



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105210208 B

(45)授权公告日 2018.05.15

(21)申请号 201480028337.1

(22)申请日 2014.03.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105210208 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(30)优先权数据
13160911.7 2013.03.25 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/NL2014/050184 2014.03.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/158018 EN 2014.10.02

(73)专利权人 荷兰应用自然科学研究组织TNO
地址 荷兰海牙

(72)发明人 斯蒂芬·哈尔凯马
尼科尔·玛丽亚·马西亚斯·默伦
戴克斯-基希根
伦茨·耶罗·万埃

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
代理人 康泉 王珍仙

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

G02B 5/02(2006.01)

C09D 7/61(2018.01)

(56)对比文件

WO 2012054318 A1,2012.04.26,

CN 1316105 A,2001.10.03,

WO 2011109302 A2,2011.09.09,

WO 2012054318 A1,2012.04.26,

TW 201217444 A,2012.05.01,

CN 1808669 A,2006.07.26,

KR 20070054048 A,2007.05.28,

Colin R. Crick,et,al.A general method for the incorporation of nanoparticles into superhydrophobic films by aerosol assisted chemical vapour deposition.《Journal of Materials Chemistry A》.2013,第4338页左栏第24行至第4341页左栏第15行.

审查员 叶颖惠

权利要求书2页 说明书11页 附图11页

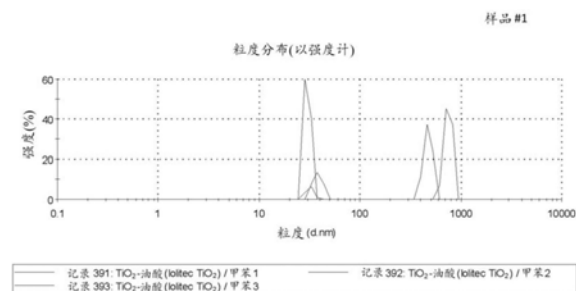
(54)发明名称

纳米复合物、其制造方法、用于电子装置的屏障结构及包含其的OLED

(57)摘要

本发明涉及一种包含具有小于10nm粒度的初级纳米粒子的纳米复合物,所述初级纳米粒子形成具有双峰粒度分布的聚结物,所述聚结物分散于聚合物基质中,其中,基于所述聚结物的总重量,该纳米复合物包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的聚结物和小于20wt.%的具有至少100nm、优选至少400nm粒度的聚结物。纳米粒子的表面可用表面改性剂改性。该组合物可有利地用作诸如有机发光二极管(OLED)的电子装

置的高折射屏障结构中的两个无机层之间的有机层。



1. 一种纳米复合物,所述纳米复合物包含具有小于10nm粒度的初级无机纳米粒子,所述初级无机纳米粒子形成分散在聚合物基质中的大聚结物和小聚结物,其中,所述大聚结物具有至少100nm的粒度,且小聚结物具有小于30nm的粒度,其中所述小聚结物的含量为所述聚结物的总重量的10wt.%至80wt.%且所述大聚结物的含量为所述聚结物的总重量的0.1wt.%至20wt.%,并且

其中所述纳米复合物具有至少1.5的折射率。

2. 根据权利要求1所述的纳米复合物,其中所述大聚结物具有至少400nm粒度,且基于所述聚结物的总重量的含量为0.1wt.%至20wt.%。

3. 根据权利要求1所述的纳米复合物,其中所述纳米粒子的材料具有至少2的折射率。

4. 根据权利要求3所述的纳米复合物,其中所述纳米粒子包含TiO₂、ZrO₂、非晶硅、PbS和/或ZnS。

5. 根据权利要求4所述的纳米复合物,其中所述纳米粒子包含氧化钛。

6. 根据权利要求3至5中任一项所述的纳米复合物,进一步包含具有小于2的折射率的纳米粒子。

7. 根据权利要求6所述的纳米复合物,包含含有CaO的纳米粒子。

8. 根据权利要求1所述的纳米复合物,其中所述纳米粒子进一步包含选自由膦酸、硼酸、羧酸及胺组成的组中的表面改性剂。

9. 根据权利要求8所述的纳米复合物,其中所述表面改性剂为油酸。

10. 根据权利要求1所述的纳米复合物,其中所述基质中的所述纳米粒子的体积百分比为10%至80%。

11. 根据权利要求1所述的纳米复合物,其中所述基质具有1.4至1.6的折射率。

12. 根据权利要求1所述的纳米复合物,其中所述聚合物基质为脂族或芳族环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、饱和烃丙烯酸酯、聚硅氧烷、聚酰亚胺或它们的混合物中的一种。

13. 根据权利要求1所述的纳米复合物,其中,通过动态光散射测量的粒度分布图中的两个最高峰的尺寸比D₂/D₁在5.5至8的范围内。

14. 根据权利要求1所述的纳米复合物,所述纳米复合物呈厚度为1微米至1000微米的层的形式。

15. 一种制造根据权利要求1至14中任一项所述的纳米复合物的方法,包含以下步骤:

(a) 提供具有疏水改性表面的无机材料纳米粒子在介质中的分散体,其中,基于所述聚结物的总重量,所述分散体包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的小聚结物和0.1wt.%至20wt.%的具有至少100nm粒度的大聚结物,

(b) 将所述纳米粒子的所述分散体引入可固化有机物质中,及

(c) 固化所述有机物质。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中步骤(a)包含:

(i) 提供具有单峰粒度分布的无机纳米粒子的分散体,

(ii) 用表面改性剂处理所述纳米粒子以使所述纳米粒子具有疏水性,及

(iii) 添加极性质子溶剂以获得具有多峰粒度分布的改性无机粒子的分散体。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中步骤(a)包括:

(a1) 提供无机材料纳米粒子在水介质中的分散体,其中,基于所述聚结物的总重量,所述分散体包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的小聚结物和0.1wt.%至20wt.%的具有至少400nm粒度的大聚结物,

(a2) 添加表面改性剂至所述分散体中,从而获得改性纳米粒子。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中步骤(a1)包含以下步骤:

(i) 提供无机材料的初级纳米粒子在水介质中的分散体,所述初级纳米粒子具有小于10nm的粒度,

(ii) 调节pH至低于4的值,从而形成具有小于30nm粒度的小聚结物,及

(iii) 调节pH至至少4的值,从而形成具有至少400nm粒度的大聚结物。

19. 根据权利要求15至18中任一项所述的方法,进一步包含形成所述可固化有机物质的层的步骤,所述有机物质包含分散于其中的所述改性纳米粒子,所述形成所述可固化有机物质的层的步骤先于固化所述有机物质的步骤。

20. 一种纳米复合物,所述纳米复合物通过如权利要求15至19中任一项所述的方法获得。

21. 一种用于电子装置的屏障结构,包含介于两个无机层之间的根据权利要求14或20所述的纳米复合物的层。

22. 根据权利要求21所述的屏障结构,其中所述无机层包含SiN。

23. 一种有机发光二极管(OLED),包含:

阴极层,

有机电致发光层,

阳极层,及

至少一个根据权利要求21所述的屏障结构。

24. 根据权利要求23所述的有机发光二极管,包含两个根据权利要求21所述的屏障结构,其中一个屏障结构放置于所述阴极层的外侧上并且另一个屏障结构放置于所述阳极层的外侧上,两个屏障结构均包括根据权利要求14所述的纳米复合物的层。

纳米复合物、其制造方法、用于电子装置的屏障结构及包含其的OLED

技术领域

[0001] 本发明属于发光二极管(LED)、特别是有机发光二极管(OLED)领域,并且涉及一种包含纳米粒子的组合物(纳米复合物)、其制造方法及所述组合物在电子装置(优选OLED)的屏障结构中的应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)潜在地提供了优于其他显示技术,诸如液晶显示器(LCD)的许多优势,因为其允许制造轻薄的可挠性显示器。相比于LCD,基于OLED的显示器的优势为其不需要背光,背光使得LCD能耗高。

[0003] OLED通常包括由透明导电材料(例如氧化铟锡(“ITO”))形成的阳极、金属阴极(例如锂、镁、铟、钙或钡)及置于阴极与阳极之间的有机层。跨越阴极及阳极施加电场分别使得电子和空穴注入有机层中并且移动通过装置。发射光可通过(半)透明阳极和/或阴极离开OLED。

[0004] 为了提供的寿命足够的OLED,将屏障结构用于保护脆弱的有机层免受来自环境的水分及氧气的影响。屏障结构通常包含一个或多个无机薄层,或这可包含彼此交替的有机及无机薄层。

[0005] 本发明的一个目标为提供一种用于诸如OLED的电子装置的屏障结构。具体地,本发明试图提供一种用于屏障结构的组合物,该屏障结构具有良好屏障特性,诸如低的水及氧气渗透,且同时具有优异的光学特性且可用于高功效OLED中。本发明的另一目标为提供一种可用于可挠性OLED中的屏障结构。

发明内容

[0006] 为了更好地满足本发明提供的一个或多个前述需要,在一个方面中,纳米复合物包含具有小于10nm的粒度的初级纳米粒子,所述初级纳米粒子形成分散于聚合物基质中的聚结物,其中,基于所述聚结物的总重量,该纳米复合物包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的聚结物以及小于20wt.%的具有至少100nm、优选400nm粒度的聚结物。

[0007] 在另一个方面中,本发明提供一种制造本发明的纳米复合物的方法,包含以下步骤:

[0008] (a) 提供具有疏水改性表面的无机材料纳米粒子在介质中的分散体,其中,基于所述聚结物的总重量,该分散体包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的粒度和小于20wt.%的具有至少100nm粒度的粒子,

[0009] (b) 将纳米粒子的分散体引入可固化有机物质中,及

[0010] (c) 固化有机物质。

[0011] 在另一个方面中,本发明提供一种通过本发明的方法可获得的纳米复合物。在又一个方面中,提供一种用于电子装置的屏障结构,包含根据本发明的纳米复合物层的所述

屏障结构形成于两个无机层之间。

[0012] 在另一个方面中,本发明提供一种有机发光二极管(OLED),包含:阴极层、有机电致发光层、阳极层和根据本发明的屏障结构。

具体实施方式

[0013] 因此,本发明提供一种尤其适合于电子装置中的屏障结构的纳米复合物,该纳米复合物包含基质和分散于基质中的纳米粒子。纳米粒子显示双峰(或多峰)粒度分布,该分布提供纳米复合物的有利光学特性。

