

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/128421 A1

(43) Date de la publication internationale
28 août 2014 (28.08.2014)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

C03C 3/066 (2006.01) C03C 17/04 (2006.01)
C03C 4/20 (2006.01) C03C 17/34 (2006.01)
C03C 8/04 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
C03C 8/14 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)

(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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/050370

(22) Date de dépôt international :

24 février 2014 (24.02.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1351619 25 février 2013 (25.02.2013) FR
1360522 29 octobre 2013 (29.10.2013) FR

(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), eurasién (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).

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

Publiée :

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

(72) Inventeur : RAGUENET, Bérangère; 50 rue du Mont-Cenis, F-75018 Paris (FR).

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



WO 2014/128421 A1

(54) Title : SUBSTRATE FOR DEVICE HAVING AN ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE

(54) Titre : SUBSTRAT POUR DISPOSITIF A DIODE ELECTROLUMINESCENTE ORGANIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a diffusing substrate for a device having an organic light-emitting diode including a sheet of glass coated on one of the surfaces thereof with a layer including a vitreous material, such that said vitreous material has a chemical composition including the following components, which vary within the weight limits defined below: Bi₂O₃ 60-85%, B₂O₃ 5-12%, SiO₂ 6-20%, MgO+ZnO 0-9.5%, Al₂O₃ 0-7%, Li₂O+Na₂O+K₂O 0-5%, CaO 0-5%, BaO 0-20%.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un substrat diffusant pour dispositif à diode électroluminescente organique comprenant une feuille de verre revêtue sur une de ses faces d'une couche comprenant un matériau vitreux, telle que ledit matériau vitreux possède une composition chimique comprenant les constituants suivants, variant dans les limites pondérales ci-après définies: Bi₂O₃ 60-85%, B₂O₃ 5-12%, SiO₂ 6-20%, MgO+ZnO 0-9,5%, Al₂O₃ 0-7%, Li₂O+Na₂O+K₂O 0-5%, CaO 0-5%, BaO 0-20%.

**SUBSTRAT POUR DISPOSITIF A DIODE ELECTROLUMINESCENTE
ORGANIQUE**

5 L'invention se rapporte au domaine des substrats pour dispositifs à diode électroluminescente organique. Elle concerne plus précisément des compositions chimiques de matériau vitreux et de frites de verre particulièrement bien adaptées à la formation de couches.

10 Les dispositifs à diode électroluminescente organique, que nous appellerons dans la suite du texte selon leur acronyme anglais OLED, usuellement utilisé dans la technique, sont des dispositifs émettant de la lumière grâce à un phénomène d'électroluminescence. Ces dispositifs
15 OLED comprennent généralement un système électroluminescent organique entre deux électrodes. Une des électrodes est déposée sur une feuille de verre sous la forme d'une couche électro-conductrice. Les dispositifs OLED peuvent être utilisés comme écrans de visualisation ou comme dispositifs
20 d'éclairage.

Dans une application en tant que dispositif d'éclairage (lampe etc..), la lumière extraite du dispositif est une lumière blanche, polychromatique. L'efficacité d'extraction de la lumière est toutefois naturellement
25 faible, de l'ordre de 0,25, la lumière étant piégée à l'intérieur du dispositif du fait des différences d'indices de réfraction entre ses différents éléments.

Pour résoudre ce problème, il est connu, par exemple de la demande WO 2011/089343, de disposer entre la feuille
30 de verre (d'indice 1,5 lorsqu'elle est en verre silico-sodo-calcique) et l'électrode, une couche diffusante interne comprenant un matériau vitreux d'indice de

réfraction élevé (typiquement entre 1,7 et 2,0) et des éléments diffusants, par exemple des particules. La demande susmentionnée décrit des matériaux vitreux dont la composition chimique comprend 40 à 60% en poids de Bi_2O_3 et 5 à 30% en poids de ZnO .

Les matériaux vitreux sont généralement obtenus 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, que l'on dépose sur la feuille de verre avant de la cuire.

La température de transition vitreuse de la fritte de verre doit être suffisamment basse afin de pouvoir cuire à des températures auxquelles la feuille de verre ne peut pas se déformer. En même temps, la fritte ne doit pas cristalliser (dévitrifier) lors de la cuisson, ce qui aurait pour effet de générer une rugosité trop importante ainsi qu'une absorption optique élevée.

Le coefficient de dilatation thermique linéaire de la fritte doit également être adapté à celui de la feuille de verre, généralement être proche de ce dernier, ou légèrement inférieur, afin d'éviter lors du refroidissement l'apparition dans le matériau vitreux de contraintes mécaniques susceptibles de l'endommager.

Afin d'éviter le dépôt de poussières sur la couche susceptible de créer un court-circuit, il est d'usage de procéder à un nettoyage poussé de la couche avant le dépôt de la couche électro-conductrice. Ce nettoyage met généralement en œuvre des passages dans des cuves à ultrasons où la couche est soumise à l'action de détergents, successivement basiques (pour décoller les particules restées en surface) et acides (afin de neutraliser la surface de la couche et éviter tout redépôt de particules). L'attaque acide est susceptible de dégrader

le matériau vitreux, créant une rugosité de surface inacceptable pour l'application finale.

L'invention a pour but de proposer des compositions de matériau vitreux (et de fritte de verre) présentant un bon compromis entre une résistance chimique améliorée, notamment aux acides, un indice de réfraction élevé, un coefficient de dilatation thermique et une température de transition vitreuse adaptés, et une faible aptitude à la dévitrification.

