



(51) МПК  
*C03C 17/04* (2006.01)  
*C03C 8/02* (2006.01)  
*H01L 51/52* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C03C 17/007* (2019.05); *C03C 17/04* (2019.05); *C03C 17/23* (2019.05); *C03C 17/3417* (2019.05); *H01L 51/5268* (2019.05); *C03C 8/02* (2019.05); *C03C 2217/452* (2019.05); *C03C 2217/48* (2019.05); *C03C 2217/734* (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2017104776, 23.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.06.2015

Дата регистрации:  
01.07.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
16.07.2014 EP 14177291.3

(43) Дата публикации заявки: 16.08.2018 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 01.07.2019 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 16.02.2017

(86) Заявка РСТ:  
EP 2015/064157 (23.06.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2016/008685 (21.01.2016)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО  
"Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛИ Йоунг Сеонг (KR),  
ХАН Дзин Воо (KR),  
ШИН Еуи Дзин (KR)

(73) Патентообладатель(и):

СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: EP 2178343 B1, 29.05.2013. WO  
2011046156 A1, 21.04.2011. US 7691288 B2,  
06.04.2010. US 8427045 B2, 23.04.2013. US  
20110001159 A1, 06.01.2011.

(54) ПРОЗРАЧНАЯ ДИФФУЗИОННАЯ ПОДЛОЖКА ОСИД И СПОСОБ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
ТАКОЙ ПОДЛОЖКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу изготовления многослойной подложки для светоизлучающего устройства. Способ содержит следующие этапы: (а) обеспечение стеклянной подложки, обладающей показателем преломления при 550 нм, составляющим 1,45-1,65, (b) нанесение покрытия в виде слоя оксида металла на одну сторону стеклянной подложки, причем оксид металла выбран из группы, состоящей из TiO<sub>2</sub>,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> и их смесей, (с) нанесение покрытия в виде стеклофритты, обладающей показателем преломления при 550 нм от 1,70 до 2,20, на упомянутый слой оксида металла, причем упомянутая стеклофритта содержит, по меньшей мере, 30 мас.% и самое большее 75 мас.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) отжиг полученной покрытой стеклянной подложки при температуре, составляющей 530-

620°C. В результате отжига происходит взаимодействие оксида металла с плавящейся стеклофриттой и образование слоя эмали с высоким показателем преломления, с множеством сферических пустот, внедренных в нижний участок слоя эмали вблизи границы раздела со

стеклянной подложкой. Технический результат – повышение качества поверхности затвердевшей эмали с высоким показателем преломления, без кратероподобных углублений, вызванных затвердевшими открытыми пузырьками. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл., 1 пр.

RU 2 6 9 3 1 2 3 C 2

RU 2 6 9 3 1 2 3 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C03C 17/04* (2006.01)  
*C03C 8/02* (2006.01)  
*H01L 51/52* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C03C 17/007* (2019.05); *C03C 17/04* (2019.05); *C03C 17/23* (2019.05); *C03C 17/3417* (2019.05); *H01L 51/5268* (2019.05); *C03C 8/02* (2019.05); *C03C 2217/452* (2019.05); *C03C 2217/48* (2019.05); *C03C 2217/734* (2019.05)

(21)(22) Application: 2017104776, 23.06.2015

(24) Effective date for property rights:  
23.06.2015Registration date:  
01.07.2019

Priority:

(30) Convention priority:  
16.07.2014 EP 14177291.3

(43) Application published: 16.08.2018 Bull. № 23

(45) Date of publication: 01.07.2019 Bull. № 19

(85) Commencement of national phase: 16.02.2017

(86) PCT application:  
EP 2015/064157 (23.06.2015)(87) PCT publication:  
WO 2016/008685 (21.01.2016)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO  
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

LEE, Young Seong (KR),  
HAN, Jin Woo (KR),  
SHIN, Eui Jin (KR)

(73) Proprietor(s):

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (FR)

(54) **OLED TRANSLUCENT DIFFUSION SUBSTRATE AND METHOD FOR MAKING SUCH SUBSTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: optics.

SUBSTANCE: invention relates to production of multilayer substrate for light-emitting device. Method comprises the following steps: (a) providing a glass substrate having a refraction index at 550 nm of 1.45–1.65, (b) depositing a coating in the form of a metal oxide layer on one side of the glass substrate, wherein the metal oxide is selected from a group consisting of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> and mixtures thereof, (c) applying a coating in form of a glass frit having a refraction index at 550 nm from 1.70 to 2.20, onto said

metal oxide layer, said glass frit comprising, at least 30 wt. % and at most 75 wt. % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) annealing the obtained coated glass substrate at temperature of 530–620 °C. As a result of annealing, the metal oxide reacts with the melting glass frit and forms an enamel layer with a high refraction index, with a plurality of spherical voids embedded in the lower portion of the enamel layer near the interface with the glass substrate.

EFFECT: technical result is improved surface quality of hardened enamel with high refraction index, without crater-like recesses caused by hardened open bubbles.

