



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001119 B

(45)授权公告日 2019.11.26

(21)申请号 201580065046.4

(22)申请日 2015.11.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107001119 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据

14195677.1 2014.12.01 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/077393 2015.11.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/087252 EN 2016.06.09

(73)专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72)发明人 李荣盛 韩镇宇

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 王琳 李炳爱

(51)Int.Cl.

C03C 8/04(2006.01)

C03C 17/34(2006.01)

C03C 21/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2013187735 A1,2013.12.19,

CN 101766052 A,2010.06.30,

审查员 钱帅

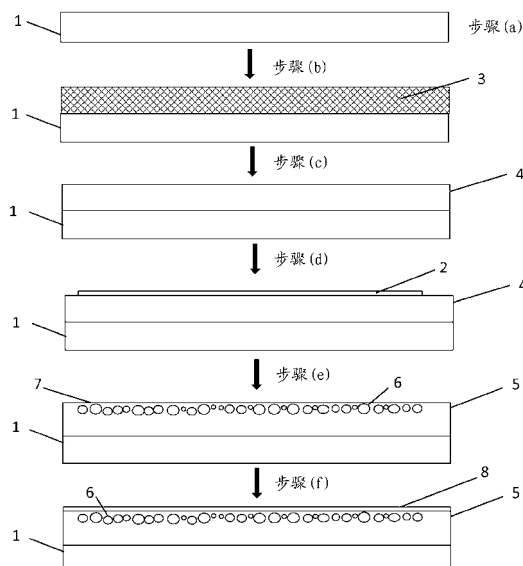
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

### (54)发明名称

透明漫射型OLED基板和制造此类基板的方法

### (57)摘要

本发明涉及制备用于发光器件的层压基板的方法,所述方法包含下列相继步骤:(a)提供具有1.45至1.65的在550 nm下的折射率的玻璃基板(1), (b)将包含至少30重量%的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 并具有至少1.7的在550 nm下的折射率的玻璃釉料(3)涂布到所述玻璃基板(1)上, (c)在高于所述玻璃釉料的Littleton温度的温度下烧制所得釉料涂布的玻璃基板,由此形成第一高折射率釉质层(4), (d)将金属氧化物层(2)涂布到所述第一高折射率釉质层上, (e)在530°C至620°C的高于所述玻璃釉料的Littleton温度的温度下烧制所得涂布的玻璃基板,和任选地(f)在第二高折射率釉质层(5)上涂布透明导电层(TCL)(8)。



1. 一种制备用于发光器件的层压基板的方法,其包括至少下列步骤:

(a) 提供具有1.45至1.65的在550 nm下的折射率的玻璃基板(1),

(b) 将具有至少1.7的在550 nm下的折射率的玻璃釉料(3)涂布到所述玻璃基板(1)上,所述玻璃釉料包含至少30重量%的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,

(c) 在高于所述玻璃釉料的Littleton温度的温度下烧制所得釉料涂布的玻璃基板,由此形成第一高折射率釉质层(4),

(d) 将金属氧化物(2)涂布到所述第一高折射率釉质层上,和

(e) 在530°C至620°C的高于所述玻璃釉料的Littleton温度的温度下烧制所得涂布的玻璃基板,由此使所述金属氧化物(2)与下方的第一高折射率釉质层(4)反应并形成具有嵌在与空气的界面附近的第二高折射率釉质层(5)上部的多个球形空隙(6)的第二高折射率釉质层(5),

其中所述金属氧化物选自 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 及其混合物。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述金属氧化物层具有5至60纳米的厚度。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述玻璃釉料的折射率在1.70至2.20之间。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述玻璃釉料包含至少50重量%的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述烧制步骤(c)和(e)在540°C至600°C的温度下进行。

6. 根据权利要求1的方法,其进一步包括(f) 在第二高折射率釉质层(5)上涂布透明导电层(TCL)(8)。

7. 通过权利要求1-6任一项的方法获得的层压基板,其包括

(i) 具有1.45至1.65的折射率的玻璃基板(1),

(ii) 具有至少1.7的在550 nm下的折射率并包含至少30重量%的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的第二高折射率釉质层(5),

其特征在于下述事实,即多个球形空隙(6)在第二高折射率釉质层(5)的表面附近嵌在第二高折射率釉质层(5)中,至少95%的球形空隙具有小于所述第二高折射率釉质层(5)的半厚度的直径并位于与空气的界面(7)附近的第二高折射率釉质层的上半部中。

