



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105189384 B

(45)授权公告日 2019.04.30

(21)申请号 201480028340.3

(22)申请日 2014.04.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105189384 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据

13168335.1 2013.05.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/058737 2014.04.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/183992 EN 2014.11.20

(73)专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72)发明人 G.勒康 V.索维内 李荣盛

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 李炳爱

(51)Int.Cl.

C03C 3/066(2006.01)

C03C 8/02(2006.01)

C03C 17/34(2006.01)

(56)对比文件

CN 102246064 A,2011.11.16,

CN 103081158 A,2013.05.01,

审查员 陈思言

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

透明漫射性OLED基材及制造这样的基材的方法

(57)摘要

本发明涉及透明漫射性OLED基材,其包含下列连续的元件或层:-由具有介于1.45和1.65之间的折射率的矿物玻璃制成的透明平坦基材,-包含矿物颗粒的粗糙的低折射率层,所述矿物颗粒通过低折射率搪瓷粘合到所述基材的一侧,在所述搪瓷的表面附近、所述搪瓷的表面处或自所述搪瓷的表面突出的矿物颗粒产生以介于0.15和3 μ m之间的算术平均偏差R_a为特征的表面粗糙度,所述矿物颗粒和搪瓷两者都具有介于1.45和1.65之间的折射率;-由具有介于1.8和2.1之间的折射率的搪瓷制成的覆盖所述粗糙的低折射率层(b)的高折射率平坦化层。本发明还涉及制备这样的漫射性OLED基材的方法。

1. 透明漫射性OLED基材,其包含下列连续的元素或层:

(a) 由具有介于1.45和1.65之间的折射率的矿物玻璃制成的透明平坦基材,

(b) 包含矿物颗粒的粗糙的低折射率层,所述矿物颗粒通过低折射率搪瓷粘合到所述基材的一侧,在所述搪瓷的表面附近、所述搪瓷的表面处或自所述搪瓷的表面突出的矿物颗粒产生以介于0.15和3 μm 之间的算术平均偏差 R_a 为特征的表面粗糙度,所述矿物颗粒和搪瓷两者都具有介于1.45和1.65之间的折射率;

(c) 由具有介于1.8和2.1之间的折射率的搪瓷制成的覆盖所述粗糙的低折射率层(b)的高折射率平坦化层,

其中所述低折射率搪瓷通过低折射率玻璃熔料的完全熔化获得,所述低折射率玻璃熔料具有下列组成: SiO_2 :10-40 wt%, Al_2O_3 :1-7 wt%, B_2O_3 :20-50 wt%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$:5-30 wt%,和 ZnO :3-35 wt%,并且矿物颗粒对玻璃熔料的重量比介于0.2和4之间。

2. 根据权利要求1的基材,其中所述矿物颗粒具有介于0.3 μm 和10 μm 之间的平均等效球体直径。

3. 根据权利要求1的基材,其中所述矿物颗粒是固体珠粒。

4. 根据权利要求1的基材,其中所述矿物颗粒不含具有大于15 μm 的等效球体直径的颗粒。

5. 根据权利要求1的基材,其中所述基材、低折射率搪瓷和矿物颗粒的折射率介于1.50和1.60之间。

6. 根据权利要求1的基材,其中所述高折射率平坦化层的厚度介于3 μm 和20 μm 之间。

7. 根据权利要求1的基材,其中所述高折射率平坦化层的表面粗糙度具有小于3 nm的算术平均偏差 R_a 。

8. 根据权利要求1的基材,其中所述高折射率平坦化层不含分散在其中的漫射性固体颗粒。

9. 根据权利要求1的基材,其中所述矿物颗粒选自二氧化硅颗粒。

10. 根据权利要求1的基材,其还包含高折射率搪瓷层上的透明导电层。

11. 根据权利要求1的基材,其中所述矿物颗粒对所述低折射率搪瓷的体积比介于0.3和3之间。

12. 用于制备根据权利要求1-11任一项的透明漫射性基材的方法,所述方法包括以下步骤:

(1) 提供由具有介于1.45和1.65之间的折射率的矿物玻璃制成的透明平坦基材;

(2) 将与具有比玻璃熔料的 T_g 高至少50°C的玻璃化转变温度(T_g)或熔融温度的矿物颗粒混合的低折射率玻璃熔料施加到所述基材的一侧上,所述玻璃熔料和所述矿物颗粒两者都具有介于1.45和1.65之间的折射率;

(3) 将所得的玻璃熔料层加热到能使所述玻璃熔料熔化而所述矿物颗粒不熔化的温度,得到包含通过低折射率搪瓷粘合到所述基材的矿物颗粒的粗糙的低折射率层;

(4) 将具有介于1.8和2.1之间的折射率的高折射率玻璃熔料的层施加到所述粗糙的低折射率层上;

(5) 干燥和熔化所述高折射率玻璃熔料,以获得覆盖所述透明粗糙的低折射率层的具有介于1.8和2.1之间的折射率的高折射率搪瓷。

13. 根据权利要求12的方法, 其中所述矿物颗粒具有介于 $0.3\ \mu\text{m}$ 和 $10\ \mu\text{m}$ 之间的平均等效球体直径。

14. 根据权利要求12的方法, 其中所述高折射率玻璃熔料的熔化在介于 510°C 和 580°C 之间的温度下进行。

透明漫射性OLED基材及制造这样的基材的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造用于有机发光二极管 (OLED) 的半透明光散射基材的新方法和由这样的方法可获得的基材。

背景技术

[0002] OLED是包含夹在两个电极之间的具有荧光或磷光染料的有机层堆的光电元件,至少一个电极是半透明的。当将电压施加到所述电极时,自阴极注入的电子和自阳极注入的空穴在有机层内结合,导致从所述荧光/磷光层发光。

[0003] 众所周知,从常规的OLED的光提取性比较差,大部分光通过高折射率 (high index) 有机层和透明导电层 (TCL) 中的全内反射被捕获。全内反射不仅发生在高折射率TCL与下层的玻璃基材 (约1.5的折射率) 之间的边界处,而且还发生在玻璃与空气之间的边界处。

[0004] 据估计,在不包含任何另外的提取层的常规OLED中,自有机层发出的光的约60%的光被捕获在TCL/玻璃边界处,另外20%的份额被捕获在玻璃/空气表面处,并且仅约20 %离开OLED进入空气中。

[0005] 已知借由TCL与玻璃基材之间的光散射层来减少这种光捕获 (entrapment)。这样的光散射层具有接近于TCL折射率的高折射率且包含多个光漫射元件。

[0006] 还已知通过使玻璃与OLED的高折射率层之间的界面形成纹理来增加光的出耦合 (out-coupling)。

[0007] 这些“内部”提取手段、通常也称为“内部提取层” (IEL) 都包含在施加TCL和有机堆 (organic stack) 之前需要被平坦化的凹凸不平处。

[0008] W02011/089343公开了包含至少一种用高折射率玻璃涂层平坦化的具有纹理的表面的OLED基材。所述基材被描述为通过酸蚀刻来形成纹理。使用强酸 (特别是HF) 的玻璃蚀刻是常用于使玻璃表面形成纹理的方法。然而,当在薄玻璃 (厚度<1毫米) 上进行时,这样的湿化学法是复杂的工艺。这种技术仅允许每个工艺步骤蚀刻两个面中的一面,因为玻璃板在蚀刻步骤期间必须保持在水平位置。此外,难以使粗糙度轮廓参数最优化,且尤其是HF的使用对环境 and 附近工作人员产生严重的安全问题。

[0009] 本申请人最近已开发出用于使玻璃基材的一面或两面粗糙化的替代方法,所述方法包括机械粗糙化 (研磨 (lapping))。在2012年9月28日提交的欧洲申请12306179.8中描述的这种方法比化学蚀刻的危害性低得多,允许更好地控制粗糙度轮廓,且可以同时使所述基材的两面粗糙化,由此在单一工艺步骤中制造透明OLED玻璃基材的内部提取层和外部提取层 (IEL和EEL)。

