

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 11.05.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.11.24 Bulletin 24/46.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : VALEO VISION Société par actions
simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : ALVEAR Eduardo.

73 Titulaire(s) : VALEO VISION Société par actions sim-
plifiée.

54 Mandataire : Film électroluminescent mince, flexible et
lumineux.

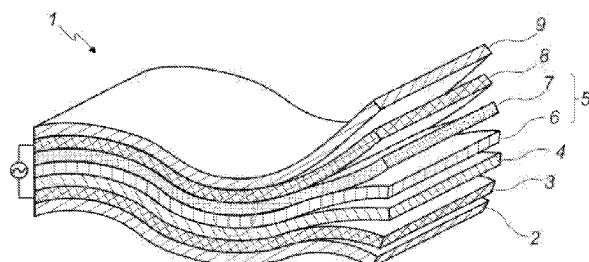
57 Film électroluminescent mince, flexible et lumineux

Le film (1) comprend successivement :

une couche de support (2) flexible ; une première couche d'électrode (3) flexible en matériau conducteur ; une couche

électriquement isolante (4) flexible en matériau
diélectrique ; une couche électroluminescente (5) flexible,
comprenant une couche de luminophore (6) présentant un
indice de réfraction n_{lum} et au moins un élément d'adapta-
tion (7) de l'indice de réfraction présentant un indice de ré-
fraction n_{ng} ; une seconde couche d'électrode (8) flexible et
transparente en matériau conducteur présentant un indice
de réfraction n_{elec} ; une couche de protection (9) flexible et
transparente ; dans lequel $n_{lum} > n_{ng} > n_{elec}$.

Figure à publier avec l'abrégié : Figure 1



Description

Titre de l'invention : Film électroluminescent mince, flexible et lumineux

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

- [0001] Le domaine technique de l'invention est celui des films électroluminescents.
- [0002] La présente invention concerne un film électroluminescent, préférentiellement transparent, qui est la fois très flexible et très lumineux lorsqu'il est alimenté en courant électrique alternatif.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION

- [0003] A titre d'alternative aux matrices de LED en tant que surface lumineuse, plusieurs films électroluminescents ont récemment été développés, dans lesquels une couche de luminophore est excitée par un champ électrostatique. Ces films électroluminescents sont minces et peu gourmands en électricité, mais surtout ils peuvent être flexibles et transparents.
- [0004] Parmi ces films, on connaît des films électroluminescents transparents très lumineux, avec une luminance d'environ 1300 cd/m², mais présentant une flexibilité réduite car comportant un substrat en verre. En outre, la conception de ces films n'est compatible qu'avec des luminophores de type ZnS:Mn et permet donc uniquement d'émettre une couleur jaune ou verte.
- [0005] On connaît également d'autres films électroluminescents, qui sont flexibles et dont la conception permet d'émettre tout type de couleur. Cependant, ces films ne présentent cependant qu'une faible luminance, généralement inférieure à 150 cd/m². donc beaucoup moins lumineux que le précédent.
- [0006] Il existe toutefois un besoin pour un film électroluminescent, de préférence entièrement transparent, qui soit à la fois très flexible, par exemple pour pouvoir être appliqué sur des surfaces en creux ou en relief, et très lumineux, notamment afin de contraster avec la luminosité ambiante extérieure. Un tel film est notamment très attendu dans le domaine de l'automobile afin de pouvoir par exemple être utilisé non seulement pour la signalisation lumineuse à l'extérieur des véhicules, mais aussi pour la décoration et l'affichage à l'intérieur et à l'extérieur des véhicules. Un tel film doit avantageusement permettre d'émettre tout type de couleur, et être facile et peu coûteux à fabriquer.

Résumé de l'invention

- [0007] L'invention offre une solution aux problèmes évoqués précédemment en fournissant un film électroluminescent basé sur une architecture à émission par le haut comprenant un empilement de couches émettant une lumière par le sommet de la structure et dans

lequel est prévu au moins un élément supplémentaire d'adaptation de l'indice de réfraction pour diriger la lumière depuis la couche de luminophore vers la couche d'électrode située au-dessus de celle-ci.

[0008] Un aspect de l'invention concerne un film électroluminescent comprenant successivement :

1. une couche de support flexible ;
2. une première couche d'électrode flexible en matériau conducteur ;
3. une couche électriquement isolante flexible en matériau diélectrique ;
4. une couche électroluminescente flexible, comprenant une couche de luminophore présentant un indice de réfraction n_{lum} et au moins un élément d'adaptation de l'indice de réfraction présentant un indice de réfraction n_{ng} ;
5. une seconde couche d'électrode flexible et transparente en matériau conducteur présentant un indice de réfraction $n_{élec}$;
6. une couche de protection flexible et transparente ;
7. dans lequel $n_{lum} > n_{ng} > n_{élec}$.

[0009] Grâce à l'invention on fournit un film électroluminescent qui est avantageusement à la fois mince, léger, flexible, très lumineux et qui peut fournir toutes les couleurs d'éclairage du spectre visible.

[0010] Suite à de nombreuses études, le déposant a notamment constaté que la couche de luminophore et la seconde couche d'électrode possèdent des indices de réfraction qui sont très différents, ce qui se traduit par une réfraction et/ou une réflexion de la lumière émise par la couche de luminophore lorsqu'elle rencontre la seconde couche d'électrode. Ainsi, dans les films électroluminescents basés sur une architecture à émission par le haut comprenant un empilement de couches, le déposant a remarqué que cette différence dans les indices de réfraction de ces deux couches successives réduit considérablement la luminance globale.

[0011] Afin d'améliorer la luminance de ce type de films, le déposant a donc cherché une solution à ces problèmes de réfraction et de réflexion de la lumière émise.

[0012] Après de nombreuses recherches, le déposant a constaté qu'introduire une matière supplémentaire présentant un indice de réfraction intermédiaire par rapport à ceux de la couche de luminophore et la seconde couche d'électrode, et apte à diriger la lumière vers une matière d'indice de réfraction moins élevé, fournit des résultats très satisfaisants.

[0013] En effet, grâce à cet élément d'adaptation de l'indice de réfraction, la luminance globale des films électroluminescents est multipliée par 1,8, voire multipliée par 2. Aussi, le film électroluminescent selon l'invention, en plus d'être très mince, léger et flexible, est-il en outre très lumineux.

[0014] Selon un aspect de l'invention, la couche de luminophore comprend du sulfure de

zinc dopé avec au moins un métal incluant le cuivre. Ce type de luminophore est avantageusement connu pour pouvoir notamment émettre tout type de couleur, et être facile et peu coûteux à mettre en œuvre.

- [0015] Selon un autre aspect de l'invention, la couche électroluminescente comprend une couche d'élément d'adaptation de l'indice de réfraction située au-dessus de la couche de luminophore. Ainsi, l'élément d'adaptation de l'indice de réfraction est une couche intermédiaire entre la couche électroluminescente et la seconde couche d'électrode afin de diriger avantageusement la lumière provenant de la couche de luminophore vers la couche située au-dessus.
- [0016] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, la couche électroluminescente comprend des éléments d'adaptation de l'indice de réfraction noyés dans la couche de luminophore. Ainsi, la couche électroluminescente est hétérogène, avec des éléments d'adaptation de l'indice de réfraction qui dirigent avantageusement la lumière provenant des luminophores vers la couche supérieure.
- [0017] Selon un aspect de l'invention, un élément d'adaptation de l'indice de réfraction comporte des nano-antennes. En effet, ces nano-antennes dirigent avantageusement la lumière vers le milieu voisin ayant l'indice de réfraction le plus faible, ici la seconde couche d'électrode.
- [0018] Selon un autre aspect de l'invention, les nano-antennes sont des nanoparticules colloïdales, préférentiellement des nano-cubes.
- [0019] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, les nano-antennes sont des nanofibres, des nanotubes, des nanofilaments, des nanofils, des nanotiges ou des nanobâtonnets.
- [0020] Selon un aspect de l'invention, les nano-antennes sont à base d'argent, d'or, de platine, d'oxyde de zinc ou de leur mélange.
- [0021] En effet, ces nano-antennes permettent de fournir un élément d'adaptation de l'indice de réfraction avantageusement transparent, pouvant être déposé en couche extrêmement fine et présentant une très bonne transmittance.
- [0022] Selon un autre aspect de l'invention, la couche d'élément d'adaptation de l'indice de réfraction présente une épaisseur inférieure à 1 μm . En effet, les nano-objets décrits précédemment peuvent être fournis avec une épaisseur très fine, ce qui permet à la couche supplémentaire d'élément d'adaptation de l'indice de réfraction de ne pas réduire la flexibilité, la transparence et la luminosité du film électroluminescent de manière significative.
- [0023] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, le matériau diélectrique de la couche électriquement isolante comprend une matrice en résine époxy chargée en particules de titanate de métal alcalino-terreux choisi parmi : CaTiO_3 , $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ et leur mélange, avec $0 \leq x \leq 1$.