[0014] 嵌入基质中之纳米粒子优选地包含无机材料,诸如金属或类金属、它们的氧化物、硫化物。此外,也可以为不同无机材料的混合物。在纳米粒子下,理解为粒子具有1 μ m以下的直径。

[0015] 为了增加基质的折射率,无机材料优选具有至少2、更优选至少2.2的折射率。材料的高折射率使得当纳米粒子嵌入基质中时,整个组合物可以具有高折射率。可通过本领域技术人员已知的常用方法,例如通过椭圆光度法测量折射率。具有高折射率的合适的无机材料的实例为TiO₂(锐钛矿,n=2.45;金红石,n=2.70)、ZrO₂(n=2.10)、非晶硅(n=4.23)、PbS(n=4.20)及ZnS(n=2.36)。优选使用金红石TiO₂、锐钛矿TiO₂或板钛矿且更优选地使用金红石TiO₂或锐钛矿TiO₂作为纳米粒子的材料。也可使用不同材料的混合物。

[0016] 具有高折射率的纳米粒子优选尺寸足够小以使得不发生不均匀散射(米氏散射(Mie-scattering))。对于直径始于约100nm的粒子而言,米氏散射通常是显著的。

[0017] 本发明中用于在基质中形成分散体的纳米粒子至少具有双峰粒度分布。尽管这在理论上通过使用本身具有不同尺寸的粒子来达成,但发明人发现尤其有利并且最实用的是通过将初级纳米粒子聚结为具有所需尺寸的簇(该簇充当单独的粒子)来达成该双峰粒度分布。

[0018] 因此,在本发明中,纳米粒子优选地由初级纳米粒子(即所合成的粒子)组成,其优选地具有小于10nm的直径,更优选在3nm至7nm的范围内。使用cryoTITAN(300kV FEG显微镜,FEI)通过TEM测定初级粒度。初级纳米粒子聚集以形成较大粒子或聚结物,从而聚结物的粒度分布使得小聚结物和大聚结物二者优选地均存在。在聚结物的粒度下,意味着聚结物整体的尺寸(直径)。在整个说明书中,术语“纳米粒子”意指单个粒子或者初级纳米粒子的聚结物。

[0019] 具体地,一部分聚结物具有优选小于80nm、更优选小于50nm、更优选小于30nm的直径。聚结物的粒度可经超声波处理而优化,该超声波处理允许将较大聚结物转化为具有预定尺寸的聚结物。基于所述聚结物的总重量,本发明的纳米复合物优选地包含10wt.%至80wt.%、更优选地包含30wt.%至50wt.%的该簇。为了获得最佳散射特性,另一部分纳米粒子以较大簇的形式存在。优选地,这些簇具有至少100nm的粒度(直径),更优选至少200nm、更优选至少400nm、更优选至少500nm、更优选范围在400nm至800nm的粒度(直径)。在簇直径为约600nm的情况下获得良好结果。基于所述聚结物的总重量,本发明的纳米复合物优选地包含至少0.1wt.%的该簇,优选小于20wt.%、更优选小于5wt.%、甚至更优选1wt.%至3wt.%的该簇。使用Malvern ZetasizerNano ZS通过动态光散射(DLS)测量聚结物的粒度。

[0020] 粒度分布优选为双峰,然而,不排除更多峰并且粒度分布也可为多峰的,只要上述两个峰存在并且具有通过DLS测量的最高强度。

[0021] 纳米粒子的粒度分布另外特征可为粒度分布图中所观测的两个最高峰。当通过DLS测量时,该图通常显示信号强度作为粒度的函数。若 I_1 和 I_2 为分别在30nm的尺寸下及至少100nm的尺寸下用DLS观测所测量的两个最高强度,且 D_1 和 D_2 为测量这些峰强度的对应尺寸(直径),则两个峰的尺寸比为 D_2/D_1 。经观测该尺寸比优选在5.至8、更优选6至7.5的范围内。该尺寸比还可换算成体积比 V_2/V_1 ,其中体积 V_1 和 V_2 以 nm^3 为单位、由对应直径 D_1 和 D_2 计算。体积比优选在100至1000的范围内,优选250至400。

[0022] 为了使分散特性最佳,本发明中使用的纳米粒子优选包含表面改性剂以使纳米粒子具有疏水性。在不经表面改性的情况下,纳米粒子将仅可分散于诸如水和醇的亲水性溶剂中。纳米粒子由于改性剂而可分散于疏水性溶剂及非极性溶剂(例如烃,诸如甲苯、二甲苯;或1-丁酮)中。

[0023] 改性剂应粘附至纳米粒子。优选地,改性剂与纳米粒子表面的羟基反应(在纳米粒子含有金属氧化物的情况下,其通常在水介质中合成)。合适的化合物例如膦酸、硼酸、羧酸(诸如乙酸、油酸)、胺(诸如烷基胺)。优选地,使用具有长链(脂肪酸)(例如至少C10,优选至少C14、更优选至少C18)的羧酸(诸如油酸)。通过油酸获得极佳结果。

[0024] 除了如上文所述的具有高折射率的纳米粒子以外,基质还可包含具有较低折射率(低于2)的纳米粒子,其可用于其他特性,例如吸湿。该材料的实例为CaO($n=1.8$)。在一个优选的实施方式中,基质包含 TiO_2 (金红石或锐钛矿)和CaO纳米粒子。优选地,纳米复合物包含0.01wt.%至15wt.%的CaO纳米粒子,优选2wt.%至15wt.%、更优选为5wt.%至10wt.%的CaO纳米粒子,用于具有约20微米厚度的层。这些CaO纳米粒子优选具有小于500nm的直径更优选小于200nm、最优选100nm以下,例如20nm至50nm。这种小纳米粒子并不促进光散射且因此就其本身而言“不可见”。若与基质的折射率的差异小,例如0.05,则达成该效应。在CaO粒子的情况下,基质可在该情况下具有约1.75的折射率。

[0025] 本发明中使用的纳米粒子分散于基质中。基质优选为有机基质,且更优选为聚合物基质。例如可通过固化可固化有机化合物获得该基质,例如通过单体的聚合和/或通过聚合物的交联获得该基质。

[0026] 基质呈固化状态的纳米复合物优选具有至少1.5的折射率,更优选至少1.7、最优选至少1.75。当基质具有至少1.75至1.8的折射率时获得最佳结果。因此,高折射率聚合物尤其适合作为本发明中的基质。

[0027] 适合于基质的聚合物优选为具有极性基团的聚合物。用于基质的合适的材料的实例为丙烯酸酯(诸如脂族或芳族环氧丙烯酸酯)、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、饱和烃丙烯酸酯。另一组合适的基质材料为聚硅氧烷。通过芳族聚硅氧烷(诸如苄基聚硅氧烷)获得良好结果。此外,聚酰亚胺适合作为纳米粒子的聚合物基质。优选使用丙烯酸酯或基于丙烯酸酯的基质。聚合物的折射率优选为1.2至1.6,更优选为1.4至1.6。更优选地,基质的聚合物的折射率为至少1.5。

[0028] 优选以层形式制得本发明的纳米复合物。层应了解为给定材料的区域,其厚度与其长度及宽度相比较小。层的实例包括薄片、箔片、膜、叠层、涂层等。如本文所用,层不必为平面的,而是可为弯曲、折叠或者波状的,例如以至少部分包封另一组件。本发明的层优选

具有1微米至1000微米的厚度,更优选为1微米至100微米、更优选为2微米至50微米且更优选为5微米至20微米。

[0029] 聚结粒子的量可取决于层的厚度。对于具有约100微米厚度的层,优选在直径至少为400nm的聚结物中具有0.1wt.%至1wt.%的粒子,优选为0.2wt.%至0.8wt.%的粒子。在小于0.1wt.%的浓度下,所得层将不呈现足够的散射。在大于1wt.%的值下,散射可能太高且引起光学损耗。对于具有约20微米厚度的层,优选0.4wt.%至5wt.%(0.05–1.5%(体积))的纳米粒子聚结于具有至少400nm直径的聚结物中。对于较薄层(5微米至20微米),浓度可为2wt.%至20wt.%。此外,具有不同粒子浓度的若干层的组合是可能的。

[0030] 基质中的纳米粒子的特定分布由如上所述的大聚结物与小聚结物的最佳比表征,其提供所得系统的优异的光学特征。具体地,由所述组成物制备的有机层具有有机层的高折射率,并且同时在其用于电子装置的屏障层中时呈现高光外耦合效率。

[0031] 在另一个方面中,本发明提供一种制造本发明的纳米复合物的方法,包含以下步骤:

[0032] (a) 提供具有疏水改性表面的无机材料纳米粒子在介质中的分散体,其中基于所述聚结物的总重量,该分散体包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的粒子和小于20wt.%的具有至少100nm粒度的粒子,

[0033] (b) 将纳米粒子的分散体引入可固化有机物质中,及

[0034] (c) 固化有机物质。

[0035] 可以多种方法制备用于步骤(a)中的分散体。在下文中描述显示良好结果的若干方法。

[0036] 在一种该方法中,步骤包含:

[0037] (i) 提供具有单峰粒度分布的无机纳米粒子的分散体,

[0038] (ii) 通过表面改性剂处理纳米粒子以使得这些纳米粒子具疏水性,及

[0039] (iii) 添加极性质子溶剂以获得具有双峰粒度分布的改性无机粒子的分散体。

[0040] 优选地,为了提供无机纳米粒子的分散体,在溶液中合成这些纳米粒子。这优选发生在水相中。水相的优势为无机粒子(例如TiO₂)通常可良好地分散于该相中。所得初级纳米粒子优选地各自具有小于10nm的粒度并且可形成显示单峰粒度分布的较大簇。分散体应稳定,例如不应显示立即沉淀。优选地,如通过DLS测量的单峰粒度分布的最高强度峰处于10nm至100nm的范围内,优选为20nm至80nm更优选30nm至60nm。