10 A cet effet, l'invention a pour objet un substrat diffusant pour dispositif à diode électroluminescente organique comprenant une feuille de verre revêtue sur une de ses faces d'une couche comprenant un matériau vitreux, telle que ledit matériau vitreux possède une composition chimique comprenant les constituants suivants, variant dans
15 les limites pondérales ci-après définies :

	Bi_2O_3	60-85%
	B_2O_3	5-12%
	SiO_2	6-20%
20	$\text{MgO}+\text{ZnO}$	0-9,5%
	Al_2O_3	0-7%, notamment 0-5%
	$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0-5%
	CaO	0-5%
	BaO	0-20%.

25 L'invention a également pour objet un dispositif à diode électroluminescente organique comprenant un substrat diffusant selon l'invention, dans lequel une couche électro-conductrice est disposée sur la couche comprenant un matériau vitreux.

Par l'emploi de termes « sur » ou « sous », on n'entend pas nécessairement que les couches soient en contact, seulement qu'elles soient plus proches du substrat (« sous ») ou plus éloignées (« sur »). Le cas où les couches sont en contact n'est toutefois pas exclu.

L'invention a aussi pour objet une fritte de verre dont la composition chimique comprend les constituants suivants, variant dans les limites pondérales ci-après définies :

10	Bi_2O_3	65-85%
	B_2O_3	5-12%
	SiO_2	6-20%
	$\text{MgO}+\text{ZnO}$	0-9,5%
	Al_2O_3	0-5%
15	$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0-5%
	CaO	0-5%
	$\text{CaO}+\text{MgO}$	$\geq 0,5$
	BaO	0-20%.

Les caractéristiques préférées en termes de teneurs en oxydes qui sont détaillées ci-après concernent aussi bien la composition chimique du matériau vitreux déposé sur la feuille de verre que celle de la fritte de verre (utilisée pour le dépôt). Dans l'ensemble du texte, les teneurs indiquées sont des teneurs pondérales.

La teneur pondérale en Bi_2O_3 est avantageusement d'au moins 62%, notamment 63% et même 64% ou 65% et/ou d'au plus 83%, notamment 82%, voire 81%, même 80%, 79% ou 78%. Elle est de préférence comprise dans un domaine allant de 65 à 80%, notamment de 68 à 75%. Une teneur trop faible en Bi_2O_3 ne permet pas d'obtenir les indices de réfraction désirés,

tandis qu'une teneur trop élevée conduit à un jaunissement du verre inacceptable.

La teneur pondérale en B_2O_3 est de préférence d'au moins 6%, notamment 7% ou 7,5% et/ou d'au plus 11%,
5 notamment 10%, voire 9,5% ou 9%. Elle est de préférence comprise dans un domaine allant de 6 à 11%, notamment de 7 à 10%. Une teneur élevée en B_2O_3 a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse et d'abaisser la résistance chimique du matériau, tandis qu'une teneur trop
10 faible rend le verre plus facilement dévitrifiable.

La teneur pondérale en SiO_2 est de préférence d'au moins 7%, notamment 7,5% ou même 8% et/ou d'au plus 18%,
17%, 16%, 15%, 14%, ou 13%, notamment 12% ou 11% et même
15 10% ou 9%. Elle est de préférence comprise dans un domaine allant de 7 à 12%, notamment de 7,5 à 10%. Une teneur trop forte en SiO_2 entraîne une baisse préjudiciable de l'indice de réfraction, tandis qu'une teneur trop faible diminue à la fois la résistance chimique et la stabilité thermique.

La teneur pondérale en ZnO est de préférence d'au
20 plus 9,5%, notamment 9% ou 8%, voire 7% ou encore 6% ou 5%, et même inférieure à 5%. Selon un mode de réalisation, la teneur en ZnO est même d'au plus 1%, notamment 0,5%, ou 0,1%, voire nulle. La teneur pondérale en ZnO est de préférence comprise dans un domaine allant de 2 à 8%,
25 notamment de 3 à 6%. Des teneurs élevées en ZnO vont à l'encontre d'une bonne résistance chimique, en particulier aux acides, et augmentent le risque de dévitrification.

La teneur pondérale en MgO est de préférence d'au plus 3%, notamment 2,5% et même 2%. Dans certains mode de
30 réalisation, cette teneur est même inférieure à 0,5% et même 0,1%, voire nulle. Dans un autre mode de réalisation, la teneur en MgO est d'au moins 0,5%, notamment 1%, plus particulièrement comprise dans un domaine allant de 0,5 à

3%, notamment de 1 à 2,5%. L'ajout de MgO permet d'améliorer la résistance chimique du matériau vitreux.

La somme des teneurs pondérales en MgO et ZnO (MgO+ZnO) est avantageusement d'au moins 1%, notamment 2%
5 ou 3% et même 4 ou 5% et/ou d'au plus 9%, notamment 8% et même 7%. Elle est de préférence comprise dans un domaine allant de 2 à 9%, notamment de 3 à 8% ou de 2 à 5%. Il est apparu qu'une teneur cumulée en MgO et ZnO trop élevée entraînerait un risque de dévitrification lors de la
10 fabrication de la fritte.

La teneur pondérale en CaO est de préférence d'au plus 4% et même 3% ou 2%. Dans certains mode de réalisation, cette teneur est même inférieure à 0,5% et même 0,1%, voire nulle. Dans un autre mode de réalisation,
15 la teneur en CaO est d'au moins 0,5%, notamment 1%, plus particulièrement comprise dans un domaine allant de 1 à 4%, notamment de 1,5 à 3,5%.