- [0024] Alors qu'il est habituellement connu que la couche de matériau diélectrique doit présenter une épaisseur suffisante pour être isolante, le déposant a effectué de nombreuses études visant à créer un film électroluminescent qui soit à la fois mince, léger et flexible. Il a donc, contre toute attente, cherché à réduire le plus possible l'épaisseur de la couche de matériau diélectrique, mais sans que cela n'affecte son caractère isolant.
- [0025] Ainsi, selon un aspect de l'invention, la couche électriquement isolante présente une épaisseur comprise entre 1 et 50 μm , préférentiellement comprise entre 5 et 30 μm et plus préférentiellement comprise entre 8 et 15 μm et encore plus préférentiellement égale à 10 μm .
- [0026] En effet, le déposant a déterminé qu'un matériau diélectrique comprenant une matrice en résine époxy chargée en particules de titanate de métal alcalino-terreux choisi parmi : CaTiO_3 , $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ et leur mélange laisse s'exercer les forces électrostatiques tout en étant un isolant électrique satisfaisant pour son application dans un film électroluminescent, et ce même lorsqu'il est fourni selon une épaisseur comprise entre 1 et 50 μm , ce qui lui permet en outre d'être transparente. Ainsi, un film électroluminescent comprenant une telle couche de matériau diélectrique peut être transparent, est très mince, léger et flexible, et est avantageusement très lumineux, avec une luminance supérieure à 900 cd/m^2 , même en absence d'élément d'adaptation de l'indice de réfraction.
- [0027] Selon un autre aspect de l'invention, la couche de support présente une épaisseur comprise entre 0,5 et 2,0 mm, préférentiellement comprise entre 0,8 et 1,5 mm et plus préférentiellement égale à 1,1 mm.
- [0028] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, au moins une couche parmi la première et la seconde couche d'électrode présente une épaisseur comprise entre 1 et 500 μm , préférentiellement comprise entre 10 et 50 μm , et plus préférentiellement égale à 25 μm .
- [0029] Selon un aspect de l'invention, la couche de luminophore présente une épaisseur comprise entre 1 et 50 μm , préférentiellement comprise entre 25 et 35 μm , et plus préférentiellement égale à 29 μm .
- [0030] Selon un autre aspect de l'invention, la couche de protection présente une épaisseur comprise entre 0,5 et 2,0 mm, préférentiellement comprise entre 0,8 et 1,5 mm et plus préférentiellement égale à 1,1 mm.
- [0031] Ces gammes d'épaisseurs permettent avantageusement d'avoir un film électroluminescent très mince et donc à la fois souple et léger. Avantageusement, sa souplesse et sa flexibilité permettent notamment de pouvoir utiliser le film de l'invention pour recouvrir des pièces très diverses présentant des formes concaves et/ou convexes, parfois complexes. Ces gammes d'épaisseurs permettent également d'avoir un film

électroluminescent qui peut être transparent.

- [0032] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, au moins une couche parmi la première couche d'électrode et la seconde couche d'électrode est sous la forme d'un nanofilet, d'un treillis métallique ou d'une couche plane homogène.
- [0033] Avantageusement, fournir une couche d'électrode sous la forme d'un nanofilet ou d'un treillis métallique permet notamment de faire passer un courant électrique au travers de la quasi-totalité de la couche d'électrode, même si certains fils cassent localement, par exemple à la suite d'une déformation excessive du film par flexion.
- [0034] Fournir une couche d'électrode sous la forme d'une couche plane homogène, formant une grande surface, est avantageux pour des raisons de coût et de simplicité de dépôt de ladite couche, mais un tel film est susceptible de se fissurer lorsqu'il est manipulé, ce qui augmente alors sa résistivité. Avantageusement, de telles couches d'électrode permettent aussi d'avoir un film électroluminescent qui peut être transparent.
- [0035] Selon un aspect de l'invention, au moins une couche parmi la première couche d'électrode et la seconde couche d'électrode comprend des nanofils d'argent, de cuivre, de nitrure de gallium ou d'oxyde de zinc, des nanotubes de carbone, du graphène, un matériau à base d'oxyde métallique, un matériau à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène), un matériau à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) mélangé avec du poly(styrène sulfonate) de sodium ou un matériau à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) mélangé avec du tosylate.
- [0036] Selon un autre aspect de l'invention, le matériau à base d'oxyde métallique comprend au moins un composé choisi parmi l'oxyde d'indium-étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, le dioxyde de titane et le dioxyde d'étain dopé au fluor.
- [0037] Ces matériaux sont d'excellents conducteurs électriques et peuvent avantageusement être fournis sous la forme de couches très minces, permettant notamment au film de présenter une flexibilité et une transparence très satisfaisantes.
- [0038] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, la couche de support, la première couche d'électrode, la couche électriquement isolante et la couche électroluminescente sont aussi transparentes. Ainsi, toutes les couches sont transparentes, ce qui permet avantageusement de fournir un film électroluminescent entièrement transparent.
- [0039] Selon un aspect de l'invention, au moins une couche parmi la couche de support et la couche de protection est en polytéraphthalate d'éthylène, en un siloxane à base de monoxyde de silicium polymérisé, en polyméthacrylate de méthyle, en polycaprolactone, en polycarbonate ou en un mélange d'au moins deux de ces produits.
- [0040] En effet, ces matériaux sont transparents et peuvent avantageusement être fournis avec des épaisseurs très fines, tout en offrant une bonne adhérence avec les couches adjacentes. L'utilisation de couches minces permet de réaliser des films les plus légers

possibles.

- [0041] Selon un autre aspect de l'invention, la couche de luminophore comprend du sulfure de zinc, un mélange de sulfure de zinc et de sulfure de cadmium, ou un mélange de sulfure de zinc, de sulfure de cadmium, de séléniure de zinc et de séléniure de cadmium, lesquelles compositions métalliques sont dopées au cuivre uniquement ou dopées au cuivre et avec au moins un composé choisi dans le groupe constitué par le grenat d'yttrium et d'aluminium, le manganèse, l'aluminium, l'europium et les colorants inorganiques.
- [0042] Ces luminophores sont avantageusement très lumineux et permettent de fournir toutes les gammes de couleurs du spectre visible.
- [0043] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, les luminophores sont fournis sous la forme de particules présentant un diamètre inférieur ou égal à 50 μm , préférentiellement inférieur ou égal à 35 μm et plus préférentiellement inférieur ou égal à 29 μm , ce qui permet avantageusement de fournir une couche de luminophore la plus fine possible.
- [0044] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, la couche de protection comprend une matière transparente anti-UV, un additif anti-UV ou un revêtement transparent anti-UV. Ainsi, en plus de son rôle de protection vis-à-vis de l'environnement, la couche de protection protège aussi le film contre les effets du rayonnement ultraviolet.
- [0045] Selon un aspect de l'invention, la couche de protection comporte une couche en matière transparente anti-UV choisie parmi une résine acrylique, un mélange de polyéthylène haute densité et d'oxyde de zinc, le polycarbonate, le polyamide-imide et le poly(fluorure de vinylidène).
- [0046] Ces matières présentent un effet une protection anti-UV très efficace, et elles peuvent donc être fournies selon une couche très mince participant à la flexibilité et à la transparence du film.
- [0047] Selon un aspect de l'invention, le film présente une épaisseur globale comprise entre 1,0 et 5,0 mm, plus préférentiellement comprise entre 1,5 et 3,5 mm et plus préférentiellement comprise entre 2,0 et 2,5 mm.
- [0048] Selon un autre aspect de l'invention, le film comprend successivement :
1. une couche de support en PET ;
 2. une première couche d'électrode comprenant un nanofilet d'oxyde d'indium-étain, des nanofils d'argent ou des nanofils de cuivre ;
 3. une couche électriquement isolante comprenant une matrice en résine époxy chargée en particules de titanate de baryum ;
 4. une couche électroluminescente, comportant une couche de luminophore comprenant du sulfure de zinc dopé avec au moins un métal incluant le cuivre, et comportant au moins un élément d'adaptation de l'indice de réfraction

- comprenant des nanofils d'oxyde de zinc ou des nanocubes d'argent ;
5. une seconde couche d'électrode comprenant un nanofilet d'oxyde d'indium-étain, des nanofils d'argent ou des nanofils de cuivre ; et
 6. une couche de protection comprenant du Plasil.
- [0049] Un aspect de l'invention concerne également un procédé de fabrication d'un film tel que décrit précédemment, comprenant les étapes successives suivantes :
1. fourniture d'une couche de support flexible ;
 2. dépôt d'une première couche d'électrode flexible en matériau conducteur sur la couche de support flexible ;
 3. dépôt d'une couche électriquement isolante flexible en matériau diélectrique sur la première couche d'électrode ;
 4. dépôt d'une couche électroluminescente flexible sur la couche électriquement isolante, ladite couche électroluminescente comprenant une couche de luminophore présentant un indice de réfraction n_{lum} et au moins un élément d'adaptation de l'indice de réfraction présentant un indice de réfraction n_{ng} ;
 5. dépôt d'une seconde couche d'électrode flexible et transparente en matériau conducteur sur la couche de nano-antennes, ladite seconde couche d'électrode présentant un indice de réfraction $n_{élec}$;
 6. dépôt d'une couche de protection sur la seconde couche d'électrode ;
 7. dans lequel $n_{lum} > n_{ng} > n_{élec}$.
- [0050] Ce procédé de fabrication est avantageux en ce qu'il peut être mis en œuvre de façon à la fois simple et peu coûteuse. Il permet avantageusement de fabriquer un film de grandes dimensions qui peut ensuite être découpé aux dimensions voulues.
- [0051] Selon un aspect de l'invention, la couche de support est fournie sous la forme d'un film en rouleau, ce qui est une forme pratique, peu coûteuse et facile d'utilisation pour la fabrication d'un film selon l'invention.
- [0052] Selon un autre aspect de l'invention, le dépôt d'au moins une couche parmi la première couche d'électrode et la seconde couche d'électrode est effectué par couchage à la barre, par polymérisation en phase vapeur, par dépôt chimique en phase vapeur, par pulvérisation cathodique ou par dépôts secs.
- [0053] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, le dépôt de la couche électriquement isolante est effectué par couchage à la barre.
- [0054] Selon un aspect de l'invention, le dépôt de la couche électroluminescente comprend une étape de dépôt d'une couche de luminophore flexible sur la couche électriquement isolante, puis une étape de dépôt d'une couche d'élément d'adaptation de l'indice de réfraction sur ladite couche de luminophore.
- [0055] Selon un autre aspect de l'invention, le dépôt de la couche de luminophore précédente est effectué par sérigraphie ou par dépôt de couches minces atomiques.