[0041] 在随后步骤中,将纳米粒子用表面改性剂改性以与用于产生纳米复合物的可固化有机物质相容。在上文中描述了合适的表面改质剂。通常通过合并未改性纳米粒子在水介质中的分散体与表面改性剂(优选与醇一起)进行改性。具体地,当甲醇与诸如油酸的羧酸一起使用时显示良好结果。本申请的发明人相信醇确保改性纳米粒子的更好的可分散性,例如在(长)羧酸链用于表面改性的情况下,这些具疏水性且与水不太相容。改性纳米粒子的分散体可能看起来像糊浆,其优选地直至下一步骤才干燥。

[0042] 在可选的但优选的进一步的步骤中,将与可固化有机物质相容的溶剂添加至改性纳米粒子的分散体中。该溶剂优选为非极性溶剂,其可为烃,优选为芳烃,或其他合适的溶剂。使用甲苯达到良好结果。优选地,添加的溶剂还与改性纳米粒子相容。

[0043] 在后续步骤中,将极性质子溶剂添加至改性纳米粒子的分散体中。不希望受任何

理论束缚,本申请的发明人相信由于表面改性纳米粒子与极性质子溶剂的相容性较低,因此该溶剂将具有使单峰粒度分布改变成双峰的效果,该改变由较小簇与较大簇之间的粒子再分布造成。该再聚集例如将形成具有等于和大于100nm、优选至少200nm、更优选至少400nm粒度的较大簇。同时,还形成具有小于30nm粒度的较小簇。最终,该步骤中,获得无机材料纳米粒子在介质中的分散体,其中,基于所述聚结物的总重量,所述分散体包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的粒子和小于20wt.%的具有至少100nm粒度的粒子。本领域技术人员可通过常规实验容易地确定极性质子溶剂的合适的添加量。在该制备方法中,“粒子”实际上为具有不同“粒子”尺寸的初级纳米粒子的聚集体。

[0044] 所得分散体可进一步用于如上文所述的步骤(b)和(c)中以获得最终产物纳米复合物。

[0045] 产生纳米粒子的至少双峰分布的步骤未必为在有机可固化基质中引入纳米粒子之前的最后一步。在上文所述的方法中,还可在其他阶段中实现双峰分布。例如,如本申请的发明人所相信的,在合成步骤期间,已经能通过使用不同溶剂/反溶剂实现双峰分布。在表面改性步骤期间,可通过与反溶剂组合使用溶剂或通过改变pH获得双峰分布。

[0046] 然而,高度优选的是在该方法中,尽可能迟地,优选恰好在将分散体引入待固化的基质中之前产生所需双峰粒度分布。该操作的重要因为这允许以更可控方式产生分散体以便达到所需粒度分布并且还引入基质中。其间的更多处理步骤可导致粒度改变,例如由于非所需的聚结,并且因此导致更加难以控制所得尺寸。

[0047] 例如,在一个实施方式中,在表面改质步骤之前获得双峰分布。因此,该方法包含以下步骤:

[0048] (a) 提供无机材料纳米粒子在水介质中的分散体,其中,基于所述聚结物的总重量,该分散体包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的粒子和小于20wt.%的具有至少100nm、优选至少400nm粒度的粒子,

[0049] (b) 添加表面改性剂至分散体中,从而获得改性纳米粒子,

[0050] (c) 将改性纳米粒子分散于可固化有机物质中,及

[0051] (d) 固化有机物质。

[0052] 纳米粒子包含无机材料,其优选具有至少2的折射率(如上文所述)。

[0053] 在一个实施方式中,可使用来自商业来源的具有合适粒子尺寸的粒子。然而,在一个高度优选的实施方式中,本发明中使用的纳米粒子包含聚结成具有不同尺寸的簇的初级纳米粒子(如上文所述)。优选地,原位合成初级纳米粒子,因为其提供了控制粒子聚结的更大可能性。聚结为所需簇尺寸可通过水介质的pH或通过添加如上文所述的合适溶剂或反溶剂来适当控制。合适的pH范围、溶剂及反溶剂可取决于所用无机材料并且可由本领域技术人员基于应获得的所需聚结物尺寸、通过常规实验进行测定。

[0054] 可遵循以下程序作为pH方法的准则。可根据包含以下的方法提供具有双峰粒度分布的纳米粒子的分散体:

[0055] (i) 提供无机材料的初级纳米粒子在水介质中的分散体,所述初级纳米粒子具有小于10nm的粒度,

[0056] (ii) 调节pH至低于4的值,从而形成具有小于30nm粒度的聚结物,及

[0057] (iii) 调节pH至至少4的值,从而形成具有至少100nm、优选至少400nm粒度的聚结

物。

[0058] 在步骤(ii)中,调节pH至应导致形成具有小于30nm粒度的聚结物的值。在一些实施方式中,在步骤(ii)中优选使用pH 1至3。酸性pH有利于初级纳米粒子的可控聚结。在TiO₂的情况下,通过使用低于4的pH,可获得具有小于70nm粒度的聚结物。最优选地,2至3.5的pH可用于获得具有小于60nm粒度的聚结物。该酸化步骤有利于达到在表面改性步骤之后得以维持的纳米粒子的特定粒度分布。

[0059] 应理解,若已在步骤(i)中达到所需pH,例如若步骤(i)包含在酸性环境中合成初级纳米粒子,则可省去调节pH的步骤(ii)。在步骤(ii)中形成具有小于30nm粒度的簇或聚结物。

[0060] 在随后步骤(步骤(iii))中,调节pH至高于步骤(ii)中的值并且优选至至少4的pH,其中形成具有至少100nm(优选至少400nm)粒度的聚结物。更优选地,该步骤中的之pH为3至7,更优选为4至5。若使用具有至少400nm粒度的商业聚结物或粒子,则可省去该步骤。在这种状况下,在步骤(iii)中添加这些聚结物或粒子。本领域技术人员能够调节参数以使得分散体中的小簇和大簇/聚集体或粒子达到所需浓度。尽管在理论上是可能的,然而,添加具有至少400nm粒度的商业聚结物或粒子不实用且因此不推荐。添加这种粒子影响粒度分布的可控方式弱于上述方式。此外,所添加的粒子可引起更小粒子的聚集或其本身的聚集。基于这些原因,原位产生的双峰分布为高度优选的。

[0061] 由于以上步骤,获得了具有双峰粒度分布的分散体。在随后的步骤中,纳米粒子经表面改性剂改性。优选地,这在溶液中进行,其中改性剂和粒子溶解或分散于合适的溶剂或溶剂混合物中。合适的溶剂例如水和醇(例如甲醇)。例如,可使用水/醇混合物。

[0062] 在提供了纳米粒子分散体之后,将其引入(分散)到基质中,这是根据本发明的方法的步骤(b)。在下一步骤中,将改性纳米粒子分散于基质材料中。使用可固化有机物质制造基质材料。可固化优选地意指可通过化学或物理处理而转化成基本上不流动的物质(固化物质)的化合物。具体地,可固化可意指可聚合和/或可交联物质。有机物质在固化状态下优选具有1.4至1.6的折射率,更优选至少1.5。

[0063] 在一个单独的实施方式中,改性纳米粒子可与其他纳米粒子(例如CaO)混合后再进行分散。分散于基质中可例如通过如下进行:将纳米粒子以及与可固化有机物质相容的溶剂混合,然后将所涂布的纳米粒子分散于可固化有机物质中。若丙烯酸酯用作基质材料,则合适的溶剂例如甲苯、邻二甲苯、均三甲苯、戊醇。优选使用甲苯。由于有机物质可为粘性的,因此使用溶剂可降低其粘性且改善基质中的纳米粒子分布。基质中的纳米粒子体积分数优选在10%(体积)至80%(体积)的范围内,更优选为30%(体积)至60%(体积)。

[0064] 随后将分散有改性纳米粒子的基质固化,例如通过有机可固化物质的聚合和/或交联。可使用任何合适的聚合和交联方法,例如UV或热硬化。在固化之前,优选地从系统中除去溶剂,例如通过蒸发,优选地使用氮气流。

[0065] 当本发明的组合物用于形成(例如电子装置中的)层时,以上方法包括形成可固化有机物质(包含分散于其中的所涂布的纳米粒子)的层的额外步骤,该步骤在固化步骤之前进行。优选使用旋涂或浸涂在基板中形成该层。其他技术(诸如刮涂、连续卷对卷(roll-to-roll)或单片连续式(sheet-to-sheet)印刷或涂布)也是适合的。

[0066] 包含本发明纳米复合物的层尤其适用于诸如有机光伏(OPV)且尤其为有机发光二

极管 (OLED) 的电子装置的屏障系统中。如本说明书中所用的术语“有机发光二极管 (organic light-emitting diode)” (OLED) 包括金属有机小分子OLED和聚合OLED两者。这意味着能够发光的OLED中的材料为在施加适当电压时将发光的有机或聚合半导体材料。简而言之,这称作发光材料。

[0067] 具体地,所述层适合作为基于玻璃的或塑料基板OLED中的高折射率散射层,优选地作为所有设计(顶部发光、底部发光、透明)的OLED中的高折射率散射屏障和/或封装层。该层还可用作光伏装置中的光内耦合层,在(可挠性)OLED中呈光束形。

[0068] 因此,在另一方面中,本发明提供一种用于电子装置(优选OLED)的屏障系统,该屏障系统包含形成于(位于)两个无机层之间的如上文所述的层。

[0069] 第一和/或第二无机层可为例如金属或氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氮氧化物或它们的组合。这里的术语金属还包括类金属,例如硅Si。尤其适用的材料为氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、氮化铝(AlN)、氮化硅(SiN)、碳化硅(SiC)、氮氧化硅(SiON)及它们的组合。在一个优选的实施方式中,第一无机层和第二无机层两者均为SiN层。

[0070] 无机层优选比有机层更薄。在一个优选的实施方式中,无机层具有1nm至1000nm范围内、优选10nm至300nm范围内的厚度。

[0071] 根据另一方面,本发明提供包含根据本发明的屏障结构的电子装置。电子装置优选为有机光伏(OPV),更优选为有机发光二极管(OLED)。该有机发光二极管(OLED)包含阴极层、有机电致发光层、阳极层和如上文所述的屏障结构。还可存在若干个根据本发明的屏障结构。