[0010] 本发明涉及又一用于制造漫射性 (diffusive) 低折射率玻璃基材的方法,所述方法既不包括化学蚀刻步骤,也不包括机械磨损步骤。构成本发明基础的概念是通过低折射率矿物粘合剂将低折射率矿物颗粒粘合至低折射率玻璃基材,矿物粘合剂相对于矿物颗粒的量低至足以使所述矿物颗粒自所述粘合剂表面突出或至少在所述矿物粘合剂表面处产

生显著的粗糙度。

[0011] 然后对由此获得的漫射性低折射率基材施以常规已知的使用高折射率熔料(frit)的平坦化步骤,并随后可以用透明导电层(TCL)涂布得到的平坦化漫射性基材,并将其用作OLED的光提取基材。

[0012] 本发明的方法是容易实现的,只需要相当简单且常规已知的设备。一个超越EP 12306179.8中所述的研磨方法的显著优点在于它可用于非常大的表面。此外,所述研磨方法稍微降低了所述基材的机械抗性(mechanical resistance),而本发明的方法不会如此。

发明内容

[0013] 本发明的第一主题是透明漫射性OLED基材,其包含下列连续的元件或层:

[0014] (a) 由具有介于1.45和1.65之间的折射率的矿物玻璃制成的透明平坦基材,

[0015] (b) 包含矿物颗粒的粗糙的低折射率层,所述矿物颗粒通过低折射率搪瓷粘合到所述基材的一侧,在所述搪瓷的表面附近、所述搪瓷的表面处或自所述搪瓷的表面突出的矿物颗粒产生以介于0.15和3 μm 之间的算术平均偏差 R_a 为特征的表面粗糙度,所述矿物颗粒和低折射率搪瓷两者都具有介于1.45和1.65之间的折射率;

[0016] (c) 由具有介于1.8和2.1之间的折射率的搪瓷制成的覆盖所述粗糙的低折射率层(b)的高折射率平坦化层。

[0017] 本发明还提供了用于制备如上定义的漫射性基材的方法。

[0018] 本发明的OLED基材的低折射率层由其折射率(1.45-1.65)及其表面粗糙度轮廓(即介于0.15和3 μm 之间的算术平均偏差 R_a (如在ISO 4287中所定义的那样))来限定,所述粗糙度由所述低折射率搪瓷的表面附近、所述低折射率搪瓷的表面处或自所述低折射率搪瓷的表面突出的矿物颗粒造成。所述矿物颗粒不一定需要自所述低折射率搪瓷突出,但可以被嵌入其中,只要例如从截面SEM视图中明显看出,所述低折射率矿物层的粗糙度或波纹度可以归因于下层的颗粒,表面轮廓密切地匹配所嵌入的矿物颗粒的存在/不存在。

[0019] 本发明中使用的矿物颗粒可以是结晶的、非晶的或半结晶的颗粒。它们可以具有或多或少带有锐利边缘的任意形状,但优选没有锐利边缘的有点球状的颗粒。

[0020] 在一个优选的实施方案中,所述矿物颗粒是固体珠粒。这样的珠粒相对于呈任意形状的带有锐利边缘的颗粒而言是优选的,原因是这样的珠粒容易地铺展在基材表面上,由此促进形成薄的单层珠粒,而不是大尺寸化的聚集体。没有锋利边缘的球状颗粒也比呈任意形状的颗粒更容易平坦化。要理解的是空心珠粒不包括在本发明的矿物颗粒的定义中,因为包含在其中的气体不具有介于1.45和1.65之间的折射率。

[0021] 术语“矿物颗粒”(尤其是当用于描述本发明的方法时)包含采用有机表面基团(如三烷基甲硅烷基)官能化的颗粒。所述有机表面基团在矿物粘合剂的烘焙或熔融步骤过程中、或者最迟在形成高折射率搪瓷层的过程中发生热分解,并因此不再存在于最终产品中。