- [0056] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, le dépôt de la couche électroluminescente comprend une étape de dépôt d'éléments d'adaptation de l'indice de réfraction sur la couche électriquement isolante, puis une étape de dépôt d'une couche de luminophore flexible au moins entre lesdits éléments d'adaptation de l'indice de réfraction.
- [0057] Selon un aspect de l'invention, le dépôt de la couche de luminophore précédente est effectué par un procédé sol-gel.
- [0058] Selon un autre aspect de l'invention, au moins un élément d'adaptation de l'indice de réfraction est sous la forme de nano-antennes, et le dépôt de ces nano-antennes est effectué par dépôt à la goutte (ou *drop casting* en anglais) ou par synthèse hydrothermale.
- [0059] Selon un aspect supplémentaire de l'invention, le dépôt de la couche de protection est effectué par impression.
- [0060] En effet, les techniques évoquées ci-dessus sont adaptées au dépôt de la matière constitutive de chaque couche et permettent avantageusement de déposer des couches très fines et transparentes de manière fiable, contrôlée et homogène. La technique d'enduction par couchage à la barre est en outre très peu coûteuse et très facile à mettre en œuvre.
- [0061] Pour le dépôt d'une couche de luminophore, la sérigraphie est en outre avantageuse en ce qu'elle permet de déposer n'importe quel type de luminophore sur des support rigides ou souples, tandis que le dépôt de couches atomiques permet avantageusement de déposer une couche extrêmement fine et transparente contrôlée au niveau atomique qui fournit une extraction de la lumière très élevée.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- [0062] La présente invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques et avantages apparaîtront encore à la lecture de la description détaillée qui suit comprenant des modes de réalisation donnés à titre illustratif en référence avec les figures annexées, présentées à titre d'exemples non limitatifs, qui pourront servir à compléter la compréhension de la présente invention et l'exposé de sa réalisation et, le cas échéant, contribuer à sa définition, sur lesquelles :
- [0063] [Fig.1] est un exemple de représentation schématique d'un film électroluminescent selon une première variante de l'invention où la couche électroluminescente comprend deux couches successives.
- [0064] [Fig.2] est un exemple de représentation schématique d'un film électroluminescent selon une seconde variante de l'invention où la couche électroluminescente comprend des éléments d'adaptation de l'indice de réfraction noyés dans une couche de luminophore.

- [0065] [Fig.3] est une vue de détail de la partie encerclée sur [Fig.1].
- [0066] [Fig.4] est une vue de détail de la partie encerclée sur [Fig.2].
- [0067] [Fig.5] est un exemple de représentation schématique d'une couche d'électrode comportant un nanofilet selon l'invention.
- [0068] [Fig.6] est une vue de détail de la partie encerclée sur [Fig.5].
- [0069] [Fig.7] illustre un exemple schématique de motifs carrés pour le maillage d'un nanofilet selon l'invention.
- [0070] [Fig.8] illustre un exemple schématique de motifs rectangulaires pour le maillage d'un nanofilet selon l'invention.
- [0071] [Fig.9] illustre un exemple schématique de motifs en losanges pour le maillage d'un nanofilet selon l'invention.
- [0072] [Fig.10] illustre un exemple schématique de motifs hexagonaux pour le maillage d'un nanofilet selon l'invention.
- [0073] Les épaisseurs des couches représentées sur [Fig.1] à [Fig.4] sont uniquement données à titre d'illustration et ne représentent en rien la réalité.

DESCRIPTION DETAILLEE

- [0074] Sauf précision contraire, un même élément apparaissant sur des figures différentes présente une référence unique.
- [0075] Par convention, dans la présente demande, les termes « inférieur » et « supérieur », et « interne » et « externe » sont définis par rapport à la position du film électroluminescent tel que représenté sur [Fig.1] et [Fig.2]. Ainsi, une couche externe telle que la couche de protection est représentée en partie supérieure du film sur [Fig.1] et [Fig.2] tandis qu'une couche interne, telle que la couche de support, est représentée en partie inférieure du film, même si le film peut être utilisé selon une autre orientation.
- [0076] Dans le cadre de l'invention, un matériau ou une couche de matière est dite flexible si les propriétés mécaniques et électriques du film restent inchangées même sous une contrainte importante de 2,5 % avec un rayon de courbure concave et convexe de 0,5 mm. En d'autres mots, on peut notamment considérer qu'une couche d'électrode sur la couche support est flexible si, après une déformation de 2,5 %, cette déformation n'a pas d'incidence sur la variation de la résistance électrique du film de l'électrode déposé sur la couche support. On peut évaluer la déformation (flexibilité) à l'aide de l'équation suivante :
- [0077] Déformation = $(t_s - t_p - t_f) / 2 \times r_c$, où :
1. t_s est l'épaisseur de la couche de support ;
 2. t_p est l'épaisseur totale des couches de travail (couche lumineuse + couches électriquement isolantes)
 3. t_f est l'épaisseur totale des couches d'électrode

4. r_c est le rayon de courbure.

- [0078] Enfin, par le terme « transparent(e) » on entend une matière optiquement transparente, c'est-à-dire présentant une transmittance supérieure à 75 % dans le spectre visible.
- [0079] Le film 1 selon l'invention est un film 1 électroluminescent flexible comportant au moins six couches flexibles et superposées, où chaque couche est en contact avec la ou les couche(s) adjacente(s), à savoir une couche de support 2, une première couche d'électrode 3, une couche électriquement isolante 4, une couche électroluminescente 5, une seconde couche d'électrode 8 et couche de protection 9.
- [0080] Le film 1 selon l'invention comprend une première couche, préférentiellement inférieure, qui est une couche de support 2 flexible, sur laquelle les autres couches sont déposées. Cette couche de support 2 est préférentiellement fournie sous la forme d'un film en rouleau. Elle présente par exemple une épaisseur comprise entre 0,5 et 2,0 mm, préférentiellement comprise entre 0,8 et 1,5 mm et plus préférentiellement égale à 1,1 mm.
- [0081] La couche de support 2 peut être transparente, notamment lorsque l'on souhaite que la totalité du film 1 soit transparente. Elle peut aussi être opaque, par exemple lorsque le film 1 est prévu pour être appliqué sur une surface également opaque.
- [0082] Notamment dans le cas où cette couche est transparente, la couche de support 2 est préférentiellement en PET (polytéréphthalate d'éthylène), en Plasil (siloxane à base de monoxyde de silicium polymérisé), en PMMA (polyméthacrylate de méthyle), en PCL (polycaprolactone), en PC (polycarbonate), en COP (polymère de cyclooléfine) ou en un mélange d'au moins deux de ces produits.
- [0083] Le film 1 selon l'invention comprend une deuxième couche, déposée sur la couche de support 2, à savoir une première couche d'électrode 3 flexible en matériau conducteur.
- [0084] Cette première couche d'électrode 3 est préférentiellement fournie sous la forme d'un nanofilet 11 (ou *nanomesh* en anglais), d'un treillis métallique (ou *electrode mesh* en anglais) ou d'une couche plane homogène.
- [0085] Par nanofilet, on entend une nanostructure en forme de filet, formée de nanofils en contact mutuel et formant un maillage, que ces fils soient par exemple entrecroisés, superposés, soudés ou d'une seule pièce. Un nanofil est une nanostructure en forme de fil, dont le diamètre est à l'échelle nanométrique, par exemple inférieure à 100 nm, et dont la longueur est significativement supérieure.
- [0086] Par treillis métallique, on entend une structure en forme de filet, formée de fils entrecroisés, superposés, soudés ou d'une seule pièce, ces fils présentant un diamètre de l'ordre du micron.
- [0087] Un exemple de nanofilet 11 est représenté sur [Fig.5], cette figure pouvant tout aussi

bien illustrer un treillis métallique.

- [0088] Lorsqu'un nanofilet 11 ou un treillis métallique est plié, des zones de rupture 12 peuvent apparaître dans le maillage d'une telle structure. Comme cela est représenté sur [Fig.6], de telles zones de rupture 12 n'empêchent pas la circulation du courant dans l'ensemble du maillage car le courant peut passer dans des fils intacts situés à proximité, ce qui permet au film 1 de rester fonctionnel et de conserver sa luminosité optimale même après un pliage très conséquent du nanofilet 11 ou treillis métallique.
- [0089] Comme cela est illustré sur [Fig.7] à [Fig.10], les motifs unitaires du maillage d'un tel nanofilet 11 ou treillis métallique peuvent par exemple être des carrés, des rectangles, des triangles, des losanges, des hexagones ou toutes autres formes et combinaisons de celles-ci.
- [0090] Par couche plane homogène, on entend une couche de matière sensiblement plate, sans inégalités significatives de niveau, dont la composition et la structure sont sensiblement les mêmes en tout point, et qui s'étend selon une surface apte à former une électrode de la superficie souhaitée, par exemple sensiblement égale à la surface de la couche de support 2 où l'on souhaite former un film luminescent.
- [0091] La première couche d'électrode 3 présente par exemple une épaisseur comprise entre 1 et 500 μm , préférentiellement comprise entre 10 et 50 μm , et plus préférentiellement sensiblement égale à 25 μm . Elle est par exemple déposée sur la couche de support 2 par couchage à la barre (ou *bar coating* en anglais), par polymérisation en phase vapeur (ou VPP pour l'anglais *Vapor Phase Polymerization*), par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour l'anglais *Chemical Vapor Deposition*), par pulvérisation cathodique (ou *sputtering* en anglais) ou par dépôts secs (ou *dry deposition* en anglais).
- [0092] La première couche d'électrode 3, lorsqu'elle est fournie sous la forme d'un nanofilet 11 ou d'un treillis métallique, comprend préférentiellement des nanofils d'argent (ou AgNWs pour l'anglais *Ag nanowires*) et/ou des nanofils de cuivre (ou CuNWs pour l'anglais *Cu nanowires*).
- [0093] On notera que les nanofils à large bande interdite (en anglais *wide band-gap*) composés de nitrure de gallium (GaN) ou d'oxyde de zinc (ZnO) sont des matériaux qui peuvent également être utilisés pour les nanofils.
- [0094] Lorsqu'elle est fournie sous la forme d'une couche plane, la première couche d'électrode 3 comprend préférentiellement des nanotubes de carbone, du graphène, un matériau à base d'oxyde métallique, un matériau à base de PEDOT [poly(3,4-éthylènedioxythiophène)], un matériau à base de PEDOT:PSS [poly(3,4-éthylènedioxythiophène) mélangé avec du poly(styrène sulfonate) de sodium] ou un matériau à base de PEDOT:TOS [poly(3,4-éthylènedioxythiophène) mélangé avec du tosylate]. Une telle couche plane est la plus homogène possible et habituellement non structurée.