[0072] 在各优选的实施方式中,OLED包含两个根据本发明的屏障结构,其中一个屏障结构放置于阴极层外侧上并且另一屏障结构放置于阳极层的外侧上。以此方式,两个根据本发明的屏障层提供了OLED的封装。该封装系统尤其适用于透明OLED。

[0073] 现在在以下非限制性实施例中说明本发明。

[0074] 实施例1

[0075] TiO_2 粒子的合成和改性

[0076] 市售 TiO_2 粒子获自Plasmachem和Iolitec并且声称具有<30nm(平均)的粒度。这些粒子以干燥形式供应且可良好地分散于水中。

[0077] 按照文章colloids and surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects,372(2010)41-47,“Small-molecule in situ stabilization of TiO_2 nanoparticles for facile preparation of stable colloidal dispersions”中的程序来合成 TiO_2 纳米粒子。

[0078] 在氮气环境下逐滴添加1ml的 TiCl_4 (Fluka>99%,50ml,89545)至5ml(3.95g)乙醇(Biosolve绝对脱水AR,05250502)中,在添加期间颜色变为黄色(透明)且溶液温度上升。在搅拌约5至10分钟之后,在氮气环境下添加20ml水合苕醇(Sigma reagent plus>99%,10,800-6)(95wt%)。在添加期间,颜色从黄色变为暗红色(透明)。搅拌溶液5分钟,随后将其在85℃的温度下的油浴中、在连续搅拌下置放8小时。

[0079] 再次加热5分钟之后,可见颜色从暗红色变回黄色(透明)。黄色随时间变为青黄色变为白色(2小时)。反应进行8小时,随后停止反应。在停止搅拌之后可见沉淀的材料。将分散体离心(30min,4450rpm)并且用乙醚洗涤2次(在离心的情况下)。在室温下于空气中干燥

所得白色粉末以除去乙醚。白色粉末可分散于水中,获得稳定的白色分散体。

[0080] 实施例2

[0081] 使用油酸改性TiO₂粒子

[0082] 使用具有20%输出的超声波喷嘴 (Branson) 将所合成且商业未改性的钛纳米粒子 (8g) 在水/甲醇 (70.5ml/240ml) 中 (样品NM334A、NM334B1和NM334C1) 以及水中 (样品NM334B2和NM334C2) 分散2分钟。将甲醇添加至混合物NM334B2和NM334C2中并且再次用超声波喷嘴处理所得分散体。

[0083] 将过量的油酸 (29g) 的甲醇溶液 (80.5g) 添加至所得的不透明分散体中,添加之后,粒子即刻沉淀。过量是根据覆盖粒子的全部表面积所需加上一些额外量而计算的。改性粒子通过离心来纯化并且用甲醇洗涤三次。除去甲醇并且将所得改性粒子分散在甲苯中。测定分散体的固体含量。

[0084] 使用动态光散射测量所有油酸改性的TiO₂纳米粒子的粒度分布。用不同类型的溶剂 (非极性 (己烷)、极性非质子性 (THF) 和极性质子性 (EtOH, 戊醇)) 处理最佳分散体 (根据DLS的NM334B2) 以研究获得双峰分布的可能性。使用DLS测量作为溶剂处理的函数的纳米粒子粒度分布。在室温下测量所有样品。表1总结了样品及处理。

[0085] 表1

[0086]

编号	样品标记	样品描述	样品处理	目视检验
1	NM334A1	TiO ₂ ~油酸 (Iolitec)	分散甲苯中	白色,沉淀
2	NM334B1	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	分散于甲苯中	澄清
3	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	分散于甲苯中	澄清
4	NM334C1	TiO ₂ ~油酸 (Plasmachem)	分散于甲苯中	白色,稳定
5	NM334C2	TiO ₂ ~油酸 (Plasmachem)	分散于甲苯中	白色,稳定
6	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+0.5ml己烷	澄清
7	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+1.0ml己烷	澄清
8	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+1.5ml己烷	澄清
9	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+0.5ml THF	澄清
10	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+1.0ml THF	澄清
11	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+1.5ml THF	澄清
12	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+0.5ml乙醇	澄清
13	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+1.0ml乙醇	澄清
14	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+1.5ml乙醇	澄清
15	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+0.5ml戊醇	澄清
16	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+1.0ml戊醇	澄清
17	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TN0,RJ110313-1)	0.5ml/甲苯+1.5ml戊醇	澄清

[0087] 实施例3

[0088] DLS尺寸测量

[0089] 尺寸测量方案:

[0090] 使用Malvern nanoZetasizer分析粒子分散体的尺寸测量结果。使用2分钟的平衡

时间、在25℃下于透明一次性zeta比色皿(DTS1060C)中进行尺寸测量。以10s的延迟重复各测量3次。

[0091] 设备设定如下所示：

[0092] 分散剂：甲苯

[0093] 分散剂RI：1.496

[0094] 粘度(厘泊)：0.590

[0095] 材料RI：2.00 材料绝对值：0.1

[0096] 位置：4.65

[0097] 测量角：173°背散射

[0098] 测量持续时间：自动

[0099] 图1至图22中显示了测量强度(%)相对于粒度(nm)的分布。呈现的结果为3次操作的平均值。各图中的三个分布对应于三次操作。3次操作的平均结果总结于下表2中。一些样品测量两次或在不同条件(隔夜)下进行测量，产生22个结果。

[0100] 表2

[0101]

编号	样品标记	样品描述	样品处理	Z-平均值(强度, nm)
1	NM334A1	TiO ₂ ~油酸 (Iolitec)	分散于甲苯中	峰 1: 473 nm (89%) 峰 2: 38 nm (11%)
2	NM334B1	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	分散于甲苯中	峰 1: 76 nm (77%) 峰 2: 12 nm (23%)
3	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	分散于甲苯中	40 nm
4	NM334C1	TiO ₂ ~油酸 (Plasmachem)	分散于甲苯中	峰 1: 129 nm (97%) 峰值 2: 18 nm (3%)
5	NM334C2	TiO ₂ ~油酸 (Plasmachem)	分散于甲苯中	峰 1: 133 nm (94%) 峰 2: 3463 nm (6%)
6	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml 己烷	28.4 nm
7	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.0 ml 己烷	29.4 nm
8	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 己烷	31.5 nm
8A	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 己烷 隔夜	84.5 nm
9	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml THF	39.1 nm
10	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.0 ml THF	39.6 nm
11	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml THF	38.5 nm
12	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml 乙醇	峰 1: 82 nm (81%) 峰 2: 11 nm (17%)
13	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.0 ml 乙醇	峰 1: 82 nm (81%) 峰 2: 11 nm (17%)
14	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 乙醇	峰 1: 102 nm (81%) 峰 2: 19 nm (17%)
12A	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml 乙醇 DUPLO	峰 1: 70 nm (83%) 峰 2: 10 nm (17%)
13A	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.0 ml 乙醇 DUPLO	峰 1: 96 nm (84%) 峰 2: 14 nm (10%)
14A	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 乙醇 DUPLO	峰 1: 96 nm (84%) 峰 2: 13 nm (15%)
15	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml 戊醇	峰 1: 91 nm (99%)
16	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.0 ml 戊醇	峰 1: 188 nm (82%)

[0102]

		RJ110313-1)		峰 2: 30 nm (18%)
17	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 戊醇	峰 1: 188 nm (81%) 峰 2: 27 nm (16%)
参考	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 甲苯 对照	43 nm

[0103] 在以上实施例中,用不同类型的溶剂(非极性(己烷)、极性非质子性(THF)及极性

质子性 (EtOH, 戊醇)) 处理油酸改性的TiO₂纳米粒子在甲苯中的分散体。改性的市售TiO₂纳米粒子显示的尺寸分布大于原位合成的改性纳米粒子。Iolitec纳米粒子(表2中的1号样品)在改性之后显示沉淀在甲苯中,表明粒子较大。如NM334B2制备的样品在油酸改性之后在甲苯中显示出最佳的单峰粒度分布。

[0104] 实施例还证实了可通过添加极性质子性溶剂(例如乙醇和丙醇)获得双峰分布。粒度从约40nm单峰峰值转变为双峰分布,该分布含有峰位于约20nm及约100nm的粒子(聚集体)。添加己烷和THF对粒度分布并无较大程度的影响且使用这些溶剂无法获得双峰分布。