R U 2 6 9 3 1 2 3 C 2

R U 2 6 9 3 1 2 3 C 2

Настоящее изобретение выведено для создания нового способа изготовления просвечивающих, светорассеивающих стеклянных подложек для органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и для подложек, получаемых таким способом.

ОСИД представляют собой оптоэлектронные элементы, содержащие пакет органических слоев с флуоресцентными или фосфоресцентными красителями, помещенными между двумя электродами, по меньшей мере, один из которых является просвечивающим. При приложении напряжения к электродам, электроны, инжектированные из катода, и дырки, инжектированные из анода, рекомбинируют в органических слоях, приводя к испусканию света из флуоресцентных/фосфоресцентных слоев.

Обычно известно, что выведение света из стандартных ОСИД, бывает достаточно слабым, и большая часть света захватывается за счет полного внутреннего отражения в органических слоях с высоким показателем преломления и в прозрачных проводящих слоях (transparent conductive layers, TCL). Полное внутреннее отражение происходит не только на границе между TCL с высоким показателем преломления и нижележащей стеклянной подложкой (с показателем преломления примерно 1,5), но также и на границе между стеклом и воздухом.

Согласно оценкам в стандартных ОСИД, не содержащих никаких дополнительных световыделяющих слоев, примерно 60% света, испускаемого из органических слоев, захватывается на границе TCL/стекло, дополнительная доля 20% захватывается на границе поверхность стекла/воздух и лишь примерно 20% испускается из ОСИД в воздух.

Известно снижение этого захвата света посредством светорассеивающего слоя, расположенного между TCL и стеклянной подложкой. Такие светорассеивающие слои имеют прозрачную кристаллическую структуру, с высоким показателем преломления, близким к показателю преломления TCL, и содержат множество светорассеивающих элементов, обладающих показателем преломления, отличным от показателя преломления кристаллической структуры. Такие кристаллические структуры с высоким показателем преломления обычно получают путем плавления стеклофритты с высоким показателем преломления, с получением, таким образом, тонких слоев эмали с высоким показателем преломления на стеклянных подложках с низким показателем преломления. Светорассеивающие элементы могут представлять собой твердые частицы, добавленные к стеклофритте до этапа плавления, кристаллы, образованные в ходе этапа плавления, или пузырьки воздуха, образованные в ходе этапа плавления.

Также известно повышение выхода света за счет текстурирования граничной поверхности, т.е., создания рельефа на границе раздела между стеклом и слоями ОСИД с высоким показателем преломления, например, путем травления или шлифовки прозрачной подложки с низким показателем преломления, до нанесения и расплавления стеклофритты с высоким показателем преломления.

Оба из этих средств выведения света обычно называются «слоями внутреннего выведения света» (internal extraction layers, IEL), поскольку они расположены между подложкой ОСИД и TCL.

Слои внешнего выведения света (external extraction layers, EEL), также общеизвестные из уровня техники, работают аналогичным образом, но расположены на границе стекло/воздух.

Настоящее изобретение относится к области слоев внутреннего выведения света (internal extraction layers, IEL), обладающих прозрачной структурой с высоким показателем преломления, содержащих пузырьки воздуха в качестве диффузионных

элементов с низким показателем преломления. Такой IEL со светорассеивающими пузырьками воздуха является выгодным, по сравнению с IEL с твердыми частицами, из-за отсутствия какого-либо риска появления крупных частиц, выступающих из структуры и порождающих короткое замыкание, и/или внутриэлектродные токи утечки в конечном продукте ОСИД.

Однако, несмотря на отсутствие твердых частиц, становится затруднительным получение диффузионных эмалей с идеальным качеством поверхности за счет простого плавления стеклофритты с высокими показателями преломления на стеклянных подложках с низкими показателями преломления. В действительности, пузырьки воздуха, образованные и захваченные в плавящейся структуре в ходе этапа плавления, поднимаются к поверхности, где они лопаются и сглаживаются. Однако открытые или частично открытые пузырьки воздуха, отвердевшие на поверхности IEL до полного выравнивания, создают кратерообразные неровности поверхности, которые могут иметь достаточно острые кромки и могут привести к токам утечки внутри электрода и к точечным отверстиям в конечном ОСИД.

В EP 2 178 343 B1 раскрыты просвечивающие стеклянные подложки для ОСИД со слоем внутреннего вывода света (рассеивающим слоем), содержащим стеклянную структуру с высоким показателем преломления и рассеивающие элементы с использованием воздушных пузырьков. Согласно этому документу на поверхности рассеивающего слоя отсутствуют поверхностные дефекты, образованные из-за кратеров, вызванных открытыми пузырьками воздуха (см. [0026]-[0028] и Фиг. 55). Однако, тщательный анализ данного документа и, в частности, [0202] показывает, что этот результат просто является артефактом, вызванным ненадлежащим способом подсчета рассеивающих элементов в нижних слоях поверхности.