La somme des teneurs pondérales en CaO et MgO est de préférence d'au moins 0,5%, notamment 1% ou 1,5%, voire 2%
20 ou 3%. Selon un mode de réalisation elle peut toutefois être inférieure à 0,5% et même 0,1%, voire nulle. La somme des teneurs pondérales en CaO et MgO est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,5 à 4%. L'ajout de CaO et/ou de MgO, en complément d'une baisse de la teneur en
25 ZnO améliore la résistance aux acides du matériau vitreux.

La teneur en Al₂O₃ est de préférence d'au moins 1%, notamment 2%. Elle est de préférence comprise dans un domaine allant de 1 à 6% ou de 1 à 4%, notamment de 2 à 3%. L'ajout d'alumine permet d'améliorer la résistance chimique
30 du matériau.

La teneur en BaO est avantageusement d'au plus 10%, notamment 5% et même 3% ou encore 1% ou 0,5%, voire 0,1%. Elle peut même être nulle.

La teneur totale en oxydes alcalins (Li_2O , Na_2O , K_2O) est de préférence d'au plus 3%, notamment 2% et même 1% ou 0,5%. Selon un mode de réalisation préféré, cette teneur est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,02 à 1%, notamment de 0,05 à 0,2%. Dans ce cas, le seul oxyde alcalin présent est avantageusement Na_2O . L'ajout d'oxydes alcalins, même à faible teneur, a pour effet de diminuer sensiblement la température de transition vitreuse.

Pour chacun des oxydes ou groupes d'oxydes précités, chacune des bornes inférieures peut être combinée avec chacune des bornes supérieures, l'ensemble des plages possibles n'étant pas rappelé ici dans un souci de concision. De même, chaque plage pour un oxyde donné peut être combinée avec toute autre plage pour les autres oxydes. Ici encore, toutes les combinaisons ne peuvent être indiquées pour ne pas alourdir inutilement le présent texte. Certaines combinaisons préférées sont rappelées dans les tableaux 1 et 2 ci-après.

	1	2	3	4	5
Bi ₂ O ₃	60-85	65-80	70-78	65-80	65-80
B ₂ O ₃	5-12	6-11	7-10	6-11	6-11
SiO ₂	6-20	7-12	7,5-10	7-12	7-12
MgO+ZnO	0-9,5	2-9	3-8	2-5	2-9
Al ₂ O ₃	0-5	1-4	2-3	1-4	1-4
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0-5	0-2	0,05-0,2	0-2	0-2
CaO	0-5	0-3	0-2	0-3	1-4
BaO	0-20	0-5	0-1	0-5	0-5

Tableau 1

	6	7	8	9	10
Bi ₂ O ₃	60-85	65-80	70-78	65-80	65-80
B ₂ O ₃	5-12	6-11	7-10	6-11	6-11
SiO ₂	6-20	7-12	7,5-10	7-12	7-12
ZnO	0-9,5	2-8	3-6	2-8	0-1
MgO	0-3	0,5-3	1-2,5	0-2	1-2,5
MgO+ZnO	0-9,5	3-9		2-9	
Al ₂ O ₃	0-5	1-4	2-3	1-4	1-4
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0-5	0-2	0,05-0,2	0-2	0-2
CaO	0-5	0-3	0-2	1-4	0-5
BaO	0-20	0-5	0-1	0-5	0-5

Tableau 2

5 Les tableaux 1 et 2 définissent 10 compositions particulièrement préférées, issues de combinaisons de plages définies précédemment. Il va de soi que chacune de

ces plages peut être combinée avec toute autre plage issue des tableaux pour les autres oxydes.

De préférence, la somme des teneurs pondérales en Bi_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 , ZnO , MgO , BaO et CaO est d'au moins 95%,
5 notamment 96% ou 97% et même 98% ou 99%. De préférence, la somme des teneurs pondérales en Bi_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 , ZnO , MgO et CaO est d'au moins 95%, notamment 96% ou 97% et même 98% ou 99%.

La teneur totale en P_2O_5 , Nb_2O_5 et V_2O_5 est de
10 préférence d'au plus 1%, notamment 0,5%, et même nulle. La composition est de préférence dépourvue d'oxyde de plomb.

La composition chimique du matériau vitreux ou de la fritte peut avantageusement comprendre les oxydes TiO_2 et/ou SnO_2 , qui se sont révélés particulièrement efficaces
15 en termes d'amélioration de la résistance aux acides. La teneur en TiO_2 est de préférence d'au moins 0,5% ou 1% et/ou d'au plus 5%, notamment 2%. La teneur en SnO_2 est de préférence d'au moins 0,2% ou 0,5% et/ou d'au plus 5%, notamment 3% ou 2%.

20 Selon un autre mode de réalisation, la teneur totale en TiO_2 et ZrO_2 est d'au plus 1%, notamment 0,5% et même 0,1%, voire nulle, ces oxydes pouvant avoir un effet néfaste sur la dévitrification de ce type de verres.

La teneur totale en éléments colorants (Fe_2O_3 , CuO ,
25 CoO , Cr_2O_3 , MnO_2 , Se , Ag , Cu , Au , Nd_2O_3 , Er_2O_3) est également de préférence nulle (sauf impuretés inévitables).

De l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) peut être ajouté à la composition afin de réduire l'absorption lumineuse de la couche, en particulier de la rendre moins jaune. Sa teneur
30 est de préférence d'au moins 1, notamment 2% et/ou d'au plus 5%, notamment 4 ou 3%.

L'indice de réfraction pour une longueur d'onde de 550 nm du verre constituant le matériau vitreux ou la fritte de verre est de préférence compris dans un domaine allant de 1,8 à 2,2, notamment de 1,85 à 2,1, et même de 1,88 à 2,0, voire de 1,89 à 1,98.