[0022] 本发明中使用的矿物颗粒(无论是否为球形)具有介于0.3 μm 和10 μm 之间、优选介于0.5 μm 和8 μm 之间、更优选介于0.8 μm 和7 μm 之间的平均等效球体直径(通过DLS测得),呈不规则形状的颗粒的等效球体直径定义为具有与该矿物颗粒相同的体积的球体的直径。

[0023] 然而,平均等效球体直径不是唯一用于考虑选择在本发明中使用的矿物颗粒的尺

寸参数。有利地,所述矿物颗粒基本不含大尺寸的颗粒,所述大尺寸的颗粒不仅从所述矿物粘合剂突出,还从所述高折射率搪瓷层突出,继而导致最终OLED中的电流泄漏。本发明中使用的矿物颗粒因此优选基本不含具有大于15 μm 、优选大于12 μm 的等效球体直径的颗粒。

[0024] 如上文已经指出的,所述玻璃基材、所述矿物颗粒和所述矿物粘合剂(即低折射率搪瓷)全部都具有介于1.45和1.65之间、优选介于1.50和1.60之间的大致相同的折射率。

[0025] 在本发明的一个优选实施方案中,所述矿物颗粒选自二氧化硅颗粒。

[0026] 为了由全部都具有大致相同的折射率的成分获得漫射性基材,有必要产生和控制所述低折射率矿物层的表面粗糙度。如上所提及的,所述低折射率矿物层应具有介于0.15和3 μm 之间、优选介于0.2和2 μm 之间的算术平均偏差 R_a 。

[0027] 在ISO 4287中定义了算术平均偏差 R_a 。其可以通过样品的横截面的扫描电子显微法(SEM)、通过表面轮廓测量或通过3D激光显微法进行测量。

[0028] 为了获得既具有合适的表面粗糙度又具有令人满意的机械抗性的矿物低折射率层,适当地选择相对于所述矿物颗粒的量的低折射率玻璃熔料的量是重要的。若使用过高量的玻璃熔料,则所述矿物颗粒将被完全嵌入所得的低折射率矿物粘合剂基质中且不会产生介于0.15和3 μm 之间的所需表面粗糙度(R_a)。另一方面,如果相对于矿物颗粒的矿物粘合剂的量太低,则搪瓷粘合剂的粘合强度太弱,且所得的矿物层在处理时将是过于易碎和容易损坏的。

[0029] 本申请人发现介于0.2和4之间、优选介于0.4和3之间的矿物颗粒对玻璃熔料的重量比产生合适的低折射率层的表面粗糙度和机械抗性。

[0030] 最终的低折射率矿物层也可以以优选介于0.3和3之间、优选介于0.5和2之间、和更优选介于0.7和1.5之间的所述矿物颗粒对所述低折射率搪瓷的体积比为特征。

[0031] 在所述低折射率矿物层(b)上的高折射率搪瓷(c)应该厚至足以完全覆盖和平坦化其粗糙度轮廓。

[0032] 所述高折射率层的厚度有利地介于3 μm 至20 μm 之间,优选介于4 μm 和15 μm 之间,更优选介于5 μm 和12 μm 之间。所述高折射率层的厚度是所述低折射率层的粗糙度轮廓与所述高折射率层的粗糙度轮廓的中间线之间的平均距离(如在ISO 4287,3.1.8.1中所定义的那样)。

[0033] 所述高折射率层的表面粗糙度应优选尽可能地低,且所述高折射率搪瓷有利地具有小于3 nm、更优选小于2 nm、和最优选小于1 nm的算术平均偏差 R_a 。

[0034] 所述高折射率层优选基本不含分散在其中的漫射性元件,尤其不含分散在其中的漫射性固体颗粒。事实上,这样的漫射性固体颗粒可能不期望地从所述高折射率层的表面突出,并导致最终OLED中的电流泄漏。

[0035] 带有由所述高折射率玻璃熔料平坦化的低折射率矿物层(低折射率矿物颗粒+低折射率搪瓷)的所得平坦玻璃基材通常具有介于75和98%之间、优选85和97%之间、和更优选87和95%之间的雾度。雾度值可以通过诸如PE Lambda 950或Varian Carry 5000的光学分光光度计来测量,但也可以通过诸如BYK雾度计的更快和更便宜的专用设备来测量。