Заявитель недавно подал Южнокорейскую патентную заявку № 10-2013-0084314 (17 июля 2013 г.), не опубликованную на дату подачи настоящей заявки, раскрывающую многослойную подложку для светоизлучающего устройства с системой соединенных между собой пустот, расположенных на границе раздела между стеклянной подложкой с низким показателем преломления и эмалью с высоким показателем преломления. Такой рассеивающий слой обладает очень высоким качеством поверхности с плотностью открытых пузырьков менее  $0,1/\text{см}^2$ , но страдает от неудобства, состоящего в том, что вода или другие текучие среды, входящие в контакт с кромками многослойной подложки, могут просачиваться через соединенные между собой пустоты по широким областям слоистого изделия, и через точечные отверстия, в пакет органических слоев с флуоресцентными или фосфоресцентными красителями, приводя к разрушению упомянутых слоев.

Поэтому, представляется выгодным обеспечение многослойной подложки для ОСИД, аналогичной многослойной подложке ОСИД, описанной в Южнокорейской заявке № 10-2013-0084314, поданной 17 июля 2013 г. от имени компании Saint-Gobain Glass, Франция, где система взаимно соединенных пустот на граничном слое эмаль/стеклянная подложка с высоким показателем преломления заменена несколькими отдельными пузырьками воздуха, не соединенными друг с другом и прикрепляющимися к упомянутой границе раздела, как правило, без подъема к поверхности плавящейся стеклофритты с высоким показателем преломления.

Заявитель неожиданно обнаружил, что большое количество отдельных пузырьков воздуха, образованных в нижнем слое плавящейся фритты с высоким показателем преломления, прикрепляется к нижележащей стеклянной подложке, как правило, без подъема к поверхности, когда стеклофритта была нанесена и расплавлена не в

непосредственном контакте со стеклянной подложкой, а на тонком слое оксида металла, нанесенном заранее на упомянутую стеклянную поверхность.

Предметом настоящей заявки является способ изготовления многослойной подложки для светоизлучающего устройства, содержащий, по меньшей мере, следующий четыре этапа:

(a) обеспечения стеклянной подложки, обладающей показателем преломления (при  $\lambda=550$  нм) 1,45-1,65,

(b) нанесения покрытия в виде слоя оксида металла на одну сторону упомянутой стеклянной подложки,

(c) нанесения покрытия в виде стеклофритты, обладающей показателем преломления (при  $\lambda=550$  нм), по меньшей мере, 1,7, на упомянутый слой оксида металла,

(d) отжига полученной покрытой стеклянной подложки при температуре выше температуры размягчения по Литлону стеклофритты, вызывающего взаимодействие оксида металла с плавящейся стеклофриттой и образование слоя эмали с высоким показателем преломления с множеством сферических пустот, внедренных в нижний участок слоя эмали вблизи границы раздела со стеклянной подложкой.

Другим предметом настоящей заявки является многослойная подложка, получаемая вышеуказанным способом, причем упомянутая многослойная подложка содержит:

(i) стеклянную подложку, обладающую показателем преломления 1,45-1,65,

(ii) слой стеклоэмали с высоким показателем преломления, обладающий показателем преломления (при 550 нм), по меньшей мере, 1,7,

характеризующаяся тем, что множество сферических пустот встроены в слой эмали с высоким показателем преломления вблизи границы раздела слоя эмали с нижележащей стеклянной подложкой, причем, по меньшей мере, 95%, предпочтительно, по меньшей мере, 99%, и более предпочтительно, по существу все сферические пустоты имеют диаметр, значительно меньший, чем половина толщины слоя эмали, и расположены в нижней половине слоя эмали с высоким показателем преломления вблизи границы раздела с нижележащей стеклянной подложкой.

Стеклянная подложка, обеспеченная на этапе (a), представляет собой плоскую просвечивающую или прозрачную подложку из природного стекла, например, кальциево-натриевого стекла, как правило, обладающего толщиной 0,1-5 мм, предпочтительно, 0,3-1,6 мм. Является предпочтительным, чтобы его светопропускание (стандарт ISO9050, осветитель D65 (TLD), такой как заданный стандартом ISO/IEC 10526, при условии стандартного колориметрического контрольного устройства CIE 1931, как задано стандартом ISO/IEC 10527) было как можно более высоким и составляло бы, как правило, более 80%, предпочтительно, более 85% или даже более 90%.

На этапе (b) способа согласно настоящему изобретению тонкий слой оксида металла наносят любым подходящим способом на одну сторону плоской стеклянной подложки, предпочтительно, путем реактивного или нерективного магнетронного напыления, осаждения атомного слоя (atomic layer deposition, ALD) или золь-гелевого влажного нанесения покрытия. Упомянутый слой оксида металла может покрывать всю поверхность одной стороны стеклянной подложки. В альтернативном варианте воплощения слоем оксида металла покрывают только часть поверхности подложки. Особый интерес может представлять покрытие подложки слоем оксида металла с рисунком, для приготовления конечной многослойной подложки с неоднородным световыодящим рисунком.