La température de transition vitreuse T_g du verre constituant le matériau vitreux ou la fritte de verre est de préférence comprise dans un domaine allant de 440 à 500°C, notamment de 450 à 480°C. La température de transition vitreuse est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (aussi appelée DSC - pour Differential Scanning Calorimetry), sous azote, avec une vitesse de montée en température de 10°C/minute. On considère ici le début de la courbe (« onset temperature ») pour la détermination de la T_g .

La différence entre la température de cristallisation T_x et la température de transition vitreuse T_g est de préférence d'au moins 100°C afin d'éviter toute dévitrification du matériau vitreux durant sa mise en forme. La température de cristallisation est déterminée en prenant en considération le début de la courbe (« onset temperature ») de cristallisation, obtenue par calorimétrie différentielle à balayage.

Le coefficient de dilatation thermique linéaire entre 20 et 300°C du verre constituant le matériau vitreux ou la fritte de verre est de préférence compris dans un domaine allant de 70 à $100 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$, notamment 75 à $95 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$, et même 80 à $90 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$.

La feuille de verre présente de préférence un indice de réfraction pour une longueur d'onde de 550 nm comprise dans un domaine allant de 1,4 à 1,6. Il s'agit de préférence d'un verre du type silico-sodo-calcique, obtenu par le procédé de flottage (dit procédé « float »),

consistant à déverser le verre fondu sur un bain d'étain en fusion. La feuille de verre est de préférence incolore, et présente un facteur de transmission lumineuse d'au moins 80%, voire 90% au sens de la norme EN 410 :1998.

5 L'épaisseur de la feuille de verre est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,1 à 6 mm, notamment de 0,3 à 3 mm.

La feuille de verre est revêtue sur une de ses faces d'une couche comprenant un matériau vitreux. De préférence,

10 cette couche est déposée en contact avec la feuille de verre. Avantageusement, la couche revêt au moins 80%, notamment 90% et même 95% de la surface de la feuille de verre.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la

15 couche est avantageusement constituée du matériau vitreux. Dans ce cas, et afin d'obtenir un substrat diffusant, il est préférable que la feuille de verre diffuse la lumière (il peut s'agir notamment d'un verre satiné, par exemple par un traitement acide), ou qu'une couche diffusante soit

20 disposée sous la couche comprenant un matériau vitreux, notamment en contact avec à la fois la feuille de verre et la couche constituée du matériau vitreux. L'aspect diffusant n'est donc pas obtenu par la couche elle-même.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention,

25 la couche comprenant un matériau vitreux comprend en outre des éléments diffusants. La couche est même avantageusement constituée du matériau vitreux et des éléments diffusants. Dans ce mode de réalisation, la couche est elle-même diffusante, et on la qualifiera de couche diffusante.

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

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
5 particules, ou plusieurs types de particules différentes.

Les cavités sont de préférence formées lors de la cuisson par élimination de composés organiques, par exemple du médium. Elles sont de préférence fermées et non connectées.

10 Les éléments diffusants présentent de préférence une dimension caractéristique permettant une diffusion de la lumière visible, notamment comprise entre 200 nm et 5 μ m. Une dimension caractéristique peut être un diamètre médian.

La concentration massique de particules dans la
15 couche 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%.

Les éléments diffusants peuvent être répartis de manière homogène dans le matériau vitreux. Ils peuvent
20 alternativement être répartis de manière hétérogène, en ménageant par exemple des gradients. La couche 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
25 diffusants.

L'épaisseur physique de la couche comprenant un matériau vitreux est de préférence comprise dans un domaine allant de 0,5 à 100 μ m, notamment de 1 à 80 μ m et plus particulièrement de 2 à 60 μ m, voire de 2 à 30 μ m.

30 D'autres couches peuvent être déposées sur la couche comprenant un matériau vitreux, et notamment en contact avec elle.

Il peut par exemple s'agir d'une couche de planarisation, destinée à recouvrir d'éventuelles particules situées en surface de la couche comprenant un matériau vitreux, notamment de la couche diffusante, de manière à réduire la rugosité de cette dernière. La couche de planarisation peut par exemple être constituée du matériau vitreux défini précédemment, ou d'un autre matériau vitreux.

Une couche barrière, par exemple en silice ou nitrure de silicium, dont l'épaisseur est notamment comprise dans un domaine allant de 5 à 30 nm, peut être déposée sur la couche comprenant un matériau vitreux ou la couche de planarisation, en contact avec elle.

Par l'emploi de l'adjectif « diffusant » pour qualifier le substrat et le cas échéant la feuille de verre ou la couche comprenant un matériau vitreux, on entend de préférence que le flou est d'au moins 40%, notamment 50%, et même 60% ou 70%, voire 80%. Le flou, parfois appelé « voile » est mesuré par un haze-meter selon la norme ASTM D1003.

La couche comprenant un matériau vitreux est avantageusement revêtue d'une couche électro-conductrice. Cette dernière est de préférence en contact direct avec la couche comprenant un matériau vitreux, ou le cas échéant avec la couche de planarisation ou la couche barrière. La couche électro-conductrice est de préférence à base d'un oxyde conducteur transparent (TCO), tel que par exemple l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). D'autres matériaux conducteurs sont possibles, par exemple des couches d'argent ou encore des polymères conducteurs.