[0095] Les matériaux à base d'oxyde métallique pour la première couche d'électrode 3 comprennent préférentiellement l'ITO (oxyde d'indium-étain), le ZnO (oxyde de zinc), le ZnO:Al (oxyde de zinc dopé à l'aluminium), le TiO₂ (dioxyde de titane) et le SnO₂:F (dioxyde d'étain dopé au fluor, ou FTO pour l'anglais *Fluorine-doped Tin Oxide*).

[0096] Comme indiqué dans [Table 1], ces différentes compositions d'électrodes sont transparentes, et sont bien entendu d'excellents conducteurs de l'électricité.

[Tableaux1]

Composition	Transmittance moyenne dans le spectre visible
AgNWs	88 %
nanotubes de carbone	92 %
graphène	92 %
ITO	89 %
ZnO	80 %
ZnO:Al	90 %
TiO ₂	91 %
FTO	93 %
PEDOT	80 %
PEDOT:PSS	80 %
PEDOT:TOS	80 %

[0097] [Table 2] ci-après indique la méthode de dépôt préférée pour divers exemples de compositions de la première couche d'électrode 3.

[Tableaux2]

Composition	Méthode de dépôt préférée
AgNWs	Enduction par couchage à la barre
PEDOT	VPP
PEDOT:PSS	VPP
PEDOT:TOS	VPP
Nanotubes de carbone	Dépôts secs
Graphène	CVD
Oxyde métallique	Pulvérisation cathodique
Nanofils de GaN	Synthèse hydrothermale
Nanofils de ZnO	Synthèse hydrothermale

- [0098] Comme la couche de support 2, la première couche d'électrode 3 peut être transparente ou opaque.
- [0099] Le film 1 selon l'invention comprend une troisième couche, déposée sur la première couche d'électrode 3, à savoir une première couche électriquement isolante 4 flexible en matériau diélectrique.
- [0100] Une couche électriquement isolante 4 a habituellement pour rôle d'ajouter une couche d'isolant à faible constante diélectrique entre la première couche d'électrode 3 et la couche électroluminescente 5 pour réaliser une chute de tension dans la tension d'alimentation élevée (généralement de 150 à 200 V) requise pour faire fonctionner le film 1. La couche électriquement isolante 4 est prévue pour supprimer la rupture par avalanche dans la couche de luminophore 6. Cependant, elle entraîne également une diminution de la tension appliquée dans la couche de luminophore 6, ce qui réduit la luminosité du film 1. Aussi, on préfère une couche électriquement isolante 4 avec une constante électrique élevée associée à un film 1 dont la tension d'alimentation est une basse tension.
- [0101] La couche électriquement isolante 4 présente par exemple une épaisseur comprise entre 1 et 50 μm . Elle présente préférentiellement une épaisseur comprise entre 5 et 30 μm , plus préférentiellement comprise entre 8 et 15 μm , par exemple sensiblement égale à 10 μm .
- [0102] Le matériau diélectrique de la couche électriquement isolante 4 comprend préférentiellement une matrice en résine époxy chargée en particules de titanate de métal alcalino-terreux, lequel métal alcalino-terreux étant choisi parmi le titanate de calcium (CaTiO_3), le titanate de baryum (BaTiO_3), le titanate de strontium (SrTiO_3), les pérovskites mixtes de type titanate de baryum et strontium ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$, avec $0 \leq x \leq$

- 1) et un mélange de ces produits. Préférentiellement x est tel que $0 \leq x < 1$.
- [0103] Le titanate de baryum est préféré en ce qu'il présente une constante électrique élevée.
- [0104] La résine utilisée doit avoir une bonne compatibilité avec les particules de titanate de métal alcalino-terreux sélectionnées et les luminophores. En tant que liant entre les particules, la résine doit également avoir une bonne conductivité. La résine doit aussi avoir de bonnes propriétés de libération des solvants pendant le durcissement à température élevée afin d'assurer un séchage complet à des températures relativement basses. Enfin, la résine doit avoir une bonne adhérence vis-à-vis de la couche de support 2 utilisée.
- [0105] La résine utilisée est préférentiellement une résine phénoxy commercialisée par la société Inchem sous le nom PKHH, qui présente une bonne solubilité dans le solvant utilisé, à savoir l'ester dibasique (DBE).
- [0106] La couche électriquement isolante 4 est préférentiellement déposée par un procédé d'enduction par couchage à la barre.
- [0107] Comme la couche de support 2 et la première couche d'électrode 3, la couche électriquement isolante 4 peut être transparente ou opaque.
- [0108] Le film 1 selon l'invention comprend une quatrième couche, déposée sur la couche électriquement isolante 4, à savoir une couche électroluminescente 5 flexible.
- [0109] Cette couche électroluminescente 5 comprend à la fois une matière luminophore apte à générer de la lumière, et une matière d'adaptation de l'indice de réfraction apte à diriger la lumière émise par la matière luminophore vers les couches supérieures suivantes, à savoir la seconde couche d'électrode 8 et la couche de protection 9.
- [0110] Par matière luminophore on entend ici une matière comportant des pigments électroluminescents émettant une lumière blanche ou colorée après avoir reçus de l'énergie fournie par un champ électrique.
- [0111] Ainsi, la couche électroluminescente 5 comprend une couche de luminophore 6 présentant un indice de réfraction n_{lum} et au moins un élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 présentant un indice de réfraction n_{ng} de sorte que $n_{lum} > n_{ng} > n_{elec}$ où n_{elec} est l'indice de réfraction de la seconde couche d'électrode 8. La lumière se déplaçant préférentiellement dans la matière voisine présentant un indice de réfraction inférieur le plus proche, la lumière émise par la couche de luminophore 6 traverse prioritairement la matière de l'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7, puis traverse la seconde couche d'électrode 8 pour être émise vers le haut du film 1. Ainsi, puisque l'indice de réfraction de l'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 est intermédiaire entre celui des couches adjacentes pour lesquelles il sert d'interface, sa présence réduit les effets de réfraction et/ou de réflexion de la lumière provenant de la couche de luminophore 6 en direction de la seconde couche d'électrode 8.
- [0112] Des essais en laboratoire ont prouvé que l'ajout de l'élément d'adaptation de l'indice

de réfraction 7 dans un film électroluminescent classique multiplie la luminance de ce dernier par une valeur comprise entre 1,8 et 2. Ainsi, pour un film 1 selon l'invention, pour lequel la luminance est optimisée, on obtient une luminance supérieure à 1600 cd/m², pouvant même être supérieure à 2000 cd/m², des valeurs qui n'ont jamais été atteintes à ce jour pour un film électroluminescent.

- [0113] Selon une première variante de l'invention représentée sur [Fig.1] et [Fig.3], la couche électroluminescente 5 comprend deux couches successives, à savoir une couche de luminophore 6 située sur la couche électriquement isolante 4, et une couche d'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 située sur la couche de luminophore 6.
- [0114] Selon une seconde variante de l'invention représentée sur [Fig.2] et [Fig.4], la couche électroluminescente 5 comprend une couche hétérogène comprenant des éléments d'adaptation 7 de l'indice de réfraction situés sur la couche électriquement isolante 4 et noyés dans une couche de luminophore 6. Selon, cette seconde variante de l'invention, une couche d'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 peut également être située sur ladite couche hétérogène.
- [0115] La couche de luminophore 6 présente un indice de réfraction n_{lum} dont la valeur est par exemple environ égale à 4. Dans le cadre de l'invention, chaque indice de réfraction est mesuré par la méthode A de la norme NF EN ISO 489 de mars 2022.
- [0116] La couche de luminophore 6 comprend du sulfure de zinc dopé avec au moins un métal incluant le cuivre.
- [0117] Par composition métallique dopée à un matériau, on entend ici une composition métallique intégrant de petites quantités (généralement de l'ordre du ppm) d'un matériau qui est introduit dans sa matrice afin de modifier ses propriétés.
- [0118] Par exemple, la couche de luminophore 6 comprend du sulfure de zinc, un mélange de sulfure de zinc et de sulfure de cadmium, ou un mélange de sulfure de zinc, de sulfure de cadmium, de séléniure de zinc et de séléniure de cadmium. Préférentiellement, soit ces compositions métalliques sont dopées au cuivre uniquement, soit elles sont dopées au cuivre et avec au moins un composé choisi dans le groupe constitué par le grenat d'yttrium et d'aluminium, le manganèse, l'aluminium, l'euporium et les colorants inorganiques.
- [0119] Différents exemples de compositions pour les pigments électroluminescents, avec la couleur qu'ils émettent, sont donnés dans [Table 3] ci-après. Dans ce tableau, le grenat d'yttrium et d'aluminium (ou YAG pour l'anglais *Yttrium Aluminium Garnet*), est un solide cristallin de formule $Y_3Al_2(AlO_4)_3$.

[Tableaux3]

Couleur	Composition
Blanc teinté de bleu	ZnS:Cu,YAG
Blanc teinté de jaune	ZnS:Cu,Mn
Blanc teinté d'orange	ZnS:Cu,colorant
Bleu foncé	ZnS:Cu,Al
Bleu clair	ZnS:Cu,colorant
Bleu-vert	ZnS:Cu
Vert	ZnS:Cu
Jaune-vert	(Zn,Cd)S:Cu,Eu
Jaune	(Zn,Cd)S:Cu,Eu
Blanc teinté d'orange	ZnS:Cu,Mn
Orange-rouge	ZnS:Cu,Mn
Rouge	(Zn,Cd)(S,Se):Cu
Orange	ZnS:Mn,Cu

- [0120] La couche de luminophore 6 présente par exemple une épaisseur comprise entre 1 et 50 μm , préférentiellement comprise entre 25 et 35 μm , et plus préférentiellement égale à 29 μm .
- [0121] Le dépôt de la couche de luminophore 6 est préférentiellement effectué par sérigraphie, par dépôt de couches minces atomiques (ou ALD, pour l'anglais *Atomic Layer Deposition*) ou par un procédé sol-gel.
- [0122] Le dépôt par sérigraphie ou par ALD est préféré dans le cas de la première variante de l'invention, où la couche électroluminescente 5 comprend deux couches successives, tandis que le dépôt par procédé sol-gel est préféré dans le cas de la seconde variante de l'invention, où la couche électroluminescente 5 comprend des éléments d'adaptation 7 de l'indice de réfraction noyés dans une couche de luminophore 6.
- [0123] Le dépôt par sérigraphie permet généralement de fournir une couche de luminophore 6 présentant par exemple une épaisseur comprise entre 25 et 30 μm car les particules de la couche de luminophore 6 présentent habituellement un diamètre inférieur ou égal à 29 μm .
- [0124] Dans le cas où le dépôt de la couche de luminophore 6 est effectué par sérigraphie, les pigments électroluminescents sont préférentiellement liés dans une matrice de résine époxy.
- [0125] La technique ALD consiste à exposer successivement une surface à différents pré-

curseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces. Elle permet notamment de déposer une couche de luminophore 6 avec une épaisseur inférieure à 1 μm , ce qui améliore considérablement l'intensité lumineuse du film. En effet, si la distance séparant les électrodes est faible, le champ électrique généré peut être confiné dans un espace plus petit et la lumière émise par électroluminescence est donc plus forte.