8. 根据权利要求7的层压基板,其中所述球形空隙具有0.2微米至8微米的平均当量球径。

9. 根据权利要求7的层压基板,其中第二高折射率釉质层(5)的厚度为3微米至25微米。

10. 根据权利要求7的层压基板,其进一步包括(iii) 在第二高折射率釉质层(5)上的透明导电层(8)。

## 透明漫射型OLED基板和制造此类基板的方法

[0001] 本发明涉及制造用于有机发光二极管(OLED)的半透明光散射玻璃基板的新方法和可通过这种方法获得的基板。

[0002] OLED是包含夹在两个电极之间的含荧光或磷光染料的有机层的堆叠体的光电子元件,其中至少一个电极是半透明的。当向电极施加电压时,由阴极注入的电子和由阳极注入的空穴在有机层内结合,以从该荧光/磷光层发光。

[0003] 众所周知,来自传统OLED的光提取相当差,大部分光通过全内反射陷在高折射率有机层和透明导电层(TCL)中。全内反射不仅在高折射率TCL和下方玻璃基板(大约1.5的折射率)之间的边界处发生,还在玻璃与空气的边界处发生。

[0004] 根据估算,在不含任何附加提取层的传统OLED中,有机层发出的光的大约60%陷在TCL/玻璃边界处,另外20%的份额陷在玻璃/空气表面处,只有大约20%离开OLED进入空气。

[0005] 已知借助在TCL和玻璃基板之间的光散射层降低这种光截留(entrapment)。这样的光散射层含有具有接近TCL折射率的高折射率的透明基质并含有多个具有不同于该基质的折射率的光散射单元(elements)。这样的高折射率基质通常通过熔结高折射率玻璃釉料获得,由此在低折射率玻璃基板上获得薄的高折射率釉质层。该光散射单元可以是在熔结步骤前添加到玻璃釉料中的固体粒子、在熔结步骤过程中形成的晶体或在熔结步骤过程中形成的气泡。

[0006] 还已知通过将该界面纹理化,即在OLED的玻璃和高折射率层之间的界面处制造浮雕(relief),例如通过在施加和熔结高折射率玻璃釉料之前蚀刻或抛光低折射率透明基板而提高光的耦合输出。

[0007] 这两种提取手段都常被称作“内部提取层”(IEL),因为它们位于OLED基板和TCL之间。

[0008] 本领域中也众所周知的外部提取层(EEL)以类似方式工作,但位于玻璃/空气边界处。

[0009] 本发明属于内部提取层(IEL)的领域,其具有含气泡作为低折射率漫射单元的透明高折射率玻璃基质。这种具有光漫射气泡的IEL比含固体粒子的类似IEL有优势,因为没有从基质中凸出大尺寸粒子并在最终OLED产品中生成短路和/或电极间漏电流的风险。

[0010] 尽管不存在固体粒子,但通过在低折射率玻璃基板上简单熔结高折射率玻璃釉料不容易获得具有完美表面品质的漫射釉质。事实上,在熔结步骤的过程中形成并截留在熔融基质中的气泡朝表面上升,在此它们爆裂并平整化(level out)。但是,在完全平整化前固化在IEL表面处的开放或部分开放气泡产生可能具有相当尖锐边缘的坑状表面不规则并造成最终OLED中的电极间漏电流和针孔。

[0011] EP 2 178 343 B1公开了用于OLED的半透明玻璃基板,其具有包含高折射率玻璃基质和气泡散射单元的内部提取层(散射层)。根据这一文献,该散射层的表面不含归因于开放气泡坑的表面缺陷。但是,这一文献,特别是[0202]的全面分析表明这一结果仅是由计数下表面层中的散射单元的不适当方法带来的不良后果(artifact)。

[0012] 申请人最近提交了韩国专利申请No 10-2013-0084314(2013年7月17日),在本申

请的提交日尚未公开,其公开了用于发光器件的层压基板,其具有位于低折射率玻璃基板和高折射率釉质之间的界面处的高度互连的空隙系统。这种散射层具有极高表面品质,开放气泡密度小于 $0.1/\text{cm}^2$ ,但不便之处在于与该层压基板的边缘接触的水或其它流体可能透过在该层压件的大面积上的互连空隙并透过针孔进入含荧光或磷光染料的有机层堆叠体,以致破坏所述层。