Не желая привязываться к какой-либо теории, Заявитель считает, что светорассеивающие сферические пустоты образуются в ходе этапа отжига (d) за счет

реакции между оксидом металла и компонентом вышележащей стеклофритты с высоким показателем преломления. Конкретная природа упомянутой реакции еще не была полностью освещена. Предполагается, что в качестве продукта реакции может выделяться газообразный  $O_2$ . Большая часть сферических пустот - это не только

5 пузырьки воздуха, захваченные в стеклофритте в ходе этапов плавления/отверждения, таких как описанные в EP 2 178 343 B1, но и пузырьки газа, образовавшиеся в ходе этапа отжига.

В действительности, Заявитель обнаружил, что плотность сферических пустот намного выше в областях, где слой стеклофритты нанесен на слой оксида металла, чем

10 в областях, где он нанесен непосредственно на голую стеклянную подложку.

Для толщины слоя оксида металла нет никаких ограничений, пока он обеспечивает достаточное количество реакционноспособных компонентов для генерирования достаточного количества сферических пустот в нижней половине полученного слоя эмали. Слой оксида металла, составляющий лишь несколько нанометров, пригоден

15 для запуска образования желаемых сферических пустот.

Является предпочтительным, чтобы слой оксида металла обладал толщиной 5-80 нм, более предпочтительно, 10-40 нм, и даже более предпочтительно, 15-30 нм.

На момент подачи настоящей заявки, Заявитель экспериментально показал, что, по меньшей мере, три оксида металлов, т.е.,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , ведут к образованию

20 сферических пустот вблизи границы стеклофритты. Специалисты в данной области техники, без отступления от сущности настоящего изобретения, легко могут заменить эти оксиды металлов различными оксидами металлов, такими как  $Nb_2O_5$ ,  $HfO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$  и  $SnO_2$ , или их смесями, для завершения экспериментальной работы

25 Заявителя и нахождения дополнительных оксидов металлов, подходящих для использования в способе по настоящему изобретению.

Следовательно, является предпочтительным, чтобы оксид металла был выбран из группы, состоящей из  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $HfO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  и их смесей.

30 Сторону стеклянной подложки, несущую на себе тонкий слой оксида металла с рисунком или без рисунка, затем покрывают стеклофриттой с высоким показателем преломления.

Является предпочтительным, чтобы показатель преломления упомянутой стеклофритты составлял 1,70-2,20, более предпочтительно, 1,80-2,10.

35 Стеклофритта с высоким показателем преломления предпочтительно содержит, по меньшей мере, 30 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 50 мас.% и более предпочтительно, по меньшей мере, 60 мас.%  $Vi_2O_3$ .

40 Стеклофритту выбирают таким образом, чтобы она имела точку плавления (точку Литлтона) 450-570°C, и это приводит к образованию эмали, обладающей показателем преломления 1,8-2,1.

Предпочтительная стеклофритта имеет следующий состав:

$Vi_2O_3$ : 55-75 мас.%

BaO: 0-20 мас.%

ZnO: 0-20 мас.%

45  $Al_2O_3$ : 1-7 мас.%

$SiO_2$ : 5-15 мас.%

$B_2O_3$ : 5-20 мас.%

Na<sub>2</sub>O: 0,1-1 мас.%

CeO<sub>2</sub>: 0-0,1 мас.%

В типичном варианте воплощения частицы стеклофритты (70-80 мас.%) смешивают с 20-30 мас.% органического разбавителя (этилцеллюлозы и органического растворителя). Полученную пасту фритты затем наносят на стеклянную подложку, покрытую оксидом металла, путем трафаретной печати или путем нанесения покрытия шлицевым методом экструзии пленок и полос. Полученный слой высушивают путем нагрева при температуре 120-200°C. Органическое вяжущее (этилцеллюлозу) выжигают при температуре 350-440°C, и этап отжига, т.е., плавление стеклофритты с высоким показателем преломления, приводит к образованию конечной эмали, при температуре 530-620°C, предпочтительно, 540-600°C.

Было показано, что полученные эмали обладают шероховатостью поверхности со среднеарифметическим отклонением R<sub>a</sub> (ISO 4287) менее 3 нм, при измерении с помощью AFM (атомно-силового микроскопа) на поверхности 10 мкм x 10 мкм.

Количество стеклофритты с высоким показателем преломления, нанесенного на слой оксида металла, составляет, как правило, 20-200 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно, 25-150 г/м<sup>2</sup>, более предпочтительно, 30-100 г/м<sup>2</sup>, а наиболее предпочтительно, 35-70 г/м<sup>2</sup>.

На этапе отжига (d) стеклофритту нагревают до температуры выше температуры размягчения по Литлону стеклофритты, что приводит к плавлению стеклофритты, к реакции компонентов стеклофритты с компонентами нижележащего оксида металла и к образованию сферических пустот в этой реакционной зоне. В конечном затвердевшем эмалевом покрытии, как правило, бывает невозможно четко отличить исходный слой оксида металла от слоя стеклофритты. Вероятнее всего, слой оксида металла поглощается стеклофриттой с образованием локально стеклофритты со слегка отличным составом. Поэтому невозможно четко определить толщину каждого из этих двух слоев. Является предпочтительным, чтобы общая толщина затвердевшего слоя эмали, в дальнейшем называемого «слоем эмали с высоким показателем преломления», содержащим множество внедренных в него сферических пустот (рассеивающих элементов), составляла 3-25 мкм, более предпочтительно, 4-20 мкм, а наиболее предпочтительно, 5-15 мкм.