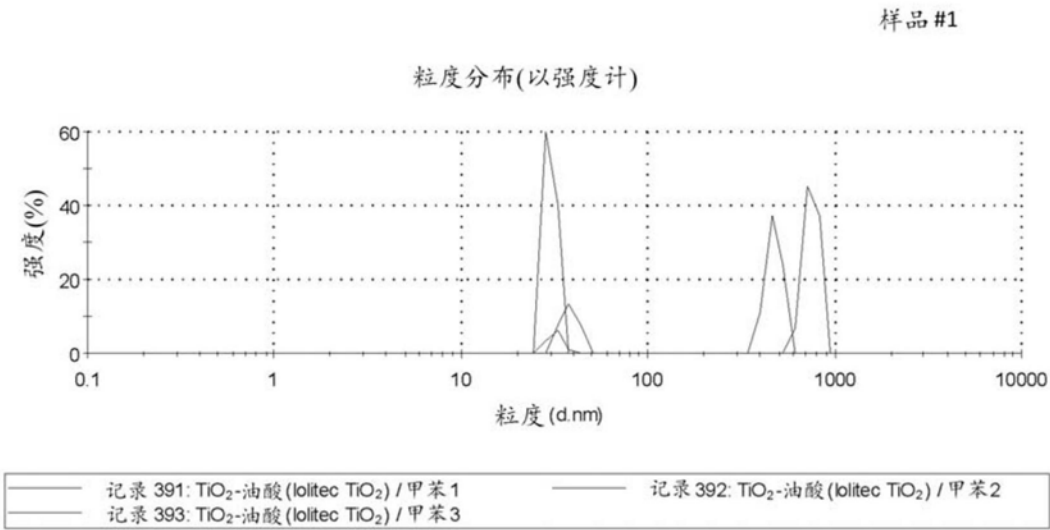


图1

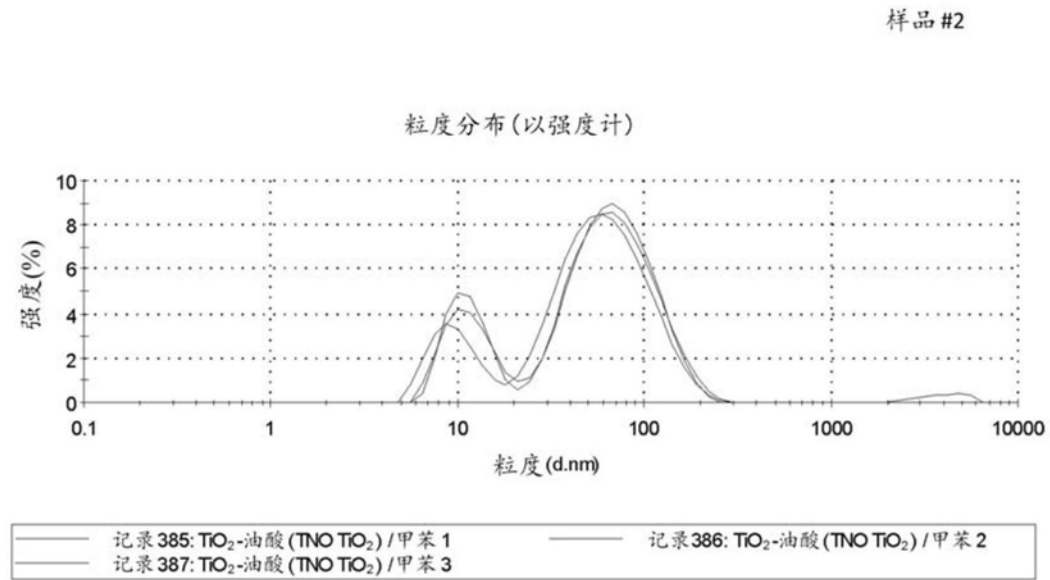


图2

样品 #3

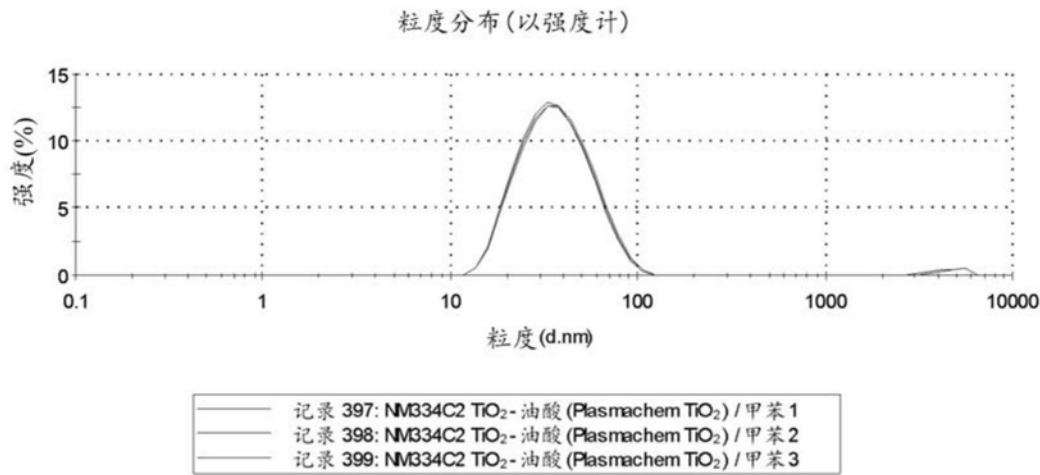


图3

样品 #4

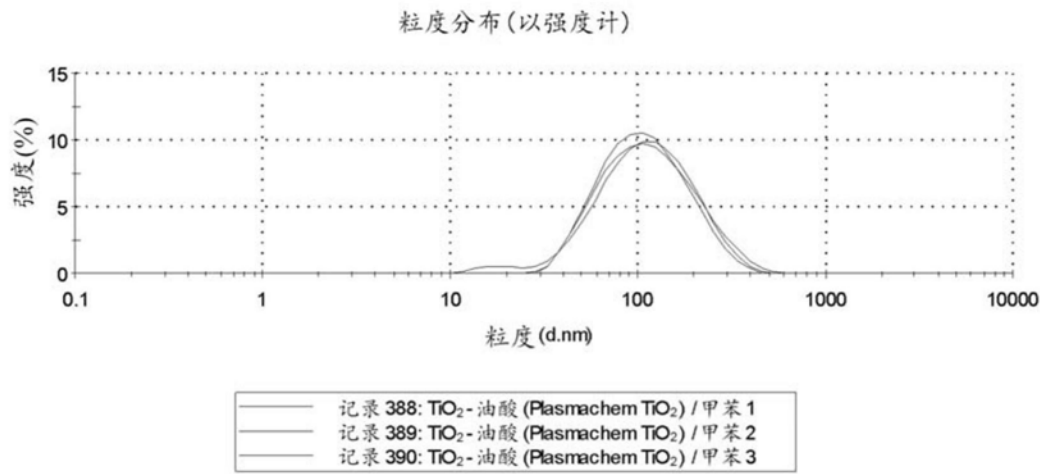


图4

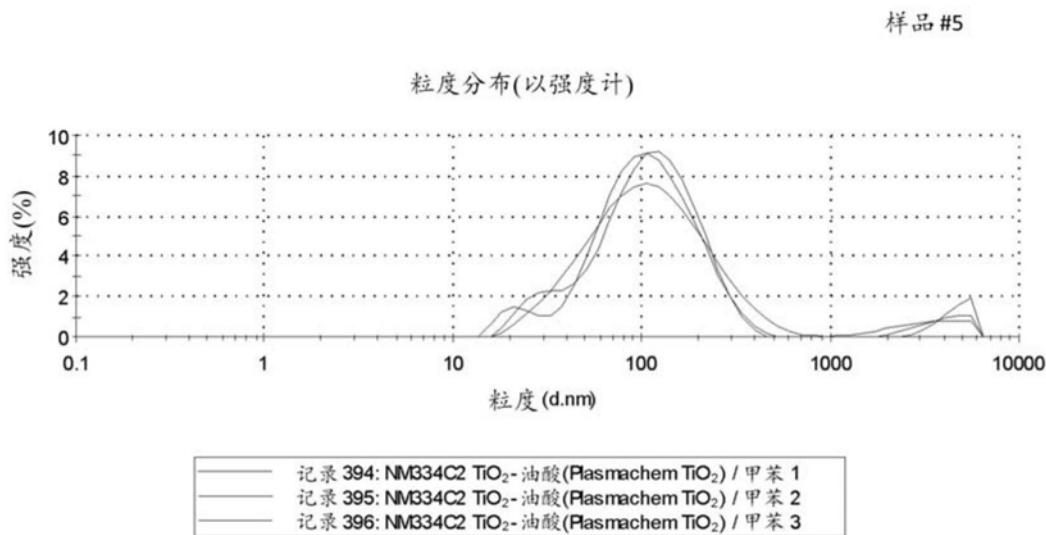


图5

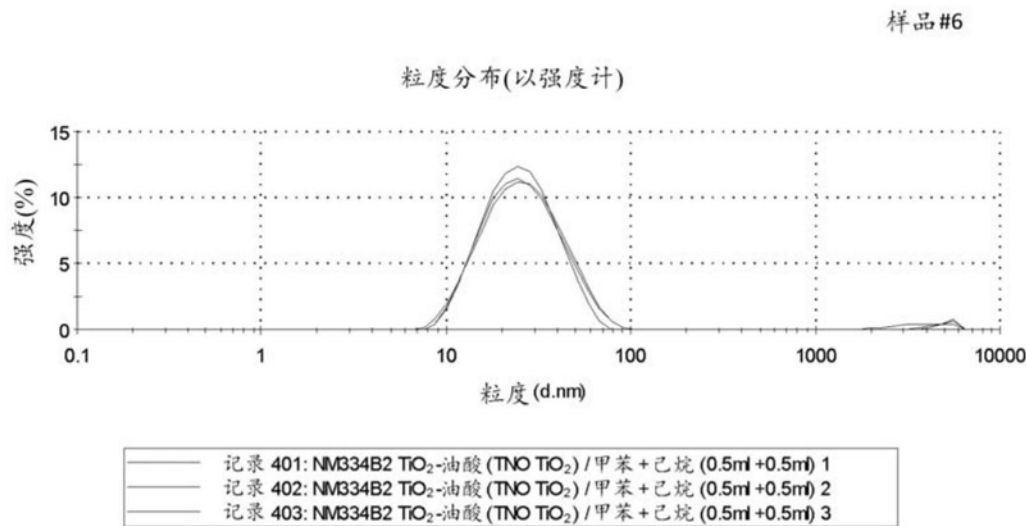


图6

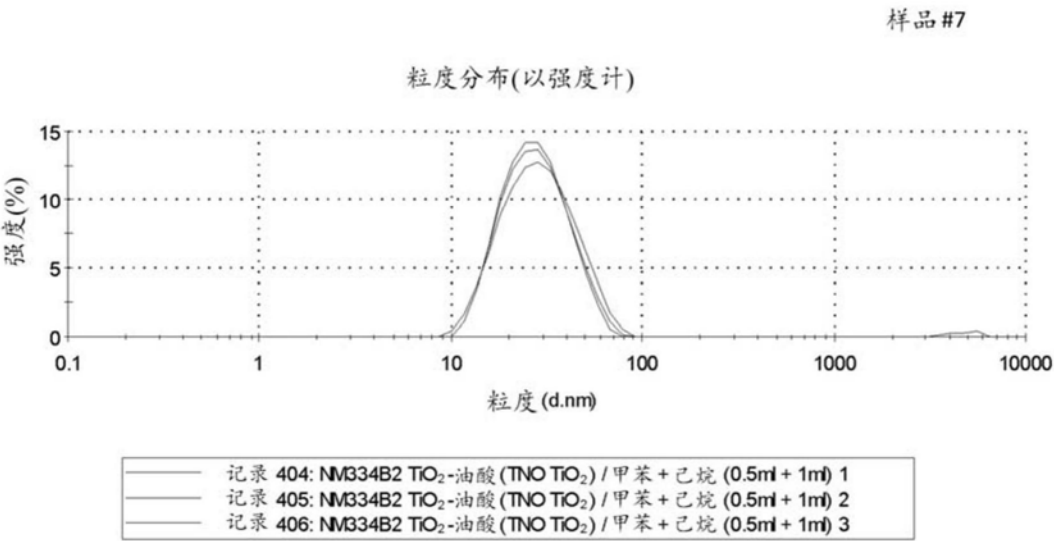


图7

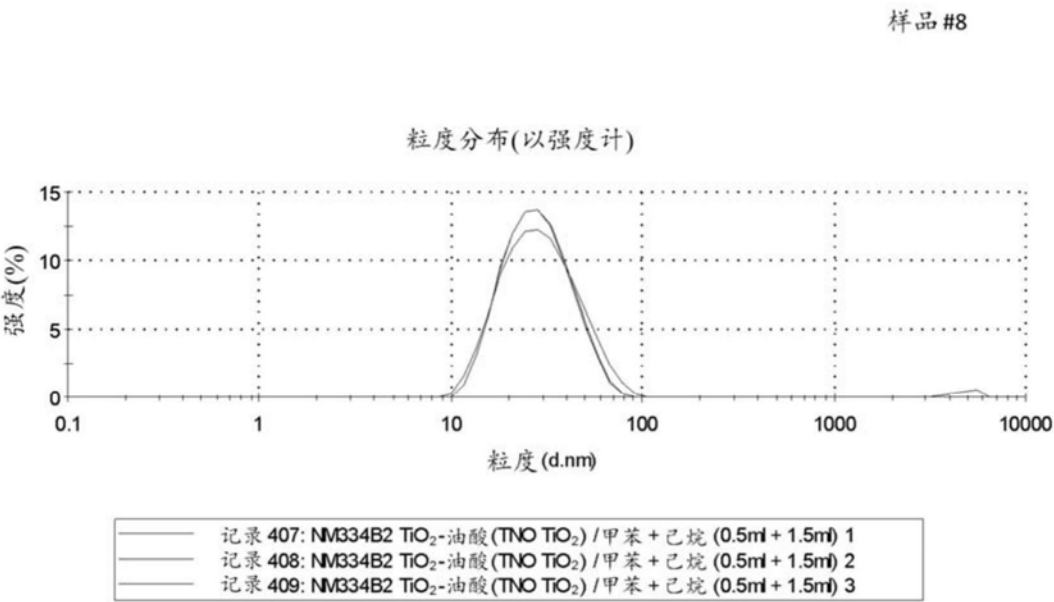


图8

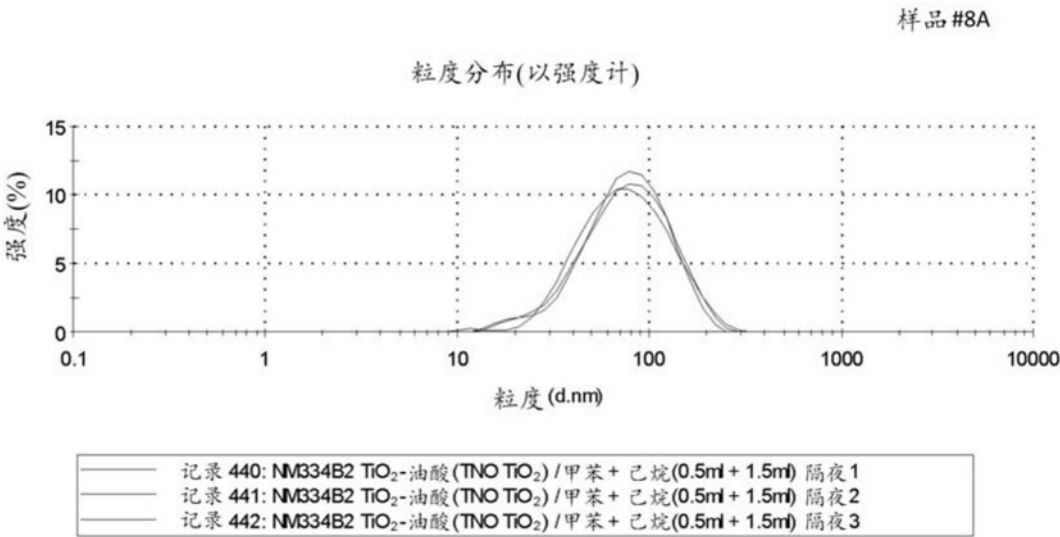


图9

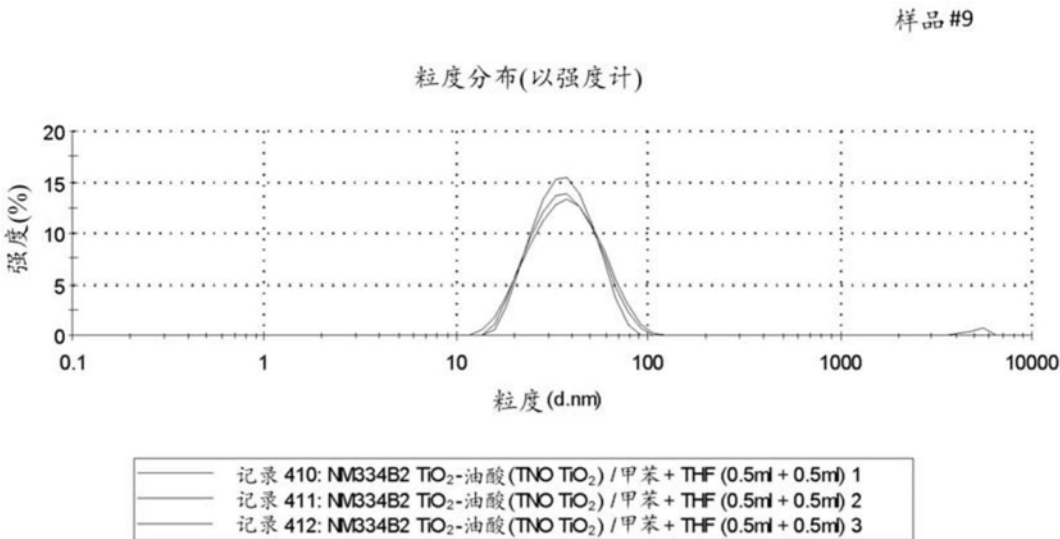


图10