[0013] 因此有利的是提供与2013年7月17日以Saint-Gobain Glass France的名义提交的韩国申请No 10-2013-0084314中所述类似的用于OLED的层压基板,其中高折射率釉质/玻璃基板层处的互连空隙体系被多个不互相连接并粘着在所述界面上(基本不上升到熔融的高折射率玻璃釉料的表面)的独立气泡替代。

[0014] 申请人意外地发现,当不与玻璃基板直接接触地而是在预先涂布到所述玻璃表面上的薄金属氧化物层上施加和熔结玻璃釉料时,在熔融的高折射率釉料的底层中形成大量独立气泡,它们粘着在下方玻璃基板上而基本上不上升到表面。最近已提交关于这种方法和产品的欧洲专利申请(EP 14177291.3),但在本申请提交前尚未公开。

[0015] 申请人现在意外地发现一种替代方法,其中在高折射率釉质层上方涂布薄金属氧化物层-而非如EP14177291.3中在所述釉质层下方。涂布的基板/釉质/金属氧化物层压件随后在大约 $570^\circ\text{C}$ 下烧制。在烧制时,顶部金属氧化物层的组分与下方釉质的组分反应,以形成具有截留在其中的多个球形空隙的薄表面层。相当令人惊讶地注意到,这些球形空隙,尽管如此接近该烧制层的表面,但有利地不会上升以在表面处爆裂。在完全平整化前固化在表面处的开放或部分开放气泡确实产生可能具有相当尖锐边缘的坑状表面不规则并造成最终OLED中的电极间漏电流和针孔。在高折射率釉质的上表面层中形成的空隙不会上升至其表面的相当意外的事实因此确保优异的表面品质和防止最终OLED中的漏电流。

[0016] 还已经表明(见图4),在高折射率釉质层上涂布和烧制这样的薄金属氧化物层能够愈合或固化既存的开放气泡表面缺陷。

[0017] 本申请的主题是一种制备用于发光器件的层压基板的方法,其包括至少下列五个步骤:

[0018] (a) 提供具有1.45至1.65的折射率(在 $\lambda = 550 \text{ nm}$ 下)的玻璃基板,

[0019] (b) 将具有至少1.7的折射率(在 $\lambda = 550 \text{ nm}$ 下)的玻璃釉料涂布到所述玻璃基板上,

[0020] (c) 在高于所述玻璃釉料的Littleton温度的温度下烧制所述釉料涂布的玻璃基板,由此形成第一高折射率釉质层,

[0021] (d) 将金属氧化物层涂布到所述第一高折射率釉质层上,和

[0022] (e) 在高于所述玻璃釉料的Littleton温度的温度下烧制所得涂布的玻璃基板,由此使所述金属氧化物与下方的第一高折射率釉质层反应并形成具有嵌在与空气的界面附近的第二釉质层上部的多个球形空隙的第二高折射率釉质层。

[0023] 本申请的另一主题是通过上述方法获得的层压基板,所述层压基板包括

[0024] (i) 具有1.45至1.65的折射率的玻璃基板,

[0025] (ii) 具有至少1.7的折射率(在 $550 \text{ nm}$ 下)的高折射率玻璃釉质层,

[0026] 其特征在于下述事实,即多个球形空隙在高折射率釉质层的表面附近嵌在高折射率釉质层中,至少95%,优选至少99%,更优选基本所有球形空隙具有明显小于所述釉质层的

半厚度的直径并位于与空气的界面附近的高折射率釉质层的上半部中。

[0027] 步骤(a)中提供的玻璃基板是通常具有0.1至5毫米,优选0.3至1.6毫米的厚度的无机玻璃,例如钠钙玻璃的平坦半透明或透明基板。其透光率(ISO9050标准,如ISO/IEC 10526标准规定的光源D65(TLD),考虑如ISO / IEC 10527规定的标准比色观测仪CIE 1931)优选尽可能高并通常高于80%,优选高于85%或甚至高于90%。

[0028] 在本发明的方法的步骤(b)中,将具有至少1.7的在 $\lambda = 550 \text{ nm}$ 下的折射率的玻璃釉料涂布到玻璃基板上。所述玻璃釉料的折射率优选在1.70至2.20之间,更优选在1.80至2.10之间。

[0029] 该高折射率玻璃釉料有利地包含至少30重量%,优选至少50重量%,更优选至少60重量%的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。

[0030] 应该选择玻璃釉料以具有450℃至570℃的熔点(Littleton点)并应产生具有1.8至2.1的折射率的釉质。

[0031] 优选的玻璃釉料具有下列组成:

[0032]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 55 - 75重量%

[0033]  $\text{BaO}$ : 0 - 20重量%

[0034]  $\text{ZnO}$ : 0 - 20重量%

[0035]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 - 7重量%

[0036]  $\text{SiO}_2$ : 5 - 15重量%

[0037]  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 5 - 20重量%

[0038]  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.1 - 1重量%

[0039]  $\text{CeO}_2$ : 0 - 0.1重量%。

[0040] 在典型的实施方案中,将玻璃釉料粒子(70 - 80重量%)与20 - 30重量%的有机载体(乙基纤维素和有机溶剂)混合。然后通过丝网印刷或狭缝模头涂布(slot die coating)将所得釉料糊施加到玻璃基板上。所得层通过在120 - 200℃的温度下加热干燥。在350 - 440℃的温度下烧除有机粘合剂(乙基纤维素)。

[0041] 涂布到玻璃基板上的高折射率玻璃釉料的量通常为20至200克/平方米,优选25至150克/平方米,更优选30至100克/平方米,最优选35至70克/平方米。

[0042] 然后对该釉料涂布的玻璃基板施以第一烧制步骤(步骤(c)),其中将该玻璃釉料加热到高于该玻璃釉料的Littleton温度的温度,以使该玻璃釉料熔结并形成第一高折射率釉质层。产生第一高折射率釉质层的这一烧制步骤,即高折射率玻璃釉料的熔结优选在530℃至620℃,更优选540℃至600℃的温度下进行。

[0043] 在本发明的方法的下一步骤(步骤(d))中,通过任何合适的方法将金属氧化物薄层涂布到第一高折射率釉质层上,优选通过反应性或非反应性磁控溅射、化学气相沉积(CVD)、原子层沉积(ALD)或溶胶-凝胶湿涂布。所述金属氧化物层可覆盖第一釉质层的整个表面。在另一实施方案中,第一釉质层的表面仅部分被金属氧化物层涂布。特别有意义的是用图案化金属氧化物层涂布基板以制备具有非均匀提取图案的最终层压基板。

[0044] 在涂布金属氧化物层后,对所得涂布的玻璃基板施以第二烧制步骤(步骤(e))。

[0045] 不希望受制于任何理论,但申请人认为,在烧制步骤(e)的过程中通过金属氧化物和下方第一高折射率釉质层的组分之间的反应生成光散射球形空隙。尚未充分阐明所述反

应的具体性质。认为可能作为反应产物释放 $O_2$ 气体。大多数球形空隙不仅是如EP 2 178 343 B1中所述在熔结-固化步骤的过程中截留在玻璃釉料中的气泡,还是在烧制步骤的过程中生成的气泡。

[0046] 事实上,申请人观察到,球形空隙的密度在第一釉质层被金属氧化物层涂布的区域中远高于未涂布的区域中。

[0047] 金属氧化物层的厚度没有具体的下限,只要其提供足以在第二高折射率釉质层的上半部中生成显著量的球形空隙的反应性组分。仅几纳米的金属氧化物层已证实能够引发合意的球形空隙的形成。该金属氧化物层应该优选足够薄以在第二烧制步骤的过程中通过与下方的高折射率釉质反应而完全分解。

[0048] 该金属氧化物层优选具有5至60纳米,更优选10至40纳米,再更优选15至30纳米的厚度。

[0049] 在提交本申请时,申请人已经根据实验表明,至少三种金属氧化物,即 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 导致形成所述球形空隙。不背离本发明的精神,技术人员容易用不同的金属氧化物,如 $Nb_2O_5$ 、 $HfO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 和 $SnO_2$ 或其混合物替代这些金属氧化物以完成申请人的实验工作并找出适用于本发明的方法的另外的金属氧化物。

[0050] 该金属氧化物因此优选选自 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $HfO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 及其混合物。

[0051] 在烧制步骤(e)中,再将该基板加热到高于该玻璃釉料的Littleton温度的温度,以使该金属氧化物的组分与下方的高折射率釉质层的组分反应并在这一反应区中形成球形空隙。在最终固化的釉质涂层中,通常不可能清楚区分原始金属氧化物层与玻璃釉料层。该金属氧化物层最有可能被第一釉质层消化(digest)以局部产生具有略微不同的组成的熔融釉质。因此不可能规定这两个层各自在最终层压件中的厚度。

[0052] 包含嵌在其内的多个球形空隙(散射单元)的被称作“第二高折射率釉质层”的固化釉质层的总厚度优选为3微米至25微米,更优选4微米至20微米,最优选5微米至15微米。

