000
		US 6251482 B1	26-06-2001
		US 2001033935 A1	25-10-2001
		ZA 9503825 A	17-01-1996
WO 2009071822 A2	11-06-2009	CN 101926018 A	22-12-2010
		CN 101926019 A	22-12-2010
		EP 2220699 A2	25-08-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2014/050535

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		EP 2220700 A2	25-08-2010
		FR 2924274 A1	29-05-2009
		JP 2011504639 A	10-02-2011
		JP 2011504640 A	10-02-2011
		KR 20100106412 A	01-10-2010
		KR 20100106413 A	01-10-2010
		TW 200947783 A	16-11-2009
		TW 200949863 A	01-12-2009
		US 2011001153 A1	06-01-2011
		US 2011001420 A1	06-01-2011
		WO 2009071821 A2	11-06-2009
		WO 2009071822 A2	11-06-2009
WO 2011089343 A1	28-07-2011	CN 102762510 A	31-10-2012
		EA 201290679 A1	28-02-2013
		EP 2526071 A1	28-11-2012
		FR 2955575 A1	29-07-2011
		JP 2013518361 A	20-05-2013
		KR 20120128629 A	27-11-2012
		US 2012313134 A1	13-12-2012
		WO 2011089343 A1	28-07-2011