Одним из наиболее неожиданных аспектов настоящего изобретения является наблюдение того, что газовые пузырьки, образованные в ходе этапа отжига на дне слоя стеклофритты (в зоне реакции с оксидом металла) не поднимаются в фазе расплавленного стекла к ее поверхности, а, как представляется, задерживаются в местоположении, скорее близком к границе раздела между полученной эмалью и нижележащей стеклянной подложкой. Это «удерживание» рассеивающих элементов приводит к исключительному качеству поверхности затвердевшей эмали с высоким показателем преломления, без кратероподобных углублений, вызванных затвердевшими открытыми пузырьками.

Однако, для эффективного удержания сферических пустот вблизи дна слоя эмали с высоким показателем преломления и предотвращения их подъема к поверхности, температура отжига на этапе (d) не должна быть избыточно высокой, а продолжительность этапа отжига не должна быть избыточно большой.

Является предпочтительным, чтобы продолжительность этапа отжига (d) составляла 3-30 минут, более предпочтительно, 5-20 минут.

Само собой разумеется, что является предпочтительным, чтобы стеклофритта с высоким показателем преломления, используемая в настоящем изобретении, и

полученная из нее эмаль были почти свободными от твердых рассеивающих частиц, таких как частицы кристаллического  $\text{SiO}_2$  или  $\text{TiO}_2$ . Такие частицы обычно используют в качестве рассеивающих элементов в слоях внутреннего выведения света, но для них требуется наличие дополнительного сглаживающего слоя, а следовательно, 5  
нежелательное повышение общей толщины слоя выведения света.

Как уже разъяснялось выше, сферические пустоты, образованные в ходе этапа отжига, распределены по всей толщине слоя эмали с высоким показателем преломления не случайным образом, а расположены преимущественно в «нижней» половине, т.е., вблизи границы раздела упомянутого слоя эмали с нижележащей стеклянной подложкой.

10 Будучи полностью внедренными в слой эмали, сферические пустоты конечно должны быть значительно более мелкими, чем толщина слоя эмали. По меньшей мере, 95%, предпочтительно, по меньшей мере, 99%, а более предпочтительно, по существу все из сферических воздушных пустот должны иметь диаметр меньший, чем половина толщины слоя эмали, и должны быть расположены в нижней половине слоя эмали с высоким 15  
показателем преломления, вблизи границы раздела с нижележащей стеклянной подложкой. Выражение «расположенные в нижней половине слоя эмали с высоким показателем преломления» означает, что, по меньшей мере, 80% от объема пустот расположено ниже медианной плоскости слоя эмали.

Является предпочтительным, чтобы сферические пустоты имели средний 20  
эквивалентный сферический диаметр 0,2-8 мкм, более предпочтительно, 0,4-4 мкм, а наиболее предпочтительно, 0,5-3 мкм.

Сферические пустоты случайным образом распределены по всей площади, соответствующей поверхности стеклянной подложки, предварительно покрытой слоем оксида металла. Для эффективного рассеивания света, испускаемого из пакета 25  
органических слоев, содержащих флуоресцентные или фосфоресцентные красители, является предпочтительным, чтобы плотность сферических пустот составляла  $10^4$ - $25 \cdot 10^6$  на  $\text{мм}^2$ , более предпочтительно,  $10^5$ - $5 \cdot 10^6$  на  $\text{мм}^2$ .

Если смотреть по направлению, перпендикулярному к главной плоскости подложки 30  
(в ракурсе проекции), является предпочтительным, чтобы сферические пустоты занимали, по меньшей мере, 20%, более предпочтительно, по меньшей мере, 25% поверхности, а по большей мере, 80%, более предпочтительно, по большей мере, 70% поверхности подложки, ранее покрытой оксидом металла.

Как видно на Фигуре 2, показывающей сечение многослойной подложки согласно 35  
настоящему изобретению, почти все сферические пустоты находятся в контакте с нижележащей стеклянной подложкой, формируя, таким образом, монослой из отдельных пустот в контакте с упомянутой стеклянной подложкой. Упомянутые пустоты могут находиться очень близко друг к другу или даже в контакте друг с другом, но не соединены друг с другом. Таким образом, можно эффективно предотвратить 40  
просачивание текучих сред, таких как вода или другие растворители в жидкой или газообразной форме, поступающих с периферии многослойной подложки согласно изобретению. Поэтому, ОСИД, изготовленные на основе многослойной подложки согласно настоящему изобретению, являются намного менее чувствительными к воде или растворителю, чем ОСИД, изготовленные на основе многослойных подложек, 45  
описанные в Южнокорейской патентной заявке № 10-2013-0084314.