Le substrat diffusant peut ainsi comprendre (ou être constituée de), à titre d'exemples :

- Une feuille de verre non-diffusante, puis une couche diffusante constituée du matériau vitreux et d'éléments diffusants, puis (optionnellement) une couche de planarisation, puis (optionnellement) une couche barrière, et enfin une couche électro-conductrice, chaque couche citée étant en contact direct avec la couche qui la précède et la couche qui la suit,

- Une feuille de verre non-diffusante, puis une couche diffusante, puis une couche constituée du matériau vitreux, puis (optionnellement) une couche barrière, et enfin une couche électro-conductrice, chaque couche citée étant en contact direct avec la couche qui la précède et la couche qui la suit,

- Une feuille de verre diffusante, puis une couche constituée du matériau vitreux, puis (optionnellement) une couche barrière, et enfin une couche électro-conductrice, chaque couche citée étant en contact direct avec la couche qui la précède et la couche qui la suit.

Dans le dispositif à diode électroluminescente organique selon l'invention, la feuille de verre revêtue de la couche comprenant un matériau vitreux et de la couche électro-conductrice (faisant office de première électrode) est associée à un système électroluminescent organique sous forme d'au moins une couche de matériau organique, lui-même revêtu d'une couche électro-conductrice faisant office de seconde électrode. Le système électroluminescent organique est donc situé entre le substrat et la seconde électrode, en contact direct avec la première et la seconde électrode.

Le système électroluminescent est de préférence composé de plusieurs couches : couche d'injection de trous (par exemple en polyéthylène dioxythiophène dopé avec de l'acide polystyrène sulfonique ou en phtalocyanine de cuivre), couche de transport de trous (par exemple en

dérivés de triphénylamine), couche d'émission (par exemple en complexes métalliques de dérivés de la quinoline), couche de transport d'électrons (par exemple en dérivés d'oxadiazole, de triazole, de bathophenanthroline...), couche
5 d'injection d'électrons (par exemple en lithium ou césium) etc...

Le dispositif OLED selon l'invention est de préférence employé comme source d'éclairage polychromatique, notamment de lumière blanche. Il est de
10 préférence un dispositif à émission par l'arrière, au sens où la lumière est émise à travers la feuille de verre. Dans ce cas, la seconde électrode est constituée d'un matériau réfléchissant, par exemple un film métallique, notamment d'aluminium, d'argent, de magnésium etc...

De préférence, le dispositif OLED comprend donc successivement une feuille de verre, une couche comprenant un matériau vitreux, éventuellement une couche barrière ou de planarisation, une couche électro-conductrice (typiquement en ITO), un système électroluminescent composé
20 de plusieurs couches et une électrode réfléchissante.

La fritte de verre selon l'invention est de préférence obtenue par fusion de matières premières puis mise en forme de fritte. Les matières premières (oxydes, carbonates...) peuvent être fondues à des températures de
25 l'ordre de 950 à 1100°C, puis le verre obtenu peut être coulé, par exemple laminé entre deux rouleaux. Le verre obtenu peut ensuite être broyé, par exemple dans un broyeur à boulets, un broyeur à jet, un broyeur à billes, ou un broyeur par attrition.

La fritte de verre se présente de préférence sous forme de particules dont le d_{90} est d'au plus 10 μm , notamment 5 μm , voire même 4 μm . La distribution de
30

diamètres de particules peut être déterminée à l'aide d'un granulomètre laser.

La couche comprenant un matériau vitreux est de préférence obtenue par un procédé dans lequel :

- 5 - on mélange la fritte de verre selon l'invention à un médium organique de manière à former une pâte,
- on dépose ladite pâte sur la feuille de verre,
- on cuit l'ensemble.

10 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%.

15 Le dépôt de la pâte 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).

20 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 et l'écran, par les pressions et vitesses de déplacement de la racle. Les dépôts sont typiquement séchés
25 à une température de 100 à 150°C par rayonnement infrarouge ou ultraviolet selon la nature du médium.

La cuisson est de préférence réalisée dans un four à une température comprise dans un domaine allant de 500 à 600°C, notamment de 510 à 580°C.

30 La couche électro-conductrice peut être déposée par diverses technique de dépôt de couches minces, telles que

par exemple les technique de pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique (procédé magnétron), de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), notamment assistée par plasma (PECVD, APPECVD), ou encore
5 de dépôt par voie liquide.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention de manière non-limitative.

Première série d'exemples

Différentes frittés de verre ont été obtenues par
10 fusion de matières premières. Pour ce faire, on a porté les matières premières suffisantes pour obtenir 300 g de verre pendant 1h30 à une température de 1000°C dans des creusets chauffés par effet Joule de 400 cm³.

Les tableaux 3, 4 et 5 récapitulent les résultats
15 obtenus. Dans ces tableaux sont indiqués :

- la composition chimique de la fritte (en pourcentage pondéral d'oxyde),
- la température de transition vitreuse, notée « Tg » et exprimée en °C,
- 20 - la température de cristallisation, notée T_x et exprimée en °C.
- le coefficient de dilatation thermique linéaire, noté α et exprimé en 10⁻⁷/K,
- l'indice de réfraction pour une longueur d'onde de
25 550 nm, noté n, mesuré par ellipsométrie,
- l'absorption lumineuse pour une épaisseur de 3 mm, notée AL, mesurée par spectrophotométrie,
- la lixiviation du bismuth en milieu acide, notée L et exprimée en mg/L.

Comme la T_g , la T_x est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage.

La lixiviation du bismuth a été mesurée en plongeant des substrats de verre revêtus d'une couche du matériau vitreux étudié dans une solution acide. Pour ce faire, des couches de 10 μm d'épaisseur ont été déposées par sérigraphie sur des substrats de verre silico-sodocalcique, à partir de frittés ayant un d_{90} de 3,4 μm et un d_{50} de 1,7 μm . La solution acide est une solution à base d'acide acétique commercialisée sous la référence Neutrax par la société Franklab, diluée à 1,3% en volume dans de l'eau déionisée afin d'atteindre un pH de 3. Les échantillons ont été immergés dans cette solution à une température de 50°C pendant une heure, et une petite quantité de solution a été prélevée toutes les 10 minutes puis analysée afin d'en déduire la quantité de Bi_2O_3 passé en solution. Le chiffre indiqué dans les tableaux correspond à la concentration en Bi_2O_3 dans la solution d'attaque après 10 minutes.