- [0126] Dans le cas où le dépôt de la couche de luminophore 6 est effectué par ALD, la couche de luminophore 6 ne comprend pas de matrice et est uniquement composée de pigments électroluminescents.
- [0127] Le procédé sol-gel est par exemple associé à une technique d'enrobage par trempage (ou revêtement par immersion ou *dip-coating* en anglais), qui est un procédé qui consiste à immerger le substrat dans une composition d'enrobage adaptée, puis à le retirer et le sécher partiellement par égouttement. Une fois que l'excès d'enrobage s'est écoulé, le substrat est ensuite séché complètement, par exemple par cuisson, bien que de nombreuses autres techniques existent. Ce procédé est avantageux en ce qu'il garantit un état de surface particulièrement lisse avec une rugosité réduite.
- [0128] On notera que la technique de dépôt pour la couche de luminophore 6 varie en fonction de la nature des éléments d'adaptation 7 de l'indice de réfraction et de leur forme (par exemple en couche ou en îlots/lignes, voir ci-après). En effet, si l'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 comprend des nano-antennes sous la forme de nanoparticules colloïdales, la couche de luminophore 6 est préférentiellement déposée sans immersion et est uniquement composée de pigments électroluminescent, tandis que si l'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 comprend des nano-antennes sous la forme de nanofils ou similaires, la couche de luminophore 6 est préférentiellement déposée par un procédé sol-gel par exemple associé à une technique d'enrobage par trempage. Dans ce dernier cas, le procédé de revêtement par immersion est utilisé pour déposer des pigments luminophores autour des nanofils afin de garantir un état de surface particulièrement lisse avec une rugosité réduite.
- [0129] L'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 est transparent et, lorsqu'il est sous la forme d'une couche, celle-ci est flexible.
- [0130] L'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 a pour rôle de diriger la lumière émise vers la couche de luminophore 6 vers la seconde couche d'électrode 8 située au-dessus de celle-ci, de sorte qu'une plus grande partie de la lumière émise par la couche de luminophore 6 traverse la seconde couche d'électrode 8, pour une plus grande luminosité du film 1.
- [0131] Ainsi, l'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 présente un indice de réfraction n_{ng} dont la valeur est choisie de sorte d'être comprise entre celle des deux couches adjacentes, à savoir la couche de luminophore 6 et la seconde couche d'électrode 8, de sorte de former une couche intermédiaire réduisant les effets de ré-

fraction et/ou de réflexion de la lumière. L'indice de réfraction n_{ng} de l'élément d'adaptation de l'indice de réfraction est par exemple compris entre 2 et 3,5.

- [0132] L'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 comprend préférentiellement des nano-antennes 10, également connues sous le nom de nano-capteurs de la lumière, ou *nano-antennas* en anglais.
- [0133] Ces nano-antennes 10 comprennent préférentiellement des nano-objets, préférentiellement métalliques, qui favorisent le déplacement de la lumière depuis la couche de luminophore 6 vers la seconde couche d'électrode 8, à une échelle inférieure à la longueur d'onde, afin que l'élément d'adaptation de l'indice de réfraction 7 soit en outre très fin et transparent.
- [0134] Selon une variante de l'invention, les nano-objets peuvent être des nanoparticules colloïdales, préférentiellement des nano-cubes. Ils peuvent également être des éléments tridimensionnels à section ronde, ovale, triangulaire, carrée, rectangulaire, en losange, polygonale, etc. ou d'autres éléments tridimensionnels polygonaux, tels que des tétraèdres, octaèdres, dodécaèdres, icosaèdres, etc.
- [0135] Une nanoparticule est un nano-objet dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ.
- [0136] Les nanoparticules colloïdales sont préférentiellement à base d'argent, d'or, de platine ou de leur mélange.
- [0137] Il s'agit par exemple de nano-cubes d'argent, commercialisés sous la marque Nano-composix NanoXact, sous la forme d'une solution à $2,6 \times 10^{11}$ nano-cubes/mL, avec une taille des nanocubes sensiblement égale à 75 ± 7 nm.
- [0138] Dans le cas de la seconde variante de l'invention, où la couche électroluminescente 5 comprend des éléments d'adaptation 7 de l'indice de réfraction noyés dans une couche de luminophore 6, les nanoparticules sont préférentiellement déposées sur la couche électriquement isolante 4 par un procédé de dépôt à la goutte, par exemple de façon aléatoire, mais de sorte que les nanoparticules soient bien dispersées, sans agrégats et avec une densité la plus homogène possible sur la couche de luminophore 6.
- [0139] Dans le cas de la première variante de l'invention, où la couche électroluminescente 5 comprend deux couches successives, les nanoparticules colloïdales sont préférentiellement noyées dans une matrice, par exemple en polyvinylpyrrolidone (PVP), ou recouvertes d'une couche de PVP. Cette matrice ou cette couche de PVP présente par exemple une épaisseur d'environ 1 à 10 nm, préférentiellement d'environ 3 nm.
- [0140] Selon une autre variante de l'invention, les nano-objets peuvent être des nanofibres, des nanotubes, des nanofilaments, des nanofils, des nanotiges, des nanobâtonnets ou un mélange de ces nano-objets.
- [0141] Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments, nanotiges et nanobâtonnets sont des nano-

objets dont deux dimensions externes similaires sont à l'échelle nanométrique, inférieures à 100 nm environ, et dont la troisième dimension est significativement supérieure.

- [0142] Ces nano-objets sont préférentiellement à base d'oxyde de zinc. On les fait par exemple croître par synthèse hydrothermale à partir d'une couche de semences de ZnO directement déposée sur la couche de luminophore 6 (première variante de l'invention) ou sur la couche électriquement isolante 4 (seconde variante de l'invention).
- [0143] Ces nano-objets sont préférentiellement disposés sous la forme d'un réseau très dense de nanofils (NWs), nanofibres, nanotubes, nanofilaments, nanotiges et/ou nanobâtonnets alignés verticalement. Ils présentent préférentiellement un diamètre compris entre 30 et 50 nm et une longueur comprise entre 400 et 500 nm.
- [0144] Dans le cas de la seconde variante de l'invention, où la couche électroluminescente 5 comprend des éléments d'adaptation 7 de l'indice de réfraction noyés dans une couche de luminophore 6, les nanoparticules et nano-objets peuvent par exemple être déposées sous la forme d'îlots, c'est à dire sous la forme de petits groupes de nanoparticules et nano-objets isolés les uns des autres, ou sous la forme de lignes, notamment parallèles et/ou qui se croisent pour former un réseau.
- [0145] Les éléments d'adaptation 7 de l'indice de réfraction, qu'ils soient noyés dans la couche de luminophore 6 ou sous la forme d'une couche distincte, peuvent présenter une hauteur (ou épaisseur dans le cas d'une couche) très faible, notamment inférieure à 1 μm .
- [0146] Comme la couche de support 2, la première couche d'électrode 3 et la première couche électriquement isolante 4, la couche électroluminescente 5 peut être transparente, translucide ou opaque, notamment selon son épaisseur et sa composition.
- [0147] Le film 1 selon l'invention comprend une cinquième couche, déposée sur la couche électroluminescente 5, à savoir une seconde couche d'électrode 8 flexible et transparente en matériau conducteur.
- [0148] Cette seconde couche d'électrode 8 peut présenter les mêmes caractéristiques que la première couche d'électrode 3.
- [0149] Elle présente un indice de réfraction n_{elec} dont la valeur est par exemple environ égale à 1,5.
- [0150] Au sein d'un même film 1 selon l'invention, la première couche d'électrode 3 et la seconde couche d'électrode 8 peuvent être identiques, par exemple par leur nature, leur composition, leur épaisseur et/ou leur procédé de dépôt, mais elles peuvent également être différentes. Il est cependant plus pratique et moins coûteux pour la fabrication du film 1 que la première couche et la seconde couche d'électrode 3, 8 soient identiques.
- [0151] La première couche et la seconde couche d'électrode 3, 8 sont prévues pour être reliées à une source de courant alternatif afin de former un champ électrostatique entre

elles, apte à exciter la couche de luminophore 6 prévue entre ces deux couches 3, 8.

[0152] Enfin, le film 1 selon l'invention comprend une sixième couche, préférentiellement supérieure, déposée sur la seconde couche d'électrode 8, à savoir une couche de protection 9 flexible et transparente.

[0153] Cette couche de protection 9 présente par exemple une épaisseur comprise entre 0,5 et 2,0 mm, préférentiellement comprise entre 0,8 et 1,5 mm et plus préférentiellement égale à 1,1 mm.

[0154] Elle est préférentiellement déposée par impression.

[0155] La couche de protection 9 est préférentiellement en PET (polytéréphtalate d'éthylène), en Plasil (siloxane à base de monoxyde de silicium polymérisé), en PMMA (polyméthacrylate de méthyle), en PCL (polycaprolactone), en PC (polycarbonate), en COP (polymère de cyclooléfine) ou en un mélange d'au moins deux de ces produits.