Предполагается, что многослойная подложка по настоящему изобретению может быть использована в качестве просвечивающей подложки для производства ОСИД с нижним излучением. ОСИД с нижним излучением содержат просвечивающую подложку,

несущую на себе просвечивающий электрод, как правило, анод, и светоотражающий электрод, как правило, катод. Свет, испускаемый из пакета светоизлучающих органических слоев, либо испускается непосредственно через просвечивающий анод и подложку, либо сначала отражается катодом к просвечивающему аноду и подложке и проходит через них.

Поэтому, перед ламинированием слоистого пакета светоизлучающих органических слоев, поверх слоя внутреннего вывода света необходимо нанести прозрачный проводящий слой (электродный слой). Следовательно, в предпочтительном варианте воплощения многослойная подложка по настоящему изобретению дополнительно содержит прозрачный электропроводящий слой, находящийся на слое эмали с высоким показателем преломления, и является предпочтительным, чтобы этот электропроводящий слой находился в непосредственном контакте со слоем эмали или был нанесен на промежуточный слой, например, барьерный слой или защитный слой.

Поэтому, в предпочтительном варианте воплощения способ по настоящему изобретению дополнительно содержит еще один этап нанесения покрытия в виде прозрачного электропроводящего слоя (TCL) на слой эмали с высоким показателем преломления. Является предпочтительным, чтобы этот слой представлял собой прозрачный проводящий оксид, такой как ИТО (indium tin oxide, оксид индия-олова). Формирование такого TCL может быть осуществлено согласно стандартным способам, хорошо знакомым специалистам в данной области техники, таким как магнетронное напыление.

Фигура 1 представляет собой блок-схему, показывающую способ изготовления многослойной подложки по настоящему изобретению.

Фигура 2 представляет собой фотографию растрового электронного микроскопа (РЭМ), показывающую поперечный разрез многослойной подложки согласно изобретению.

На Фигуре 1 сначала, на этапе (a) обеспечивают плоскую прозрачную стеклянную подложку 1. Затем, на этапе (b), на одну сторону этой подложки магнетронным напылением наносят слой 2 оксида металла. На следующем этапе (этапе (c)) наносят слой 3 стеклофритты с высоким показателем преломления, например, путем трафаретной печати пасты, включающей в себя стеклофритту и органический носитель (полимер и органический растворитель).

Затем, на этапе (d), полученную подложку, несущую на себе слой 2 оксида металла и слой стеклообразующей пасты, подвергают постепенному нагреву, сначала до испарения органического растворителя, затем до выгорания органического полимера, и наконец, до плавления порошка стеклофритты для получения слоя 4 эмали с высоким показателем преломления. В ходе этого конечного этапа нагрева, сферические пустоты 5 образуются на дне слоя стеклофритты в результате реакции между оксидом металла и стеклофриттой. Сферические пустоты прикрепляются к границе раздела эмали 4 с высоким показателем преломления и не поднимаются к поверхности слоя эмали. Затем, на этапе (e) на гладкую поверхность эмали 4 с высоким показателем преломления наносят прозрачный электропроводящий слой 6.

На РЭМ-фотографии на Фигуре 2, темно-серая стеклянная подложка покрыта более светлым серым слоем эмали с высоким показателем преломления. Монослой сферических пустот полностью в него внедрен и находится в контакте с границей раздела между стеклянной подложкой и вышележащей эмалью. Показано, что многослойная подложка еще не содержит прозрачного электропроводящего слоя. Видно, что поверхность слоя эмали с высоким показателем преломления является

идеально гладкой и свободна от кратерообразных неровностей поверхности.

#### **Пример**

Лист кальциево-натриевого стекла толщиной 0,7 мм был покрыт раствором соединения-предшественника  $TiO_2$ , нанесенным методом центрифугирования. Покрытый лист стекла был затем подвергнут 10-минутному воздействию температуры  $150^\circ C$ , для испарения растворителя, а затем в течение примерно 1 часа - воздействию температуры  $400^\circ C$ , для осуществления уплотнения слоя  $TiO_2$ .

На полученный стеклянный лист, покрытый  $TiO_2$ , была методом трафаретной печати нанесена паста, содержащая 75 мас.% стеклофритты с высоким показателем преломления ( $Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO-SiO_2$ ) и 25 мас.% органического носителя (этилцеллюлозы и органического растворителя), и подвергнута воздействию этапа сушки (10 минут при  $150^\circ C$ ).

Подложка затем обжигалась в течение примерно 10 минут при  $570^\circ C$ , с получением слоя эмали с высоким показателем преломления (12 мкм), содержащего несколько сферических пустот.

Средний размер сферических пустот и степень нанесения покрытия (площадь поверхности, покрытой  $TiO_2$ , занимаемой сферическими пустотами) были измерены путем анализа изображений, проведенного на трех различных образцах с возрастающей толщиной слоя  $TiO_2$ .

Ниже в Таблице показан средний размер сферических пустот, степень нанесения покрытия и степень помутнения полученной подложки, для повышенных содержаний  $TiO_2$ , по сравнению с отрицательным контролем, сделанным за счет нанесения покрытия в виде стеклофритты с высоким показателем преломления, непосредственно на кальциево-натриевом стекле.