Les exemples 1 à 10 (tableaux 3 et 4) sont des exemples selon l'invention, tandis que les exemples C1 à C6 sont des exemples comparatifs.

	1	2	3	4	5
Bi ₂ O ₃	73,1	74,5	73,7	72,3	72,4
ZnO	5,54	5,31	5,39	9,34	7,9
SiO ₂	7,9	7,7	7,9	7,6	9,4
B ₂ O ₃	7,71	7,8	7,74	6,31	6,86
Al ₂ O ₃	2,5	2,5	2,4	2,4	2,5
Na ₂ O	0,1	0,11	0,11	0,1	0,08
CaO	3,1	0	1,7	1,9	0,04
MgO	0	2	1	0	0
MgO+ZnO	5,54	7,31	6,39	9,34	7,9
MgO+CaO	3,1	2	2,7	1,9	0,04
Tg (°C)	460	468	464	456	455
T _x (°C)	693			678	668
α (10 ⁻⁷ /K)	88,7	82,2	84,2	84,9	77,5
n	1,91	1,93	1,93	1,92	1,90
AL (%)	9,4	7,3	10,3	11,1	7,4
L (mg/L)	1,6	1,5	1,56	1,62	1,72

Tableau 3

	6	7	8	9	10
Bi ₂ O ₃	72	74,8	75,9	77,2	77
ZnO	4,87	2,68	0,08	4,51	2,51
SiO ₂	11,4	9,2	8,4	7,8	7,6
B ₂ O ₃	8,37	8,36	10,4	6,18	9,46
Al ₂ O ₃	2,7	2,7	2,6	2,3	2,4
Na ₂ O	0,09	0,08	0,09	0,09	0,09
CaO	0	0	0	0	0
MgO	0	2,1	2,1	1,9	1
MgO+ZnO	4,87	4,78	2,18	6,41	3,51
MgO+CaO	0	2,1	2,1	1,9	1
Tg (°C)	457	475	478	475	458
T _x (°C)	682	678	683	677	668
α (10 ⁻⁷ /K)	76,9	77,1	86,4	77,2	82,9
AL (%)	8,3	10,5	8,5	7,3	8,1
n	1,89	1,91	1,89	1,96	1,92
L (mg/L)	1,48	1,52	1,42	1,76	1,7

Tableau 4

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Bi ₂ O ₃	71,9	72,7	72,5	72,2	72,3	70
ZnO	10,7	10,7	10,4	9,87	9,23	10
SiO ₂	7,8	7,6	7,6	7,6	7,8	7
B ₂ O ₃	5,62	5,7	5,8	6,58	6,29	9
Al ₂ O ₃	2,5	2,4	2,4	2,5	2,6	3
Na ₂ O	0,1	0,09	0,11	0,1	0,1	1
CaO	1,4	0	0,7	0	1	0
MgO	0	0,9	0,4	1,2	0,6	0
MgO+ZnO	10,7	11,6	10,8	11,07	9,83	10
MgO+CaO	1,4	0,9	1,1	1,2	1,6	0
AL (%)	24,5	28,6	22,4	22,9	15,8	-
L (mg/L)	-	-	-	-	-	1,9

Tableau 5

Les exemples comparatifs C1 à C5 dévitrifient trop facilement pour pouvoir être mis en forme de matériau vitreux, d'où leur absorption lumineuse très élevée. Les exemples selon l'invention présentent tous une résistance aux acides significativement meilleure que celle de l'exemple comparatif C6.

10

Deuxième série d'exemples

D'autres verres selon l'invention ont été obtenus par fusion, comme dans le cas de la première série d'exemples. Leur composition chimique est indiquée au tableau 6 ci-après.

15

La résistance aux acides de ces verres a été évaluée sur les échantillons de verre massifs. Les échantillons, tous de même surface, ont été immergés dans la même solution d'attaque que celle décrite précédemment pendant une durée de 18 heures. La perte de masse de l'échantillon,

20

exprimée en mg/cm^2 est appelée « Ma » dans le tableau 6. La perte de masse dans le cas du verre comparatif C6 est de $15 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

5 La résistance aux bases a également été évaluée en mesurant la perte de masse (notée « Mb ») obtenue après avoir immergé les échantillons dans une solution à pH11 (solution diluée à 1% du concentré commercialisé par la société Borer sous la marque deconex® PV 110) pendant 18 h à 50°C .

10

	11	12	13	14	15
Bi_2O_3	77,8	74,0	75,1	70,6	78,6
ZnO	0	0	0	0	0
SiO_2	10,5	11,0	10,2	10,8	10,1
B_2O_3	9,5	7,4	6,8	10,4	7,7
Al_2O_3	2,0	5,4	5,0	3,4	2,7
Na_2O	0	0,1	0,1	0,1	0,1
CaO	0	0	0	4,7	0
TiO_2	0	2,1	0	0	0
SnO_2	0	0	0	0	0,8
Sb_2O_3	0	0	2,9	0	0
Ma (mg/cm^2)	9	3,8	8	14	11,6
Mb (mg/cm^2)	4	1	4	8	4

Tableau 6

REVENDICATIONS

1. Substrat diffusant pour dispositif à diode
5 électroluminescente organique comprenant une feuille de
verre revêtue sur une de ses faces d'une couche comprenant
un matériau vitreux, telle que ledit matériau vitreux
possède une composition chimique comprenant les
constituants suivants, variant dans les limites pondérales
10 ci-après définies :

	Bi_2O_3	60-85%
	B_2O_3	5-12%
	SiO_2	6-20%
	$\text{MgO}+\text{ZnO}$	0-9,5%
15	Al_2O_3	0-7, notamment 0-5%%
	$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0-5%
	CaO	0-5%
	BaO	0-20%.