[0053] 本发明的最令人惊讶的方面之一是观察到在第二烧制步骤(步骤(e))的过程中形成的气泡不会在熔融玻璃相中朝其表面上升而是看起来停留在略低于与大气的界面的位置。散射单元的这种“停留(holding down)”带来固化的高折射率釉质的优异表面品质,而没有由固化的开放气泡造成的坑状凹进。

[0054] 但是,为了有效防止球形空隙上升至第二高折射率釉质层的表面,步骤(e)的烧制温度不应过高且该烧制步骤的持续时间不应过长。

[0055] 烧制步骤(e)的持续时间优选为3至30分钟,更优选5至20分钟。步骤(e)的烧制温度应该为 $530^{\circ}C$ 至 $620^{\circ}C$ ,更优选 $540^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 。根据高折射率玻璃釉料的Littleton温度选择烧制温度并且优选比高折射率玻璃釉料的Littleton温度高大约 $40$ 至 $80^{\circ}C$ 。

[0056] 无需说,本发明中所用的高折射率玻璃釉料和由其产生的釉质应该优选基本不含固体散射粒子,如结晶 $SiO_2$ 或 $TiO_2$ 粒子。这样的粒子常用作内部提取层中的散射单元但需要附加平坦化层,由此不合意地提高该提取层的总厚度。

[0057] 如上文已经解释,在烧制步骤的过程中形成的球形空隙不是无规分布在第二高折射率釉质层的整个厚度中,而是主要位于“上”半部,即在所述釉质层与空气的界面附近。为了完全嵌在釉质层中,该球形空隙当然必须明显小于该釉质层的厚度。至少95%,优选至少

99%,更优选基本所有球形空气空隙具有小于该釉质层的半厚度的直径并位于在其与大气的界面附近的高折射率釉质层的上半部中。术语“位于高折射率釉质层的上半部中”是指至少80%的空隙体积位于该釉质层的正中面上方。

[0058] 该球形空隙优选具有0.2微米至8微米,更优选0.4微米至4微米,最优选0.5微米至3微米的平均当量球径(average equivalent spherical diameter)。

[0059] 该球形空隙无规分布在与之前被金属氧化物层涂布的表面对应的整个区域上。为了有效散射含荧光或磷光染料的有机层堆叠体发出的光,球形空隙的密度优选在 $10^4$ 至 $25 \cdot 10^6$ /平方毫米之间,更优选在 $10^5$ 至 $5 \cdot 10^6$ /平方毫米之间。

[0060] 从垂直于基板总平面的方向看(投影视图),球形空隙优选占据之前被金属氧化物覆盖的区域的表面的至少20%,更优选至少25%,和之前被金属氧化物覆盖的区域的表面的最多80%,更优选最多70%。

[0061] 在分别显示根据本发明的层压基板的透视图和剖视图的图2和3上可以看出,几乎所有球形空隙无规排列在最终釉质层的上1/3中,由此形成“漂浮”在表面下方而不接触表面的某种由独立空隙构成的单层。所述空隙可以互相非常靠近或甚至互相接触而不互相连接。由此有效阻碍从本发明的层压基板的边缘进入的液体或气体形式的流体,如水或其它溶剂的渗透。由本发明的层压基板制成的OLED因此对水或溶剂的敏感性远低于由韩国专利申请No. 10-2013-0084314中描述的层压基板制成的OLED。

[0062] 本发明的层压基板意在用作用于制造底发射型OLED的半透明基板。底发射型OLED包括半透明基板,其承载半透明电极,通常阳极,和光反射电极,通常阴极。发光有机层的堆叠体发出的光直接经过半透明阳极和基板发出或首先被阴极朝半透明阳极和基板反射并反射通过半透明阳极和基板。

[0063] 在层压发光有机层堆叠体之前,因此必须在内部提取层上涂布透明导电层(电极层)。在一个优选实施方案中,本发明的层压基板因此进一步包括在高折射率釉质层上的透明导电层,这种导电层优选直接与釉质层接触或涂布到中间层,例如阻隔层或保护层上。

[0064] 在一个优选实施方案中,本发明的方法因此进一步包括在高折射率釉质层上涂布透明导电层(TCL)的附加步骤。这一层优选是透明导电氧化物,如ITO(氧化铟锡)。这种TCL的形成可以根据技术人员熟悉的传统方法,如磁控溅射进行。