	Отрицательный контроль	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Толщина слоя $TiO_2$ после уплотнения	0	26 нм	32 нм	39 нм
Средний размер сферических пустот	-	1,1 мкм	1,4 мкм	3,6 мкм
Степень нанесения покрытия	-	49,9%	65%	73,1%
Степень помутнения IEL	12,9%	56,0%	74,1%	75,2

Слой эмали с высоким показателем преломления согласно отрицательному контролю был свободен от сферических пустот, расположенных на дне слоя эмали.

Повышение количества оксида металла привело к повышению среднего размера сферических пустот, образованных на границе раздела стекло/эмаль, области, занимаемой пустотами, и степени помутнения полученного слоя IEL.

Эти экспериментальные данные ясно показывают, что сферические пустоты на дне слоя эмали возникают вследствие взаимодействия слоя оксида металла с вышележащей стеклофриттой с высоким показателем преломления.

Фигура 3 показывает ракурс проекции (слева) и поперечный разрез (справа) для каждого из вышеприведенных Примеров 1, 2 и 3 согласно настоящему изобретению.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ изготовления многослойной подложки для светоизлучающего устройства, содержащий, по меньшей мере, следующие этапы:

(а) обеспечения стеклянной подложки (1), обладающей показателем преломления при 550 нм, составляющим 1,45-1,65,

(b) нанесения покрытия в виде слоя (2) оксида металла на одну сторону стеклянной

подложки, причем оксид металла выбран из группы, состоящей из  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  и их смесей,

5 (с) нанесения покрытия в виде стеклофритты (3), обладающей показателем преломления при 550 нм от 1,70 до 2,20, на упомянутый слой (2) оксида металла, причем упомянутая стеклофритта содержит, по меньшей мере, 30 мас.% и самое большее 75 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,

10 (d) отжига полученной покрытой стеклянной подложки при температуре, составляющей 530-620°C, вызывающего взаимодействие оксида металла с плавящейся стеклофриттой и образование слоя (4) эмали с высоким показателем преломления, с множеством сферических пустот (5), внедренных в нижний участок слоя эмали вблизи границы раздела со стеклянной подложкой.

2. Способ по п. 1, в котором слой оксида металла обладает толщиной 5-80 нм, предпочтительно 10-40 нм, более предпочтительно 15-30 нм.

15 3. Способ по п. 1, в котором показатель преломления стеклофритты составляет 1,80-2,10.

4. Способ по п. 1, в котором стеклофритта содержит, по меньшей мере, 50 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 60 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

20 5. Способ по п. 1, в котором плавление стеклофритты с высоким показателем преломления осуществляют при температуре, составляющей 540-600°C.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащий (е) нанесение покрытия в виде прозрачного электропроводящего слоя (TCL) на слое (4) эмали с высоким показателем преломления.

25 7. Многослойная подложка, получаемая способом по любому из предыдущих пунктов, содержащая:

(i) стеклянную подложку (1), имеющую показатель преломления 1,45-1,65,

(ii) слой (4) стеклоэмали с высоким показателем преломления, содержащий, по меньшей мере, 30 мас.% и самое большее 75 мас.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и обладающий показателем преломления, при 550 нм от 1,70 до 2,20,

30 характеризующаяся тем, что множество сферических пустот (5) встроены в слой эмали с высоким показателем преломления вблизи границы раздела слоя эмали с нижележащей стеклянной подложкой, причем, по меньшей мере, 95%, предпочтительно, по меньшей мере, 99% и более предпочтительно по существу все сферические пустоты имеют диаметр, значительно меньший, чем половина толщины слоя эмали, и  
35 расположены в нижней половине слоя эмали с высоким показателем преломления вблизи границы раздела (7) с нижележащей стеклянной подложкой (1).

8. Многослойная подложка по п. 7, в которой сферические пустоты имеют средний эквивалентный сферический диаметр 0,2-8 мкм, предпочтительно 0,4-4 мкм, более предпочтительно 0,5-3 мкм.

40 9. Многослойная подложка по п. 7, в которой толщина слоя эмали с высоким показателем преломления составляет 3-25 мкм, предпочтительно 4-20 мкм и более предпочтительно 5-15 мкм.

10. Многослойная подложка по п. 7, в которой сферические пустоты находятся в контакте с нижележащей стеклянной подложкой.

45 11. Многослойная подложка по п. 7, в которой сферические пустоты образуют монослой из отдельных пустот в контакте с нижележащей стеклянной подложкой (1).

12. Многослойная подложка по любому из пп. 7-11, дополнительно содержащая (iii) прозрачный электропроводящий слой (6) на слое (4) эмали с высоким показателем

преломления.