2. Substrat diffusant selon la revendication
20 précédente, tel que la teneur pondérale en Bi_2O_3 est
comprise dans un domaine allant de 65 à 80%, notamment de
68 à 75%.

3. Substrat diffusant selon l'une des revendications
précédentes, tel que la teneur pondérale en ZnO est d'au
25 plus 8%, notamment est inférieure à 5%.

4. Substrat diffusant selon l'une des revendications
précédentes, tel que la teneur pondérale en SiO_2 est
comprise dans un domaine allant de 7 à 12%.

5. Substrat diffusant selon l'une des revendications précédentes, tel que la somme des teneurs pondérales en MgO et ZnO est comprise dans un domaine allant de 2 à 9%.

6. Substrat diffusant selon l'une des revendications
5 précédentes, tel que la somme des teneurs pondérales en CaO et MgO est comprise dans un domaine allant de 0,5 à 4%.

7. Substrat diffusant selon l'une des revendications précédentes, tel que la composition chimique du matériau vitreux comprend les oxydes TiO₂ et/ou SnO₂.

10 8. Substrat diffusant selon la revendication précédente, tel que la teneur en TiO₂ est d'au moins 0,5% ou 1% et d'au plus 5%, notamment 2%.

9. Substrat diffusant selon la revendication 7 ou 8, tel que la teneur en SnO₂ est d'au moins 0,2% ou 0,5% et
15 d'au plus 5%, notamment 3% ou 2%.

10. Substrat diffusant selon l'une des revendications précédentes, tel que la couche comprenant un matériau vitreux comprend en outre des éléments diffusants choisis parmi les particules et les cavités.

20 11. Substrat selon la revendication précédente, tel que les particules sont choisies parmi les particules d'alumine, de zircone, de silice, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, de sulfate de baryum.

12. Substrat selon l'une des revendications 1 à 9,
25 tel que la couche comprenant un matériau vitreux est constituée dudit matériau vitreux, et tel que la feuille de verre diffuse la lumière ou qu'une couche diffusante est disposée sous la couche comprenant un matériau vitreux.

13. Substrat diffusant selon l'une des revendications
30 précédentes, tel qu'une couche électro-conductrice est disposée sur la couche comprenant un matériau vitreux .

14. Dispositif à diode électroluminescente organique comprenant un substrat diffusant selon la revendication précédente.

15. Fritte de verre dont la composition chimique comprend les constituants suivants, variant dans les limites pondérales ci-après définies :

	Bi_2O_3	65-85%
	B_2O_3	5-12%
	SiO_2	6-20%
10	$\text{MgO}+\text{ZnO}$	0-9,5%
	Al_2O_3	0-5%
	$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0-5%
	CaO	0-5%
	$\text{CaO}+\text{MgO}$	$\geq 0,5$
15	BaO	0-20%.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C03C3/066 C03C4/20 C03C8/04 C03C8/14 C03C17/00
 C03C17/04 C03C17/34 H01L51/00 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)
 C03C 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.
X	US 2008/185962 A1 (KATO YUKO [JP] ET AL) 7 August 2008 (2008-08-07) paragraphs [0015] - [0020], [0030] - [0032], [0034], [0046] - [0056] example E6 claims 1-5	1-15
X	WO 2012/035565 A1 (DAUNIA SOLAR CELL S R L; ANTONINI ALESSIO [IT]) 22 March 2012 (2012-03-22) examples 1,3-5,7; table 1	15
A	US 2007/224429 A1 (HAYAKAWA KEIICHIRO [JP] ET AL) 27 September 2007 (2007-09-27) tableau 1 ("Glass powders B and C")	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 April 2014	Date of mailing of the international search report 29/04/2014
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050370

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/004597 A1 (UEOKA TAKENORI [JP] ET AL) 1 January 2009 (2009-01-01) "Glass powders I-VI, VIII" -----	1-15
A	US 2009/042715 A1 (UCHIYAMA ICHIRO [JP] ET AL) 12 February 2009 (2009-02-12) examples 3-4; table 1 -----	1-15
A	WO 2012/017183 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; ALLANO JEAN-LUC [FR]; EHRENSPERGER MARIE-VIRGINIE []) 9 February 2012 (2012-02-09) the whole document -----	1-15
A	US 2012/313134 A1 (VERMERSCH FRANCOIS-JULIEN [FR] ET AL) 13 December 2012 (2012-12-13) the whole document -----	1-15
A	US 2012/025245 A1 (NAKAMURA NOBUHIRO [JP] ET AL) 2 February 2012 (2012-02-02) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050370

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008185962	A1	07-08-2008	JP 4598008 B2 15-12-2010
			JP 2008189532 A 21-08-2008
			KR 20080073660 A 11-08-2008
			US 2008185962 A1 07-08-2008

WO 2012035565	A1	22-03-2012	CN 103153890 A 12-06-2013
			EP 2616398 A1 24-07-2013
			JP 2013541488 A 14-11-2013
			KR 20140006779 A 16-01-2014
			US 2013217560 A1 22-08-2013
			WO 2012035565 A1 22-03-2012