[0065] 图1是显示本发明的制备层压基板的方法的流程图。

[0066] 图2是显示在烧制步骤(e)后本发明的层压基板的剖面 and 顶面视图的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0067] 图3是显示本发明的层压基板的剖视图的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0068] 图4显示通过涂布和烧制薄金属氧化物层,在固化之前和之后,具有既存开放气泡表面缺陷的层压基板的四个顶视图。

[0069] 图5显示根据下述实施例制成的层压基板的顶视图和剖视图。

[0070] 在图1中,首先在步骤(a)中提供平坦透明玻璃基板1。在步骤(b)中,然后例如通过丝网印刷包括玻璃釉料和有机介质(聚合物 & 有机溶剂)的糊而将高折射率玻璃釉料3涂布到这一基板的一面上。在下一步骤(步骤(c))中,将所得玻璃釉料涂布的基板加热到足以将该釉料熔融成连续高折射率釉质层4的温度。然后例如通过磁控溅射用金属氧化物2涂布这种第一高折射率釉质层4。

[0071] 然后对在第一高折射率釉质层4上载有金属氧化物层2的所得基板施以第二烧制步骤(步骤(e))。在这一最终加热步骤的过程中,由金属氧化物和第一高折射率釉质层4之间的反应形成球形空隙6,以产生在其与大气界面7下方包含一行细球形空隙6的第二高折射率釉质层5。该球形空隙相当靠近第二高折射率釉质层5的表面但不上升到这一层的表面。然后在步骤(f)中将透明导电层8涂布到第二高折射率釉质层5的完全光滑表面上。

[0072] 在图2的SEM照片上,可以看见在釉质层的表面下方的一行小球形空隙,以及这一釉质层的高表面品质。

[0073] 在图3的SEM照片上,黑色玻璃基板被相当于图1的第二高折射率层5的较浅灰色高折射率釉质层覆盖。不同尺寸的球形空隙的单层完全嵌在其中并靠近与空气的界面(上方黑色区)但明显在其下方。

[0074] 所示层压基板尚未包含透明导电层。可以看出该高折射率釉质层的表面完全光滑并且不含坑状表面不规则。

[0075] 在图4上,可以在第一行中看见在本发明的烧制步骤(c)后在高折射率釉质层中由固化的爆裂气泡产生的两种表面缺陷。然后在涂布薄TiO<sub>2</sub>层和在570℃下烧制10分钟后再拍摄相同缺陷。这两种缺陷都仍轻微可见,但它们的边缘的清晰度(sharpness)已完全消失。这些表面缺陷发生愈合。

## 实施例

[0076] 用包含75重量%高折射率玻璃釉料(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)和25重量%有机介质(乙基纤维素和有机溶剂)的糊丝网印刷0.7毫米钠钙玻璃片并施以干燥步骤(在150℃下10分钟)。

[0077] 然后将该基板在570℃下烧制大约10分钟,以产生具有12微米厚度的高折射率釉质层。

[0078] 所得釉质涂布的玻璃片随后通过溶胶-凝胶沉积用TiO<sub>2</sub>前体涂布并在560℃下烧制大约10分钟,以产生在表面附近包含多个球形空隙的高折射率釉质层。

[0079] 通过图像分析测量球形空隙的平均尺寸和覆盖率(被球形空隙占据的TiO<sub>2</sub>涂布表面的面积百分比)。下表显示球形空隙的平均尺寸、覆盖率和所得基板的浑浊率(haze ratio),与除TiO<sub>2</sub>涂布步骤外经受相同处理和分析的相同基板对比。

[0080] 表1

	负面对照	实施例
TiO <sub>2</sub> 层的厚度	0	22 nm
球形空隙的平均尺寸	-	1.8 μm
覆盖率	-	77 %
IEL浑浊率	12.9 %	67.5 %