[0036] 在一个优选的实施方案中,本发明的透明漫射性OLED基材还包含优选与所述高折射率搪瓷层(c)直接接触的透明导电层(d)。可用作OLED的阳极的这样的透明导电层是现有技术中已知的。最常用的材料是ITO(氧化铟锡)。透明导电层应当具有至少80%的透光率和

介于1.7和2.2之间的折射率(在 $\lambda=550\text{ nm}$)。其总厚度通常介于50和400 nm之间。

[0037] 如上文所提到的,本发明还涉及用于制备本发明的OLED基材的方法,所述方法包括以下连续的步骤:

[0038] (1) 提供由具有介于1.45和1.65之间的折射率的矿物玻璃制成的透明平坦基材;

[0039] (2) 将与具有比玻璃熔料的 T_g 高至少 50°C 的玻璃化转变温度(T_g)或熔融温度的矿物颗粒混合的低折射率玻璃熔料施加到所述基材的一侧上,所述玻璃熔料和所述矿物颗粒两者都具有介于1.45和1.65之间的折射率;

[0040] (3) 将所得的玻璃熔料层加热到能使所述玻璃熔料熔化而所述矿物颗粒不熔化的温度,得到包含通过低折射率搪瓷粘合到所述基材的矿物颗粒的粗糙的低折射率层;

[0041] (4) 将具有介于1.8和2.1之间的折射率的高折射率玻璃熔料的层施加到所述粗糙的低折射率层上;

[0042] (5) 干燥和熔化所述高折射率玻璃熔料,以获得覆盖所述透明粗糙的低折射率层的具有介于1.8和2.1之间的折射率的高折射率搪瓷。

[0043] 在步骤(1)提供的平坦玻璃基材有利地具有介于0.1和5 mm之间、优选介于0.3和1.6 mm之间的厚度。

[0044] 在步骤(2),将所述玻璃熔料颗粒和矿物颗粒混合并悬浮在包含有机溶剂和有机聚合物的常规有机载体中。然后根据已知的技术(例如丝网印刷或狭缝涂布)来施加该悬浮液。所述矿物颗粒可以是非晶的、结晶的或半结晶的颗粒。所述矿物颗粒不应在随后的玻璃熔料的熔化步骤(4)期间熔化或基本软化。这就是为什么结晶颗粒的熔点或颗粒的非晶部分的 T_g 必须比玻璃熔料的 T_g 显著较高,即比玻璃熔料的 T_g 高至少 50°C ,更优选高至少 100°C 的原因。

[0045] 可在本发明中用于将所述矿物颗粒粘合到所述玻璃基材的低折射率玻璃熔料是现有技术中已知的。

[0046] 优选的低折射率玻璃熔料具有下列组成:

[0047] SiO_2 :10-40 wt%

[0048] Al_2O_3 :1-7 wt%

[0049] B_2O_3 :20-50 wt%

[0050] $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$:5-30 wt%

[0051] ZnO :3-35 wt%

[0052] 在步骤(3),在高至足以实现玻璃熔料熔化的温度下烧制经熔料涂布的基材。为了获得完全熔化的玻璃熔料,通常必须将所述基材加热到比玻璃熔料的 T_g 高至少 100°C 的温度且将此温度保持约2至30分钟的持续时间。

[0053] 在典型的实施方案中,将所述玻璃熔料和矿物颗粒(70-80 wt%)与20-30 wt%的有机载体(乙基纤维素和有机溶剂)混合。然后将所得的糊状物通过例如丝网印刷或狭缝涂布施加到所述玻璃基材上。通过在 $120-200^\circ\text{C}$ 的温度下加热来干燥所得层。将所述有机粘合剂(乙基纤维素)在介于 $350-440^\circ\text{C}$ 的温度下烧尽,并且产生最终搪瓷的烧制步骤在介于 510°C 和 610°C 之间、优选介于 520°C 和 600°C 之间的温度下进行。