US 2007224429	A1	27-09-2007	CN 101060056 A 24-10-2007
			EP 1837311 A1 26-09-2007
			JP 2007317642 A 06-12-2007
			KR 20070096895 A 02-10-2007
			TW 200804213 A 16-01-2008
			US 2007224429 A1 27-09-2007

US 2009004597	A1	01-01-2009	CN 101371195 A 18-02-2009
			EP 1980910 A1 15-10-2008
			JP 5003481 B2 15-08-2012
			KR 20080081939 A 10-09-2008
			US 2009004597 A1 01-01-2009
			WO 2007080904 A1 19-07-2007

US 2009042715	A1	12-02-2009	CN 101356126 A 28-01-2009
			EP 1973856 A1 01-10-2008
			JP 4959188 B2 20-06-2012
			JP 2007176726 A 12-07-2007
			KR 20080109722 A 17-12-2008
			US 2009042715 A1 12-02-2009
			WO 2007075190 A1 05-07-2007

WO 2012017183	A1	09-02-2012	CN 103081158 A 01-05-2013
			EP 2601695 A1 12-06-2013
			FR 2963705 A1 10-02-2012
			JP 2013536551 A 19-09-2013
			KR 20130097744 A 03-09-2013
			US 2013221336 A1 29-08-2013
			WO 2012017183 A1 09-02-2012

US 2012313134	A1	13-12-2012	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

US 2012025245	A1	02-02-2012	CN 102293054 A 21-12-2011
			EP 2384086 A1 02-11-2011
			KR 20110116142 A 25-10-2011
			TW 201041205 A 16-11-2010
			US 2012025245 A1 02-02-2012
			WO 2010084923 A1 29-07-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050370

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C3/066 C03C4/20 C03C8/04 C03C8/14 C03C17/00 C03C17/04 C03C17/34 H01L51/00 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) C03C 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		
X	US 2008/185962 A1 (KATO YUKO [JP] ET AL) 7 août 2008 (2008-08-07) alinéas [0015] - [0020], [0030] - [0032], [0034], [0046] - [0056] exemple E6 revendications 1-5	1-15		
X	WO 2012/035565 A1 (DAUNIA SOLAR CELL S R L; ANTONINI ALESSIO [IT]) 22 mars 2012 (2012-03-22) exemples 1,3-5,7; tableau 1	15		
A	US 2007/224429 A1 (HAYAKAWA KEIICHIRO [JP] ET AL) 27 septembre 2007 (2007-09-27) tableau 1 ("Glass powders B and C")	1-15		
	----- -/--			
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> 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 16 avril 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 29/04/2014		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Heer, Stephan		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2009/004597 A1 (UEOKA TAKENORI [JP] ET AL) 1 janvier 2009 (2009-01-01) "Glass powders I-VI, VIII" -----	1-15
A	US 2009/042715 A1 (UCHIYAMA ICHIRO [JP] ET AL) 12 février 2009 (2009-02-12) exemples 3-4; tableau 1 -----	1-15
A	WO 2012/017183 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; ALLANO JEAN-LUC [FR]; EHRENSPERGER MARIE-VIRGINIE []) 9 février 2012 (2012-02-09) le document en entier -----	1-15
A	US 2012/313134 A1 (VERMERSCH FRANCOIS-JULIEN [FR] ET AL) 13 décembre 2012 (2012-12-13) le document en entier -----	1-15
A	US 2012/025245 A1 (NAKAMURA NOBUHIRO [JP] ET AL) 2 février 2012 (2012-02-02) le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050370

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008185962	A1	07-08-2008	JP 4598008 B2	15-12-2010
			JP 2008189532 A	21-08-2008
			KR 20080073660 A	11-08-2008
			US 2008185962 A1	07-08-2008

WO 2012035565	A1	22-03-2012	CN 103153890 A	12-06-2013
			EP 2616398 A1	24-07-2013
			JP 2013541488 A	14-11-2013
			KR 20140006779 A	16-01-2014
			US 2013217560 A1	22-08-2013
			WO 2012035565 A1	22-03-2012

US 2007224429	A1	27-09-2007	CN 101060056 A	24-10-2007
			EP 1837311 A1	26-09-2007
			JP 2007317642 A	06-12-2007
			KR 20070096895 A	02-10-2007
			TW 200804213 A	16-01-2008
			US 2007224429 A1	27-09-2007

US 2009004597	A1	01-01-2009	CN 101371195 A	18-02-2009
			EP 1980910 A1	15-10-2008
			JP 5003481 B2	15-08-2012
			KR 20080081939 A	10-09-2008
			US 2009004597 A1	01-01-2009
			WO 2007080904 A1	19-07-2007

US 2009042715	A1	12-02-2009	CN 101356126 A	28-01-2009
			EP 1973856 A1	01-10-2008
			JP 4959188 B2	20-06-2012
			JP 2007176726 A	12-07-2007
			KR 20080109722 A	17-12-2008
			US 2009042715 A1	12-02-2009
			WO 2007075190 A1	05-07-2007

WO 2012017183	A1	09-02-2012	CN 103081158 A	01-05-2013
			EP 2601695 A1	12-06-2013
			FR 2963705 A1	10-02-2012
			JP 2013536551 A	19-09-2013
			KR 20130097744 A	03-09-2013
			US 2013221336 A1	29-08-2013
			WO 2012017183 A1	09-02-2012

US 2012313134	A1	13-12-2012	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

US 2012025245	A1	02-02-2012	CN 102293054 A	21-12-2011
			EP 2384086 A1	02-11-2011
			KR 20110116142 A	25-10-2011
			TW 201041205 A	16-11-2010
			US 2012025245 A1	02-02-2012
			WO 2010084923 A1	29-07-2010