[0156] La couche de protection 9 comprend préférentiellement une matière transparente anti-UV, un additif anti-UV ou un revêtement transparent anti-UV afin de protéger le film 1 des effets nuisibles des rayonnements ultraviolets.

[0157] En effet, la protection UV peut être noyée dans la masse de la matière constituant la couche de protection 9, ou être sous la forme d'un revêtement déposé sur la couche inférieure et/ou supérieure de ladite couche de protection 9.

[0158] De même, la matière constitutive de la couche de protection 9 peut avoir naturellement un effet anti-UV, ou être modifiée de sorte de présenter un tel effet sans que cela n'affecte négativement sa flexibilité et sa transparence de manière significative.

[0159] Ainsi, la couche de protection 9 comporte par exemple une couche en matière transparente anti-UV choisie parmi une résine acrylique, un mélange de polyéthylène haute densité et d'oxyde de zinc, le polycarbonate, le polyamide-imide et le poly(fluorure de vinylidène).

[0160] Les matériaux suivants sont connus pour avoir une action anti-UV : Plasil anti-UV, PC, PCL, PMMA, PET et COP.

[0161] Six exemples de films 1 selon l'invention sont donnés dans [Table 4], tandis que [Table 5] indique les caractéristiques d'épaisseur globale, de flexibilité, de résistance au pliage et de luminance pour ces différents exemples.

[Tableaux4]

Film n°6	PET, épaisseur 1,1 mm	Nanofilet d'ITO, épaisseur > 2 μ m	BaTiO ₃ , épaisseur ALD >1 μ m	ZnS:Cu bleu-vert et (Zn,Cd)(S,Se):Cu rouge épaisseur ALD >1 μ m	Nanocubes d'Ag NanoXact 75 entourés d'une couche de PVP de 3 nm	Nanofilet d'ITO, épaisseur > 2 μ m	Plasil, épaisseur 0,5 mm
Film n°5	PET, épaisseur 1,1 mm	PET, épaisseur 1,1 mm	BaTiO ₃ , épaisseur ALD >1 μ m	ZnS:Cu bleu-vert épaisseur ALD >1 μ m	Réseau de nanofils de ZnO très denses et alignés verticalement	Nanofilet d'ITO, épaisseur > 2 μ m	Plasil, épaisseur 0,5 mm
Film n°4	PET, épaisseur 0,5 mm	Nanofils d'argent, épaisseur 25 μ m	BaTiO ₃ + résine époxy, épaisseur 10 μ m	ZnS:Cu bleu-vert et (Zn,Cd)(S,Se):Cu rouge épaisseur ~25 μ m	Nanocubes d'Ag NanoXact 75 entourés d'une couche de PVP de 3 nm	Nanofils d'argent, épaisseur 25 μ m	Plasil, épaisseur 1,1 mm
Film n°3	PET, épaisseur 0,5 mm	Nanofils d'argent, épaisseur 25 μ m	BaTiO ₃ + résine époxy, épaisseur 10 μ m	ZnS:Cu bleu-vert épaisseur ~25 μ m	Nanocubes d'Ag NanoXact 75 entourés d'une couche de PVP de 3 nm	Nanofils d'argent, épaisseur 25 μ m	Plasil, épaisseur 1,1 mm
Film n°2	PET, épaisseur 1,1 mm	Nanofilet d'ITO, épaisseur > 2 μ m	BaTiO ₃ + résine époxy, épaisseur 10 μ m	ZnS:Cu bleu-vert et (Zn,Cd)(S,Se):Cu Rouge épaisseur ~25 μ m	Réseau de nanofils de ZnO très denses et alignés verticalement	Nanofils d'argent, épaisseur 25 μ m	Plasil, épaisseur 0,5 mm
Film	PET,	Nanofilet	BaTiO ₃	ZnS:Cu bleu-	Réseau de	Nanofi	Plasil,

n°1	épaisseur 1,1 mm	d'ITO, épaisseur > 2 μm	+ résine époxy, épaisseur 10 μm	vert épaisseur ~25 μm	nanofils de ZnO très denses et alignés verticalement	Is d'argent, épaisseur 25 μm	épaisseur 0,5 mm
	Couche support	Première couche d'électrode	Couche électrique isolante	Luminophore	Elément d'adaptation de l'indice de réfraction	Seconde couche d'électrode	Couche de protection

[0162] D'après [Table 4], on remarque que la couche support 2 et la couche de protection 9 déterminent pratiquement à elles seules l'épaisseur globale du film 1. Si on ne prend en compte que la couche électriquement isolante 4 et la couche électroluminescente 5, que l'on peut désigner en tant que couches fonctionnelles, on totalise une épaisseur d'environ 35 μm , ce qui est extrêmement mince.

[Tableaux5]

	Film n°1	Film n°2	Film n°3	Film n°4	Film n°5	Film n°6
Epaisseur globale	~1.7 mm	~1.7 mm	~1.7 mm	~1.7 mm	~1.6 mm	~1.6 mm
Flexibilité	6,5 % minimum pour une surface de 150 cm ²	6,5 % minimum pour une surface de 150 cm ²	6,5 % minimum pour une surface de 150 cm ²	6,5 % minimum pour une surface de 150 cm ²	6,5 % minimum pour une surface de 150 cm ²	6,5 % minimum pour une surface de 150 cm ²
Résistance au pliage	luminance > 88% après 1000 cycles de pliage	luminance > 88% après 1000 cycles de pliage	luminance > 88% après 1000 cycles de pliage	luminance > 88% après 1000 cycles de pliage	luminance > 88% après 1000 cycles de pliage	luminance > 88% après 1000 cycles de pliage
Luminance	> 1000 cd/ m ² avec une ali- mentation électrique de ~195 V à 2 kHz	> 1000 cd/ m ² avec une ali- mentation électrique de ~195 V à 2 kHz	> 1000 cd/ m ² avec une ali- mentation électrique de ~195 V à 2 kHz	> 1000 cd/ m ² avec une ali- mentation électrique de ~195 V à 2 kHz	> 1000 cd/ m ² avec une ali- mentation électrique de <195 V à 2 kHz	> 1000 cd/ m ² avec une ali- mentation électrique de <195 V à 2 kHz

[0163] La résistance au pliage des films a été mesurée en utilisant la méthode exposée dans l'article intitulé « *Highly flexible transparent electrodes based on mesh-patterned rigid indium tin oxide* » de la revue *Nature* et publié en ligne le 12 février 2018.

[0164] La luminance des films a été mesurée à l'aide d'un luminancemètre optique calibré à large bande (TES-137, TES Electric Electronic Co.).

[0165] D'après [Table 5], il apparaît clairement que le film 1 électroluminescent selon l'invention présente des propriétés mécaniques très satisfaisantes et une luminance très largement supérieure à celles des films électroluminescents antérieurs.

[0166] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un film 1 tel que décrit précédemment et comprenant les étapes successives suivantes :

1. fourniture d'une couche de support 2 flexible ;
2. dépôt d'une première couche d'électrode 3 flexible en matériau conducteur sur la couche de support 2 flexible ;
3. dépôt d'une couche électriquement isolante 4 flexible en matériau diélectrique sur la première couche d'électrode 3 ;

4. dépôt d'une couche électroluminescente 5 flexible, comprenant une couche de luminophore 6 présentant un indice de réfraction n_{lum} et au moins un élément d'adaptation 7 de l'indice de réfraction présentant un indice de réfraction n_{ng} ;
5. dépôt d'une seconde couche d'électrode 8 flexible et transparente en matériau conducteur sur la couche électroluminescente 5, ladite seconde couche d'électrode 8 présentant un indice de réfraction n_{elec} ;
6. dépôt d'une couche de protection 9 flexible et transparente sur la seconde couche d'électrode 8 ;
7. où $n_{lum} > n_{ng} > n_{elec}$.

Revendications

- [Revendication 1] Film (1) électroluminescent flexible, caractérisé en ce qu'il comprend successivement :
- une couche de support (2) flexible ;
 - une première couche d'électrode (3) flexible en matériau conducteur ;
 - une couche électriquement isolante (4) flexible en matériau diélectrique ;
 - une couche électroluminescente (5) flexible, comprenant une couche de luminophore (6) présentant un indice de réfraction n_{lum} et au moins un élément d'adaptation (7) de l'indice de réfraction présentant un indice de réfraction n_{ng} ;
 - une seconde couche d'électrode (8) flexible et transparente en matériau conducteur présentant un indice de réfraction n_{elec} ;
 - une couche de protection (9) flexible et transparente ;
 - dans lequel $n_{lum} > n_{ng} > n_{elec}$.
- [Revendication 2] Film (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de luminophore (6) comprend du sulfure de zinc dopé avec au moins un métal incluant le cuivre.
- [Revendication 3] Film (1) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche électroluminescente (5) comprend une couche d'élément d'adaptation (7) de l'indice de réfraction située au-dessus de la couche de luminophore (6).
- [Revendication 4] Film (1) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche électroluminescente (5) comprend des éléments d'adaptation (7) de l'indice de réfraction noyés dans la couche de luminophore (6).
- [Revendication 5] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un élément d'adaptation (7) de l'indice de réfraction comporte des nano-antennes (10).
- [Revendication 6] Film (1) selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les nano-antennes (10) sont des nanoparticules colloïdales, préférentiellement des nano-cubes.
- [Revendication 7] Film (1) selon la revendication 5, caractérisé en ce que les nano-antennes (10) sont des nanofibres, des nanotubes, des nanofilaments, des nanofils, des nanotiges ou des nanobâtonnets.