[0054] 在步骤(4),然后将所述高折射率玻璃熔料通过任何合适的方法(例如玻璃颗粒的水性或有机悬浮液的丝网印刷、喷涂、棒涂、辊涂、狭缝涂布和旋涂)施加到所述低折射率粗

糙层上。合适的高折射率玻璃熔料和用于涂布和烧制所述熔料的方法的说明可见于例如EP 2 178 343中。

[0055] 应选择所述玻璃熔料以具有介于450℃和570℃之间的熔点且应产生具有1.8-2.2的折射率的搪瓷。

[0056] 优选的高折射率玻璃熔料具有下列组成：

[0057] Bi_2O_3 :55-75 wt%

[0058] BaO :0-20 wt%

[0059] ZnO :0-20 wt%

[0060] Al_2O_3 :1-7 wt%

[0061] SiO_2 :5-15 wt%

[0062] B_2O_3 :5-20 wt%

[0063] Na_2O :0.1-1 wt%

[0064] CeO_2 :0-0.1 wt%

[0065] 在典型的实施方案中,将所述玻璃熔料颗粒(70-80 wt%)与20-30 wt%的有机载体(乙基纤维素和有机溶剂)混合。然后将所得的熔料糊状物通过丝网印刷或狭缝涂布施加到漫射性的经涂布的玻璃基材上。通过在120-200℃的温度下加热来干燥所得层。将所述有机粘合剂(乙基纤维素)在介于350-440℃之间的温度下烧尽,且产生最终搪瓷的烧制步骤在介于510℃和610℃之间、优选介于520℃和600℃之间的温度下进行。

[0066] 当通过AFM在10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 的面积上测量时,所得搪瓷已经显示出具有小于3 nm的算术平均偏差 R_a (ISO 4287)的表面粗糙度。

[0067] 涂布在粗糙化的表面上的所述高折射率玻璃熔料的量通常介于20和200 g/m^2 之间、优选介于25和150 g/m^2 之间、更优选介于30和100 g/m^2 之间、和最优选介于35和70 g/m^2 之间。

[0068] 在本发明中使用的高折射率玻璃熔料和由其生成的搪瓷优选基本不含固体散射颗粒(诸如结晶的 SiO_2 或 TiO_2 颗粒)。这样的颗粒通常用作高折射率散射层中的散射元件,但通常需要额外的平坦化层,从而增加所述高折射率涂层的总厚度。

[0069] 采用高折射率搪瓷平坦化的漫射性基材作为底部发光型OLED的基材是特别有用的。在施加所述有机发光层堆之前,必须先将透明导电层施加到所述高折射率搪瓷的顶部上。

[0070] 在一个优选的实施方案中,本发明的方法因此还包括采用透明导电层(优选透明导电氧化物)涂布由步骤所生成的高折射率搪瓷的额外步骤。这样的TCL的形成可以按照诸如磁控溅射的常规方法进行。

实施例

[0071] 实施例1

[0072] 将低折射率熔料(20重量份)与具有6 μm 的平均等效直径的球形 SiO_2 颗粒(10重量份)混合。使用3-辊研磨方法将所得的粉末分散在70重量份的有机介质中。

[0073] 所用的低折射率熔料具有以下组成:28.4 wt%的 SiO_2 ;3.6 wt%的 Al_2O_3 ;39.5 wt%的 B_2O_3 ;15.9 wt%的碱金属氧化物(Na_2O 、 Li_2O 、 K_2O);12.6 wt%的 ZnO 。其具有1.54的折射率和