[0081] 负面对照的高折射率釉质层不含位于釉质层顶部的球形空隙。

[0082] 这些实验数据清楚表明,在釉质层顶部的球形空隙来自金属氧化物层与上方的高折射率玻璃釉料的相互作用。

[0083] 图5显示与表1对应的样品的顶视图(左)和剖视图(右)。



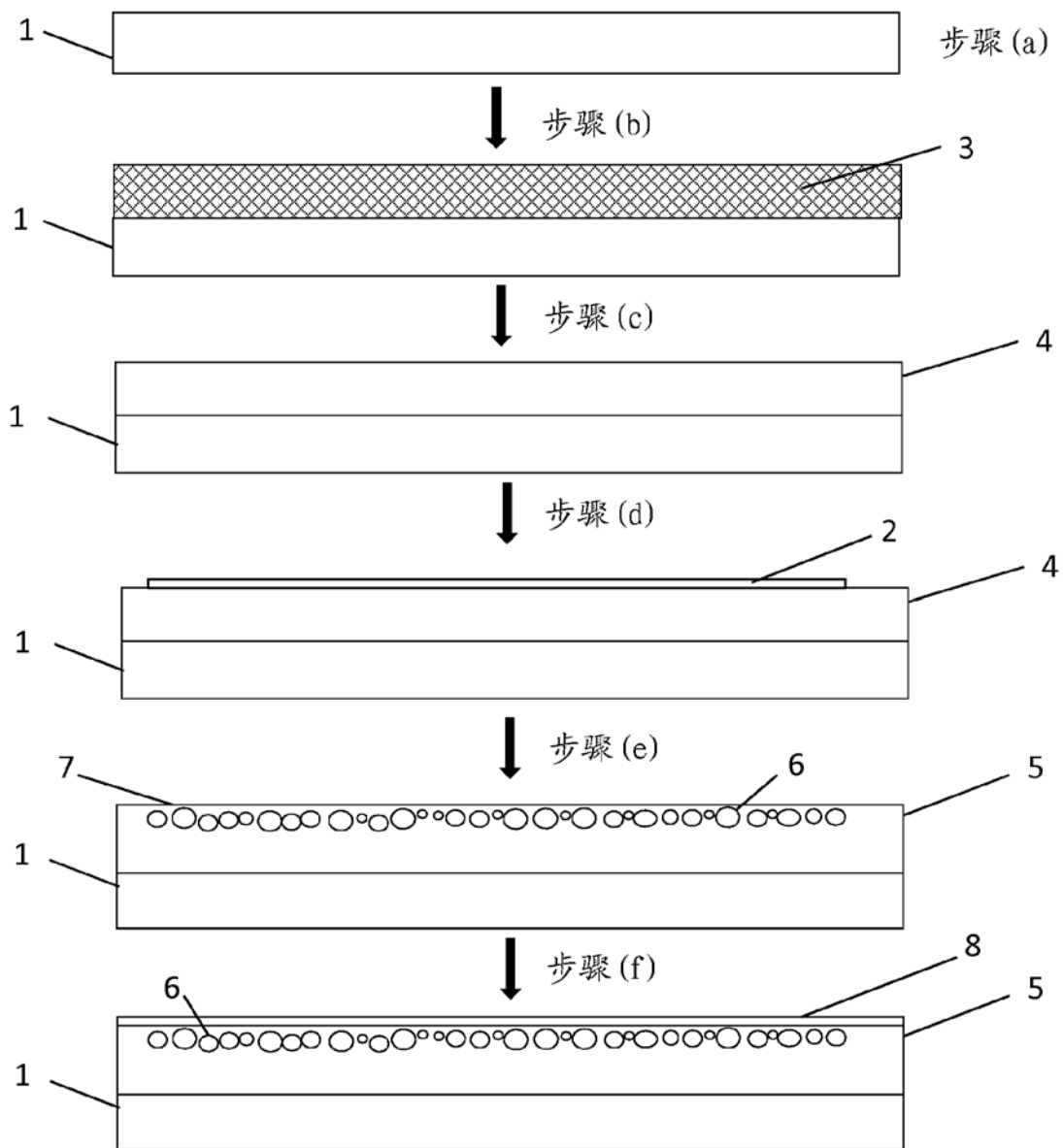


图 1