5

10

15

20

25

30

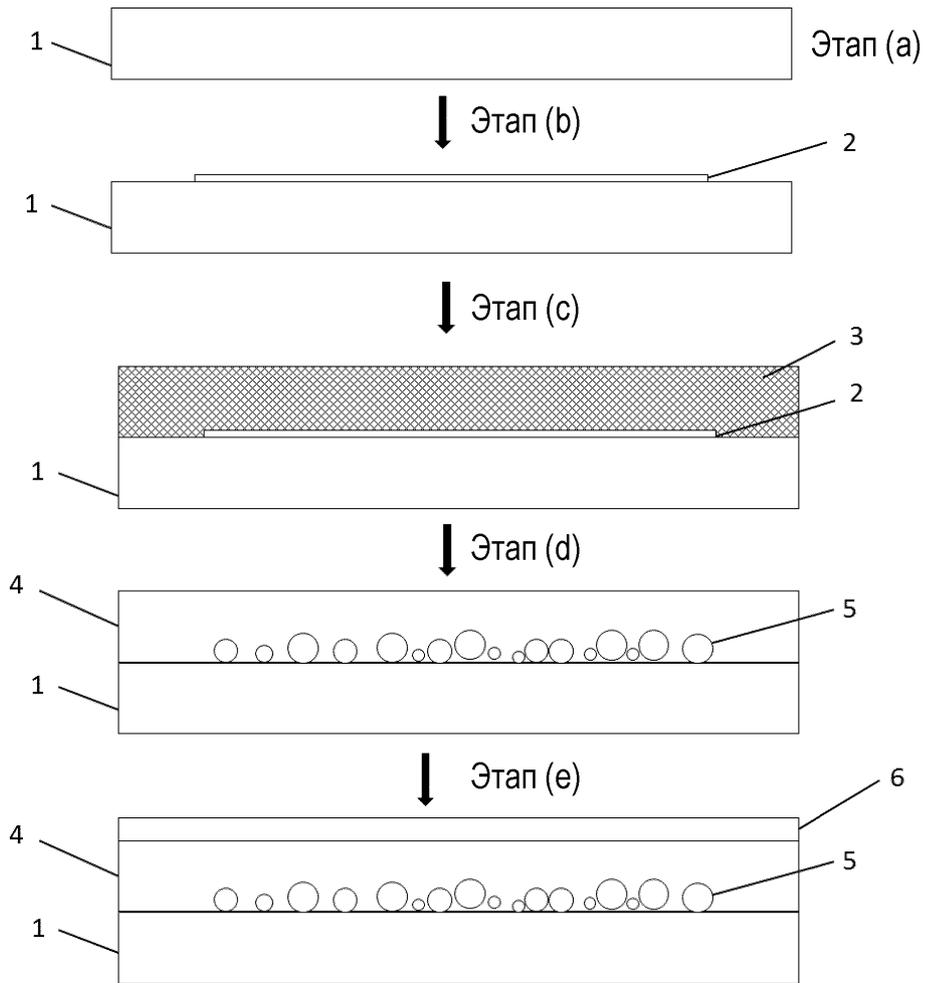
35

40

45

1

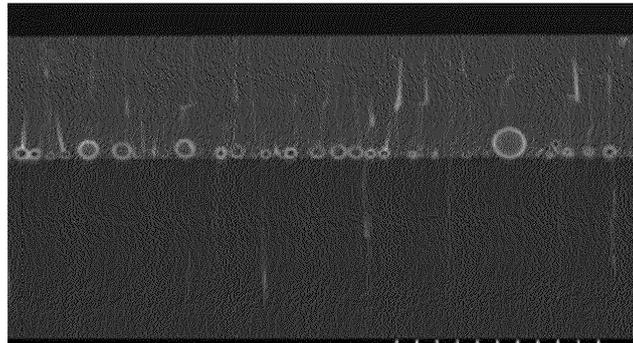
1/2



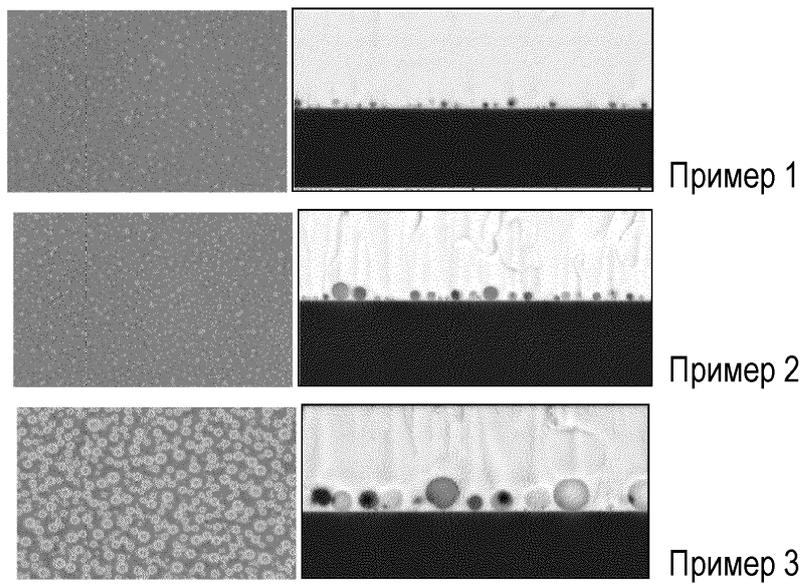
ФИГ. 1

2

2/2



ФИГ. 2



ФИГ. 3