- [Revendication 8] Film (1) selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les nano-antennes (10) sont à base d'argent, d'or, de platine, d'oxyde de zinc ou de leur mélange.
- [Revendication 9] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau diélectrique de la couche électriquement isolante (4) comprend une matrice en résine époxy chargée en particules de titanate de métal alcalino-terreux choisi parmi : CaTiO_3 , $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ et leur mélange, avec $0 \leq x \leq 1$.
- [Revendication 10] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une couche parmi la première couche d'électrode (3) et la seconde couche d'électrode (8) est sous la forme d'un nanofilet (11), d'un treillis métallique ou d'une couche plane homogène.
- [Revendication 11] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une couche parmi la première couche d'électrode (3) et la seconde couche d'électrode (8) comprend des nanofils d'argent, de cuivre, de nitrure de gallium ou d'oxyde de zinc, des nanotubes de carbone, du graphène, un matériau à base d'oxyde métallique, un matériau à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène), un matériau à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) mélangé avec du poly(styrène sulfonate) de sodium ou un matériau à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) mélangé avec du tosylate.
- [Revendication 12] Film (1) selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le matériau à base d'oxyde métallique comprend au moins un composé choisi parmi l'oxyde d'indium-étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium, le dioxyde de titane et le dioxyde d'étain dopé au fluor.
- [Revendication 13] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de support (2), la première couche d'électrode (3), la couche électriquement isolante (4) et la couche électroluminescente (5) sont transparentes.
- [Revendication 14] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une couche parmi la couche de support (2) et la couche de protection (9) est en polytéraphthalate d'éthylène, en un siloxane à base de monoxyde de silicium polymérisé, en polyméthacrylate de méthyle, en polycaprolactone, en polycarbonate ou en un mélange d'au moins deux de ces produits.
- [Revendication 15] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisé en ce que la couche de luminophore (6) comprend du sulfure de zinc, un mélange de sulfure de zinc et de sulfure de cadmium, ou un mélange de sulfure de zinc, de sulfure de cadmium, de séléniure de zinc et de séléniure de cadmium, lesquelles compositions métalliques étant dopées au cuivre uniquement ou dopées au cuivre et avec au moins un composé choisi dans le groupe constitué par le grenat d'yttrium et d'aluminium, le manganèse, l'aluminium, l'euporium et les colorants inorganiques

[Revendication 16] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de protection (9) comprend une matière transparente anti-UV, un additif anti-UV ou un revêtement transparent anti-UV.

[Revendication 17] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de protection (9) comporte une couche en matière transparente anti-UV choisie parmi une résine acrylique, un mélange de polyéthylène haute densité et d'oxyde de zinc, le polycarbonate, le polyamide-imide et le poly(fluorure de vinylidène).

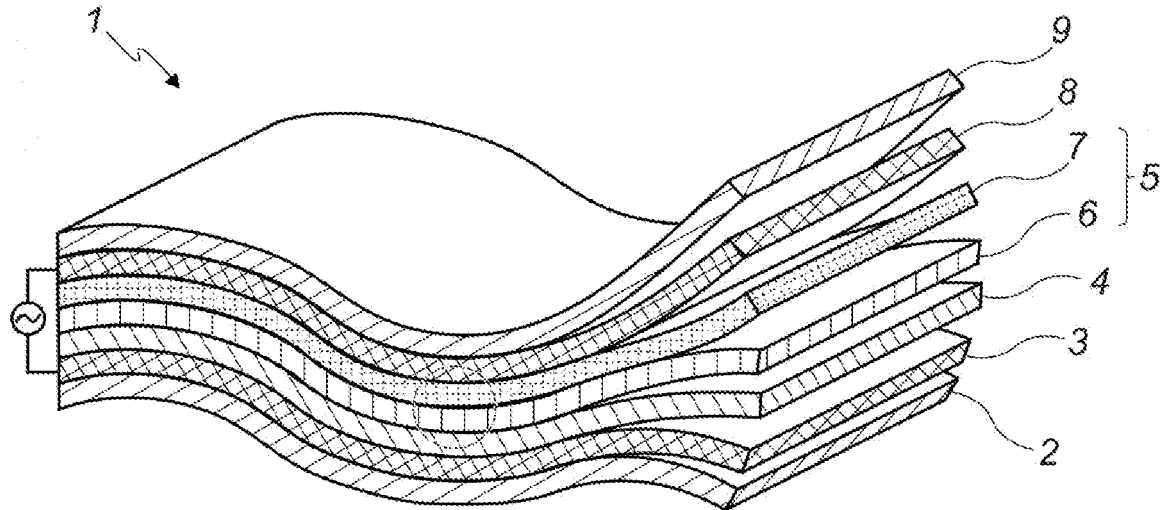
[Revendication 18] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une épaisseur globale comprise entre 1,0 et 5,0 mm, plus préférentiellement comprise entre 1,5 et 3,5 mm et plus préférentiellement comprise entre 2,0 et 2,5 mm.

[Revendication 19] Film (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend successivement :

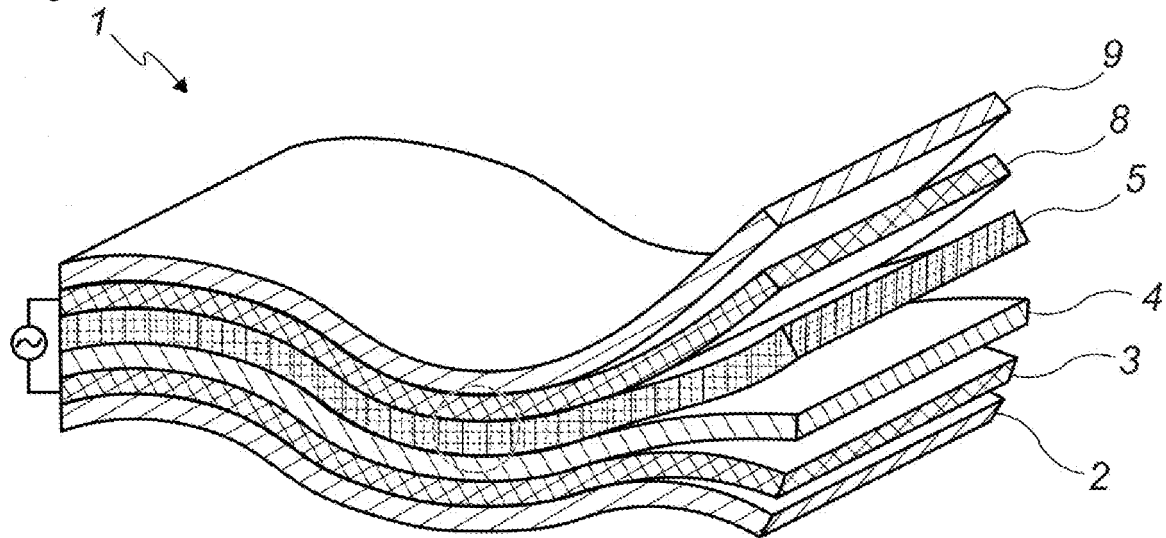
- une couche de support (2) en PET ;
- une première couche d'électrode (3) comprenant un nanofilet (11) d'oxyde d'indium-étain, des nanofils d'argent ou des nanofils de cuivre ;
- une couche électriquement isolante (4) comprenant une matrice en résine époxy chargée en particules de titanate de baryum ;
- une couche électroluminescente (5), comportant une couche de luminophore (6) comprenant du sulfure de zinc dopé avec au moins un métal incluant le cuivre, et comportant au moins un élément d'adaptation de l'indice de réfraction (7) comprenant des nanofils d'oxyde de zinc ou des nanocubes d'argent ;
- une seconde couche d'électrode (8) comprenant un nanofilet d'oxyde d'indium-étain, des nanofils d'argent ou des nanofils

- de cuivre ; et
- une couche de protection (9) comprenant du Plasil.

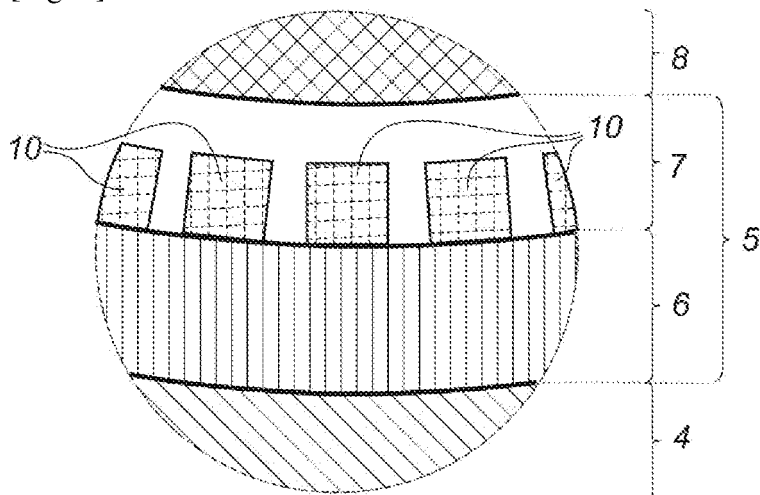
[Fig. 1]



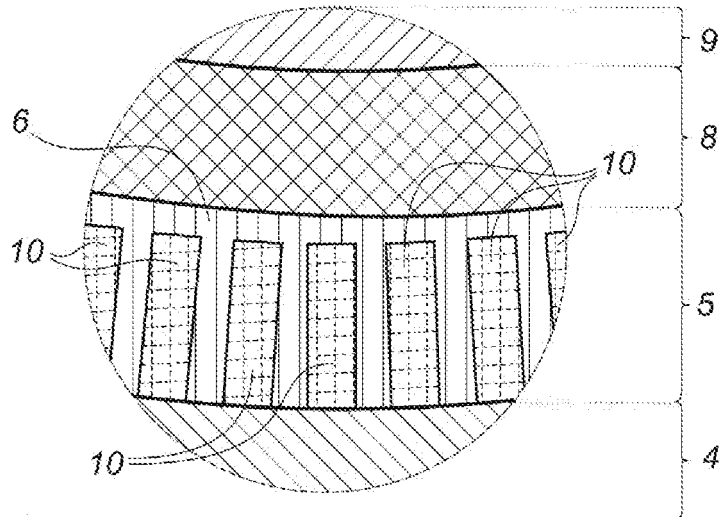
[Fig. 2]