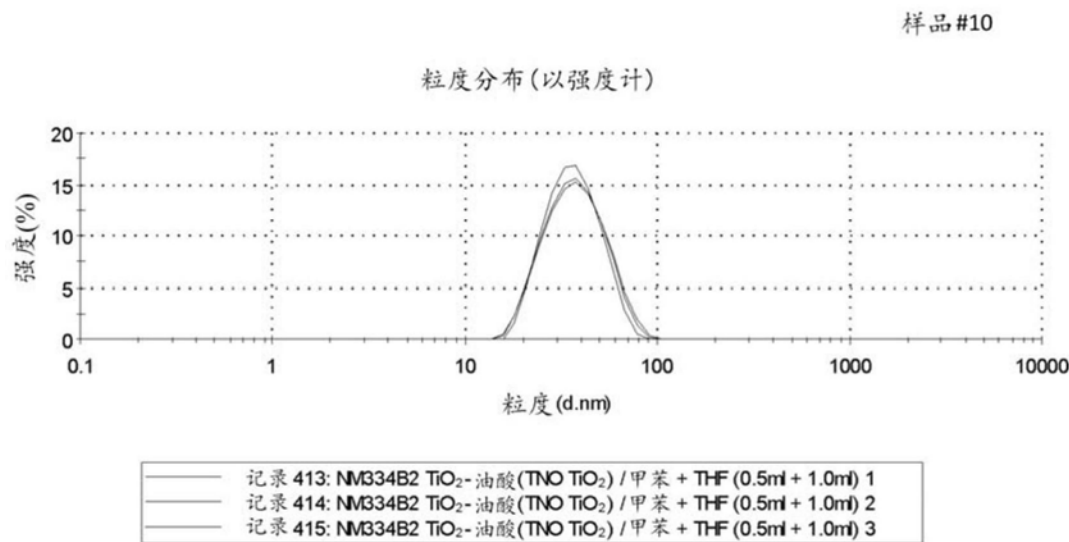


图11

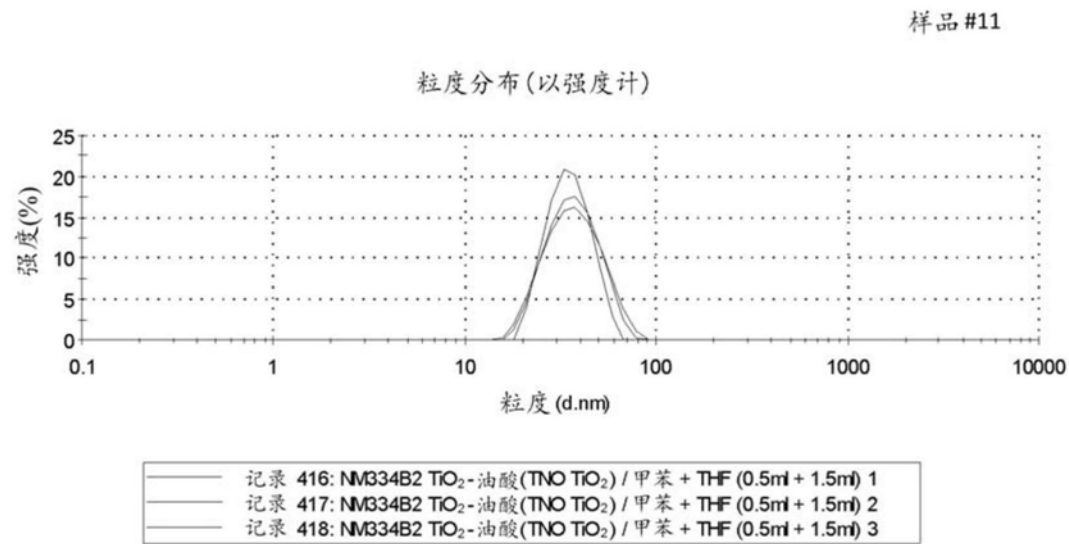


图12

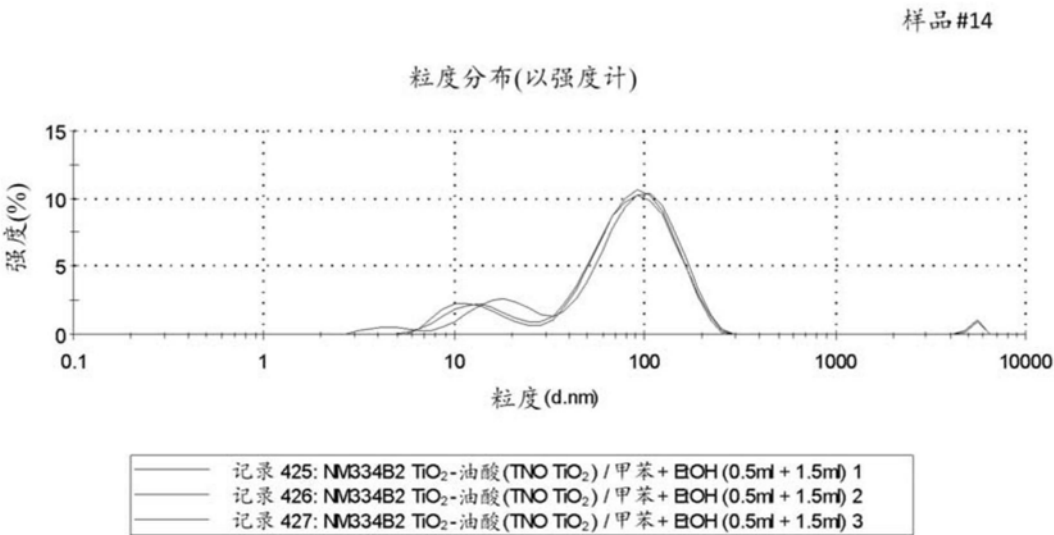


图13

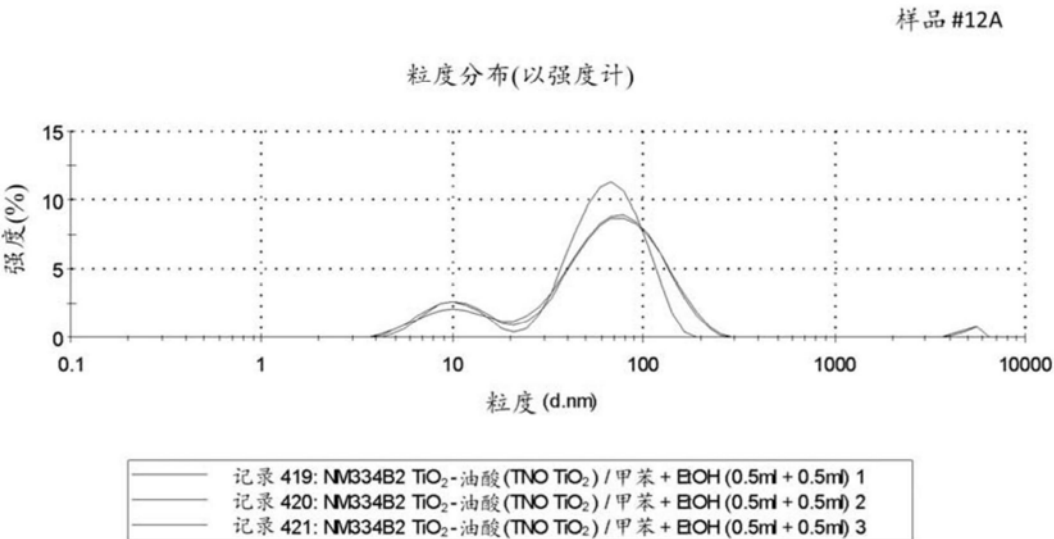


图14

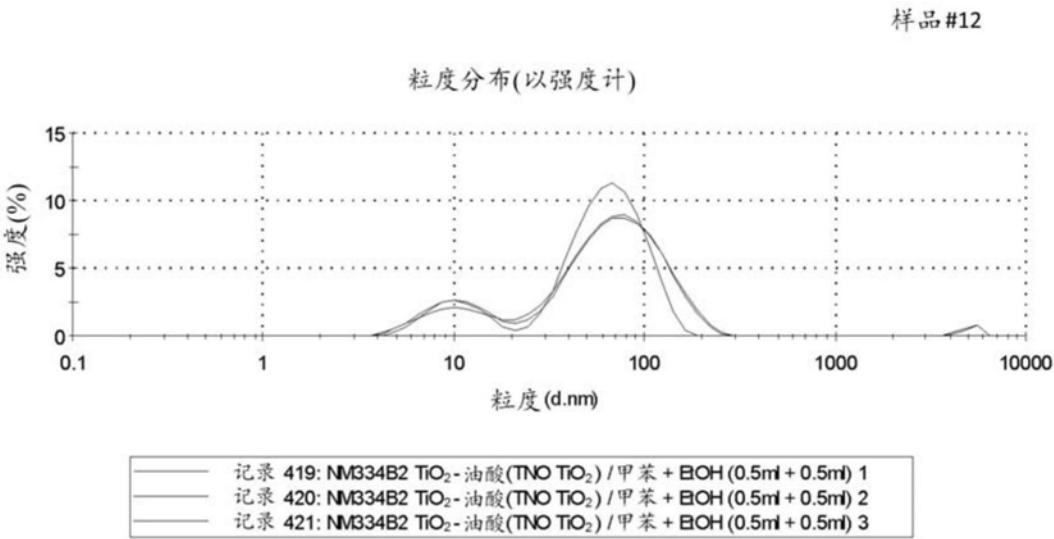


图15

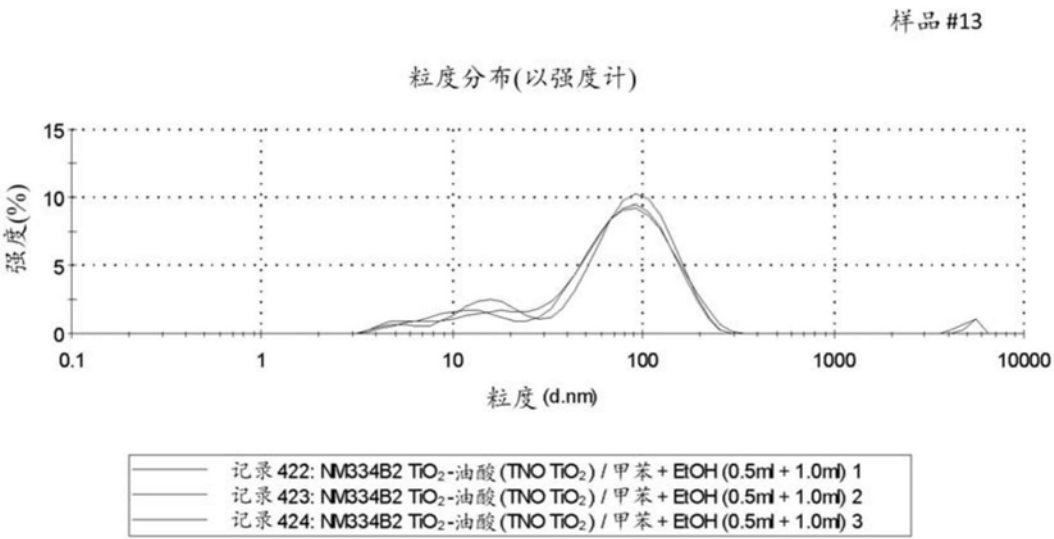


图16

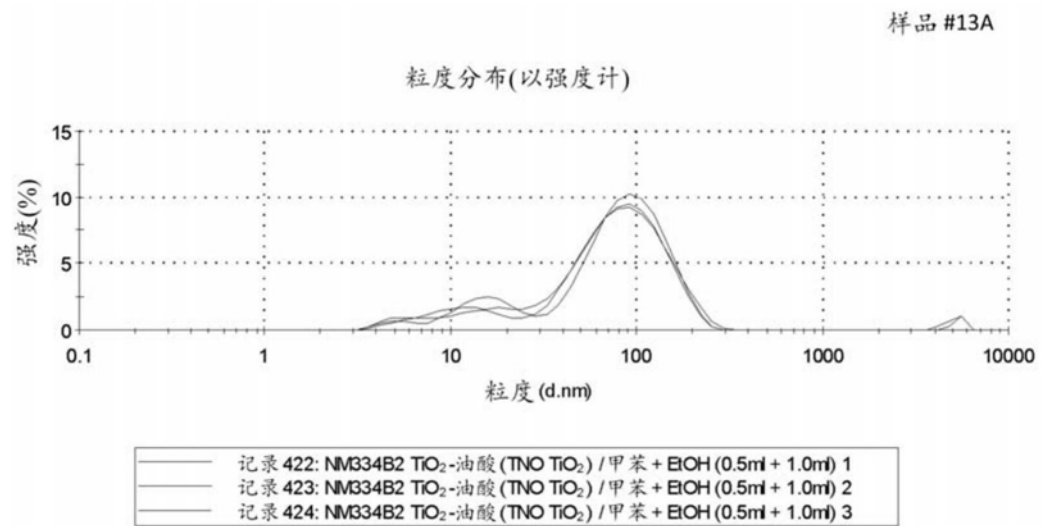


图17

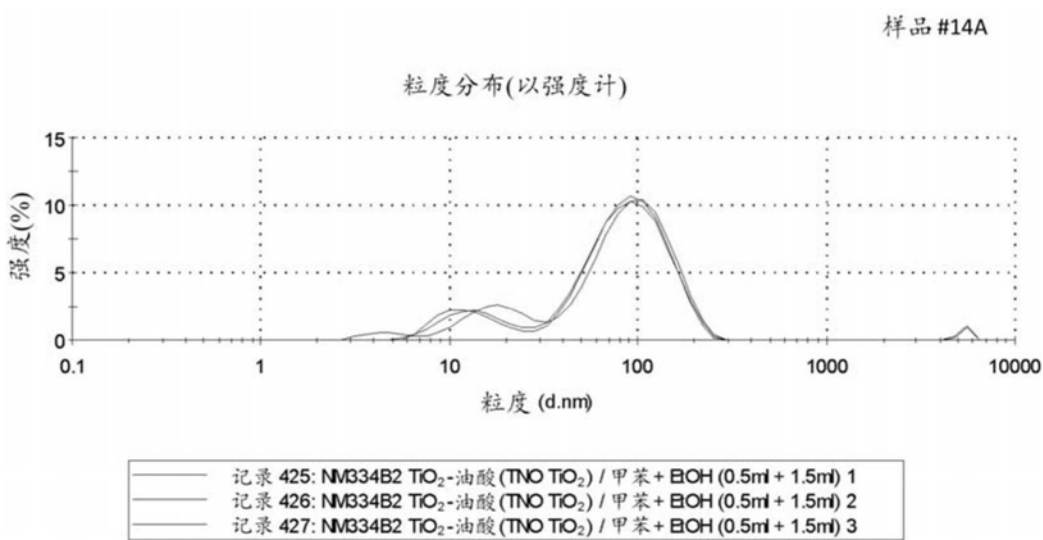


图18

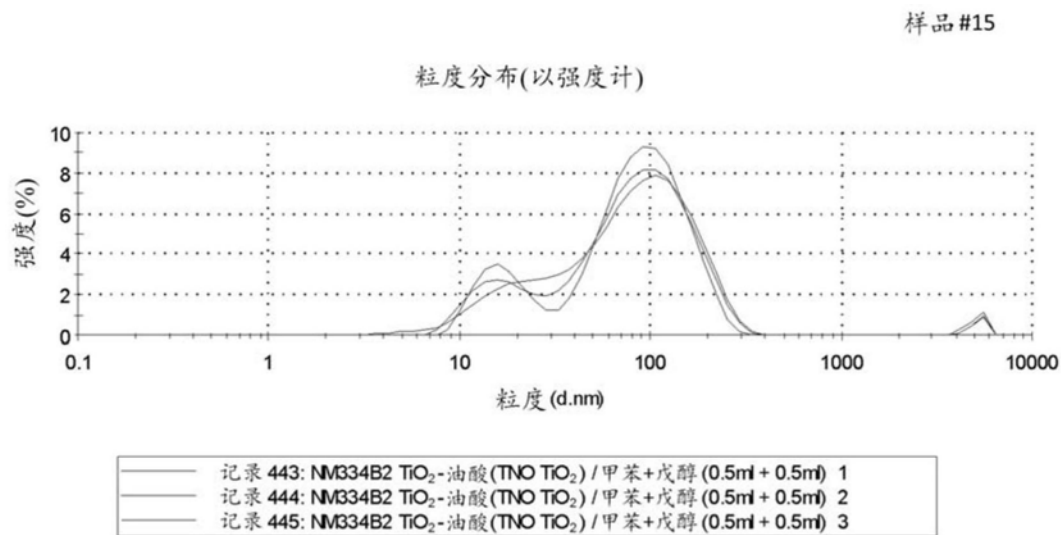


图19

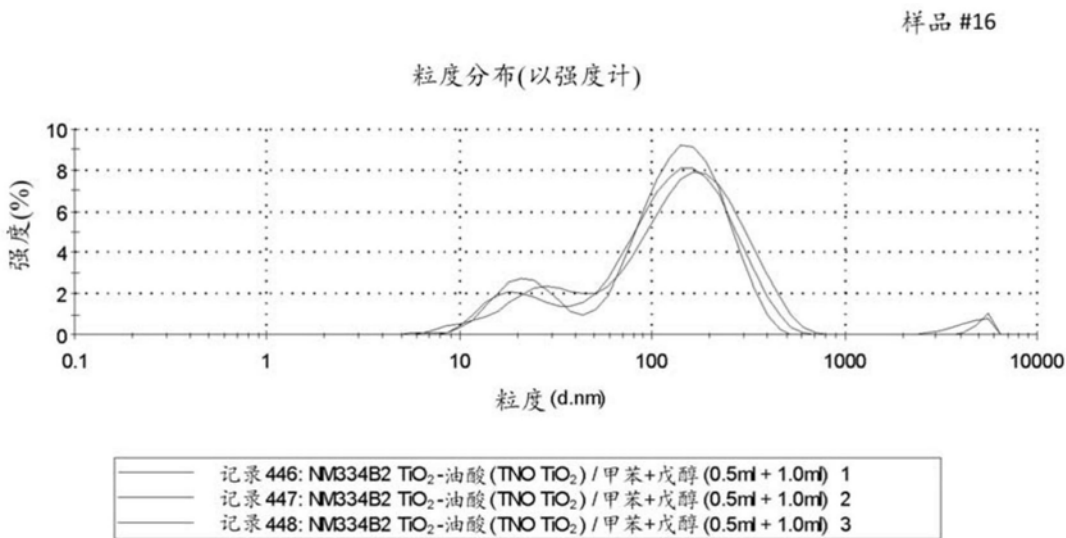


图20

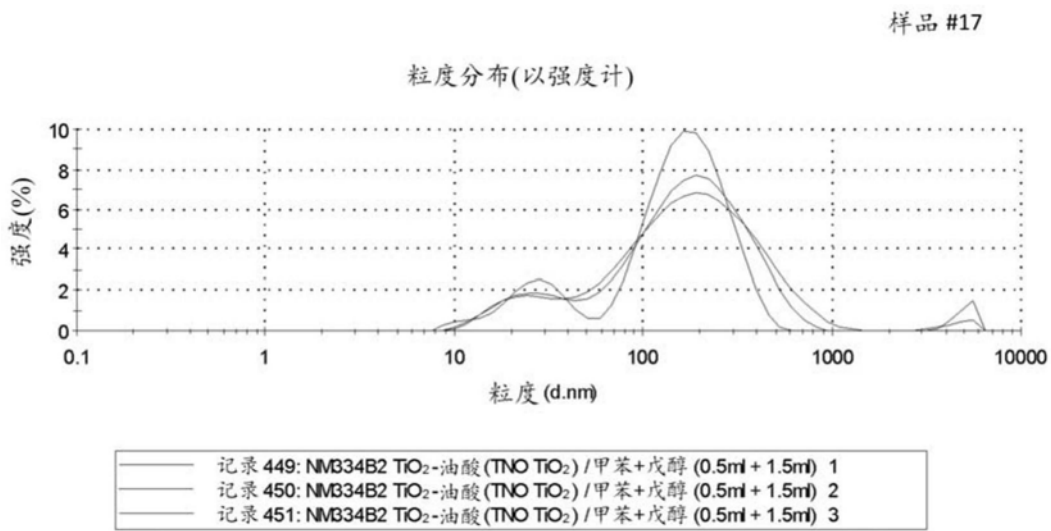