484℃的 T_g 。

[0074] 将所得浆料通过丝网印刷涂布在钠钙玻璃基材(0.7 mm)上,然后在150℃下进行干燥。将经干燥的涂层在IR炉中于600℃下烧制20分钟。

[0075] 图1示出了粗糙的低折射率层在烧制之后和采用高折射率熔料平坦化之前的SEM显微照片。

[0076] 然后采用具有1.90的折射率的高折射率熔料的浆料通过丝网印刷涂布所得的低折射率粗糙层。

[0077] 将所述涂层在150℃下干燥并在IR炉中于545℃下烧制10分钟。

[0078] 图2示出了平坦化基材的SEM显微照片(灰色表示通过低折射率搪瓷粘合的带有矿物颗粒的玻璃基材;白色表示高折射率平坦化层)。

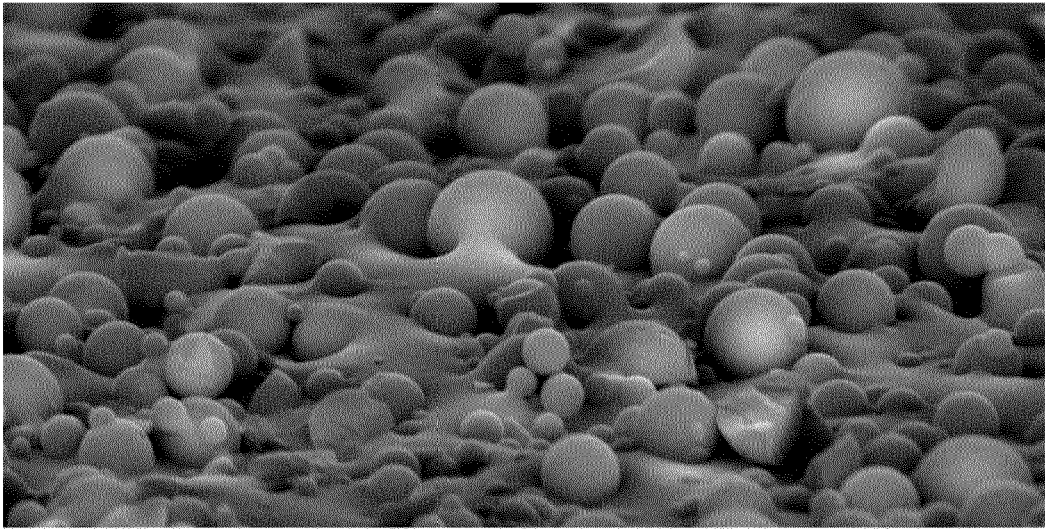


图 1

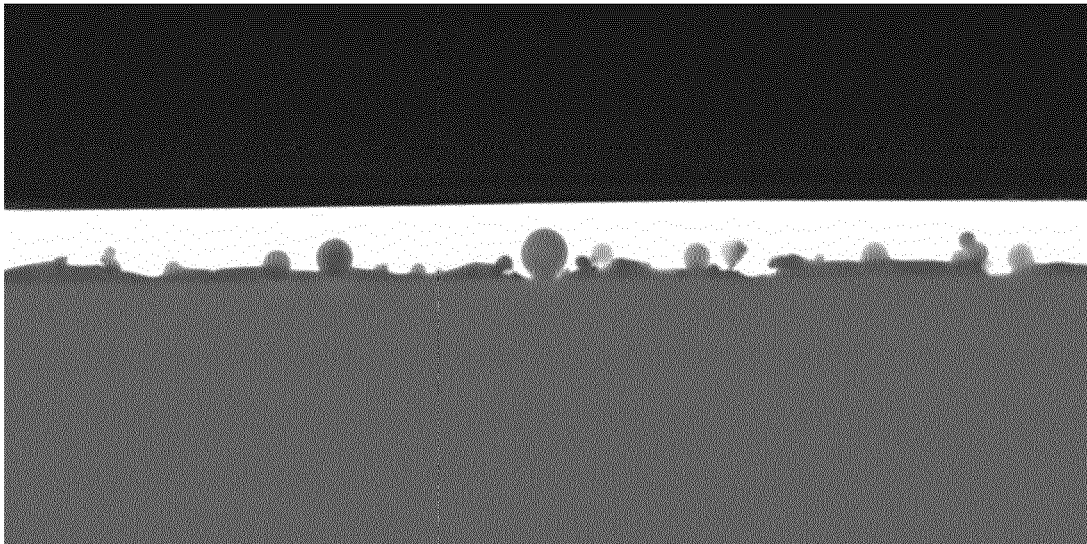


图 2