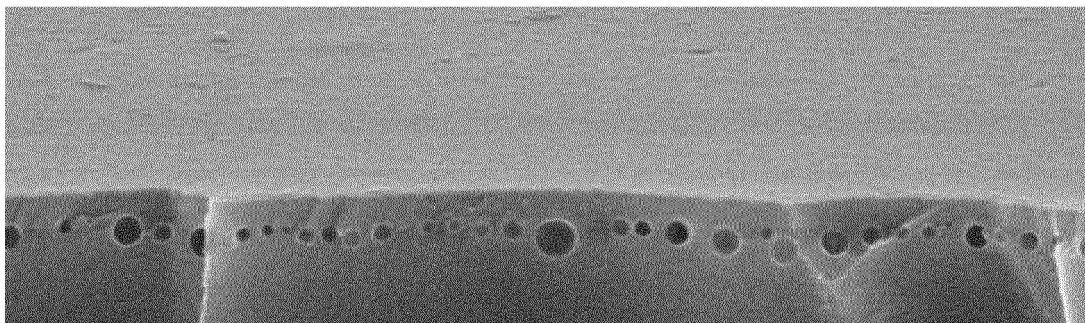


图 2

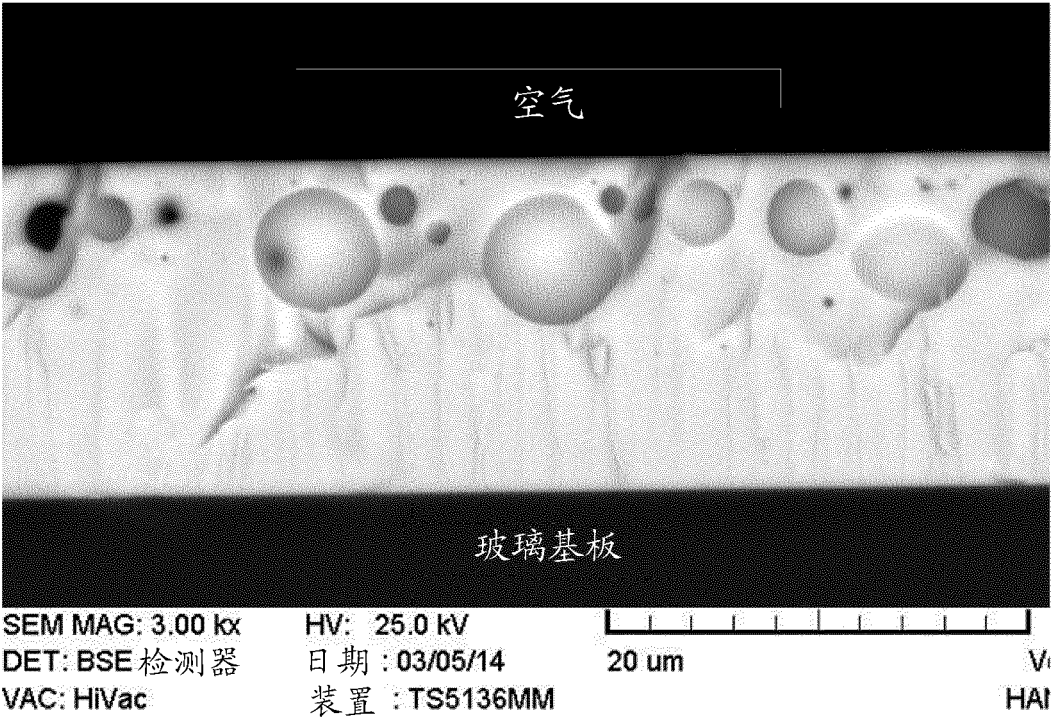


图 3

步骤	缺陷1	缺陷2
TiO <sub>2</sub> 涂布		
退火后 (@570C/ 10 min)		

图 4

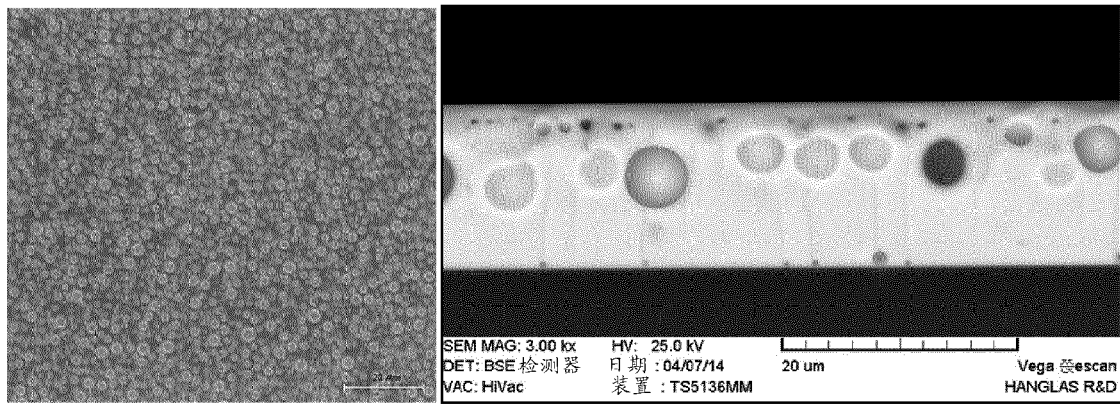


图 5