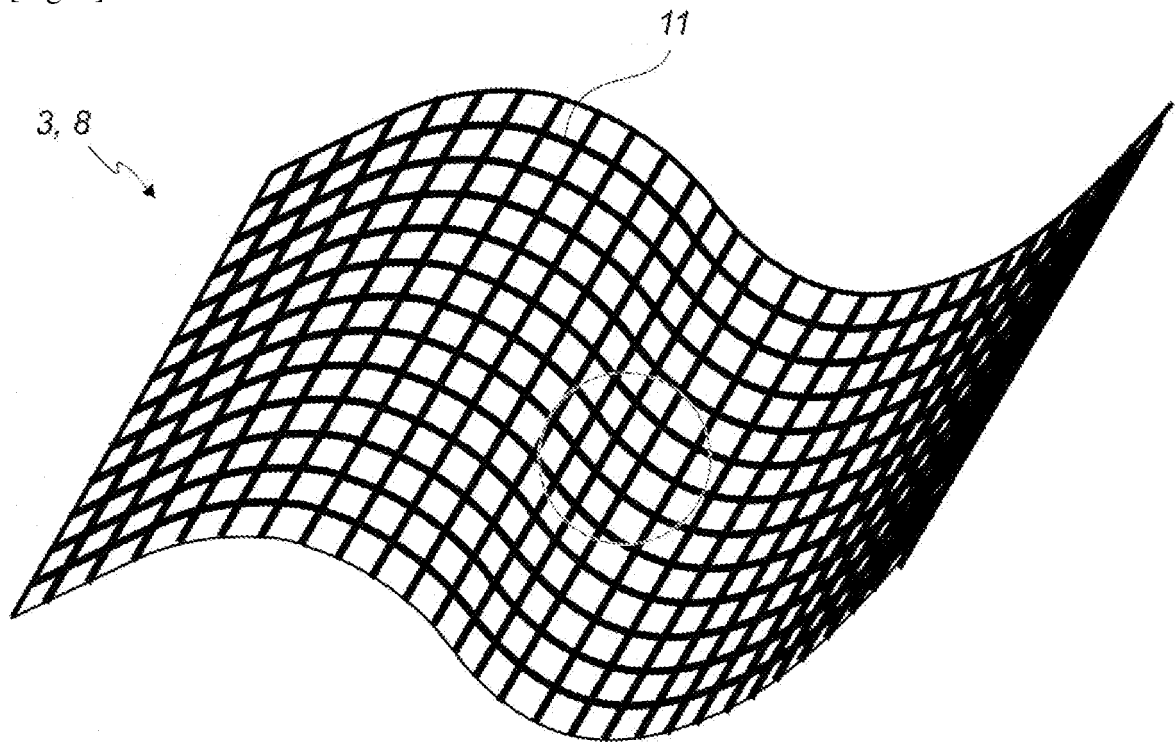
[Fig. 3]



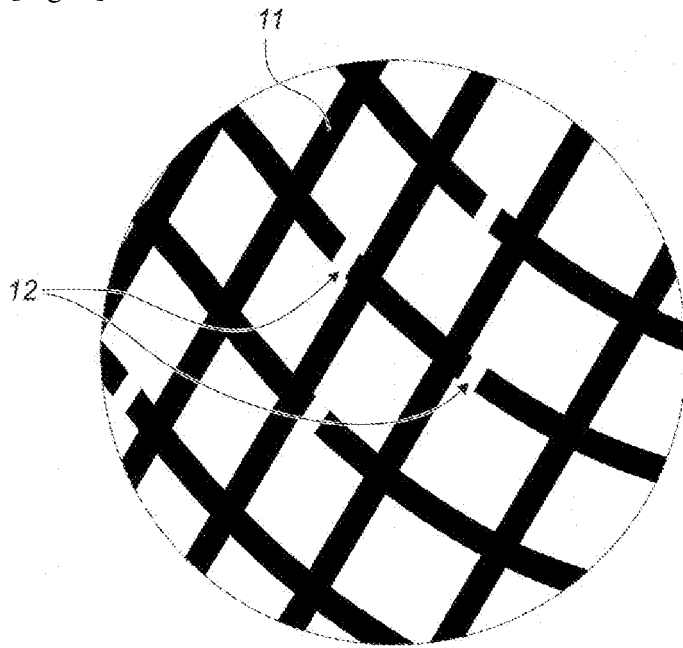
[Fig. 4]



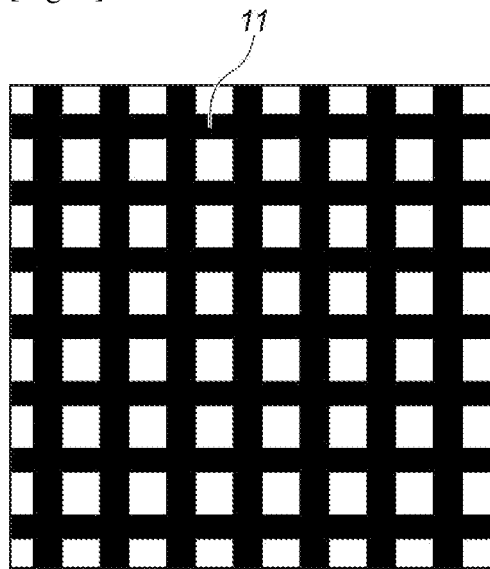
[Fig. 5]



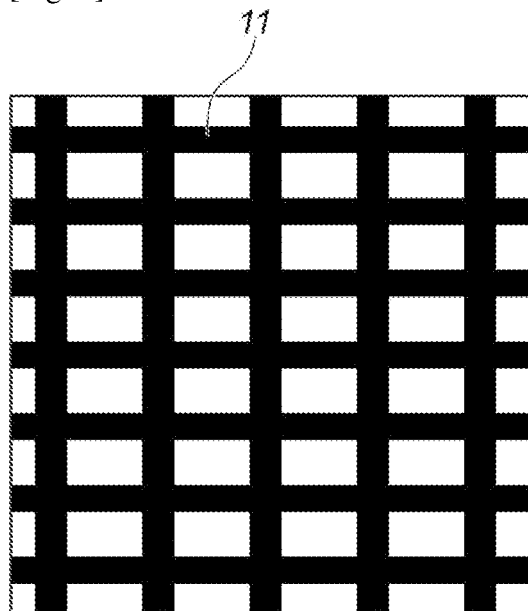
[Fig. 6]



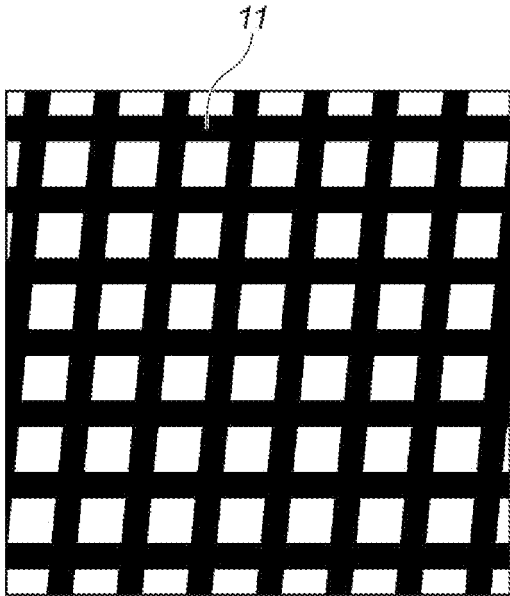
[Fig. 7]



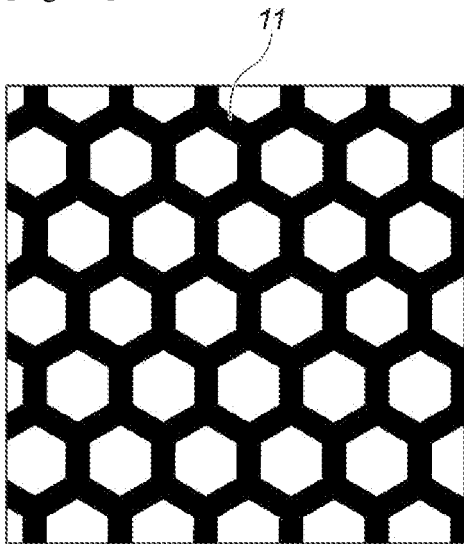
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 918745
FR 2304675

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2010/195337 A1 (HEITE MICHAEL [DE] ET AL) 5 août 2010 (2010-08-05) * figure 1 * * alinéa [0282] - alinéa [0299] * * alinéa [0305] * -----	1-19	H01L 33/28 H01L 33/52
A	US 4 020 389 A (DICKSON ARTHUR D ET AL) 26 avril 1977 (1977-04-26) * figure 1 * * colonne 3, ligne 9 - colonne 4, ligne 63 * -----	1-19	
A	ZHMAKIN A.I.: "Enhancement of light extraction from light emitting diodes", PHYSICS REPORTS, vol. 498, no. 4-5, 17 novembre 2010 (2010-11-17), pages 189-241, XP093104712, AMSTERDAM, NL ISSN: 0370-1573, DOI: 10.1016/j.physrep.2010.11.001 * page 192 - page 224 * -----	1-19	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	WO 2013/011890 A1 (TAZMO CO LTD [JP]; DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO [JP] ET AL.) 24 janvier 2013 (2013-01-24) * figure 1 * -----	1-19	C09K H05B
A	US 2016/204384 A1 (SEKINE KOUJIROU [JP]) 14 juillet 2016 (2016-07-14) * figures 2-5, 8, 9 * * revendication 1 * -----	1-19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 novembre 2023		Poole, Robert	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304675 FA 918745**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **23-11-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2010195337	A1	05-08-2010	EP	2191695 A1		02-06-2010
			TW	200920894 A		16-05-2009
			US	2010195337 A1		05-08-2010
			WO	2009030701 A1		12-03-2009

US 4020389	A	26-04-1977	DE	2715427 A1		13-10-1977
			FR	2347775 A1		04-11-1977
			GB	1578285 A		05-11-1980
			IT	1080003 B		16-05-1985
			JP	S52126188 A		22-10-1977
			US	4020389 A		26-04-1977

WO 2013011890	A1	24-01-2013	JP	WO2013011890 A1		23-02-2015
			TW	201309088 A		16-02-2013
			WO	2013011890 A1		24-01-2013

US 2016204384	A1	14-07-2016	JP	WO2014077093 A1		05-01-2017
			US	2016204384 A1		14-07-2016
			WO	2014077093 A1		22-05-2014