图21

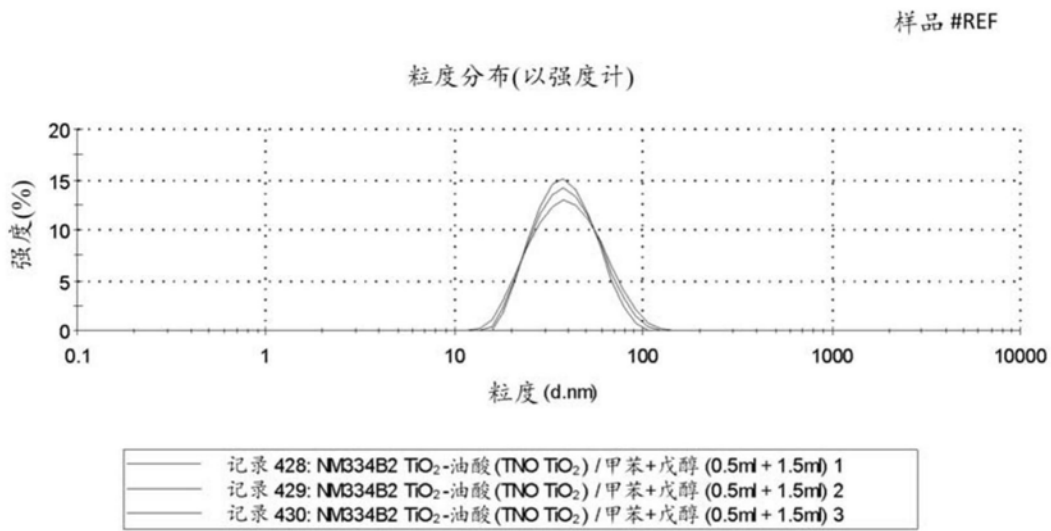


图22

专利名称(译)	纳米复合物、其制造方法、用于电子装置的屏障结构及包含其的OLED		
公开(公告)号	CN105210208B	公开(公告)日	2018-05-15
申请号	CN201480028337.1	申请日	2014-03-25
[标]申请(专利权)人(译)	荷兰应用自然科学研究组织		
申请(专利权)人(译)	荷兰应用自然科学研究组织TNO		
当前申请(专利权)人(译)	荷兰应用自然科学研究组织TNO		
[标]发明人	斯蒂芬哈尔凯马 尼科尔玛丽亚马西亚斯默伦戴克斯基希根 伦茨耶罗万埃		
发明人	斯蒂芬·哈尔凯马 尼科尔·玛丽亚·马西亚斯·默伦戴克斯-基希根 伦茨·耶罗·万埃		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/00 G02B5/02 C09D7/61		
CPC分类号	H01L51/5256 C01G23/0536 C01P2004/53 C01P2004/64 C08K3/22 C08K9/04 C08K2003/2206 C08K2003/2241 C09C1/3669 G02B1/00 G02B2207/101 H01L51/0034 H01L51/0084 H01L51/0097 H01L51/5253 H01L51/5268 H01L51/5275 H01L2251/5338 H01L2251/5369		
优先权	2013160911 2013-03-25 EP		
其他公开文献	CN105210208A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种包含具有小于10nm粒度的初级纳米粒子的纳米复合物，所述初级纳米粒子形成具有双峰粒度分布的聚结物，所述聚结物分散于聚合物基质中，其中，基于所述聚结物的总重量，该纳米复合物包含10wt.%至80wt.%的具有小于30nm粒度的聚结物和小于20wt.%的具有至少100nm、优选至少400nm粒度的聚结物。纳米粒子的表面可用表面改性剂改性。该组合物可有利地用作诸如有机发光二极管(OLED)的电子装置的高折射屏障结构中的两个无机层之间的有机层。

样品#1

