

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-521439

(P2016-521439A)

(43) 公表日 平成28年7月21日 (2016.7.21)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H05B 33/04	(2006.01)	H05B 33/04		3K107
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	A	4J002
H05B 33/02	(2006.01)	H05B 33/02		
B82Y 30/00	(2011.01)	B82Y 30/00		
B82Y 40/00	(2011.01)	B82Y 40/00		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2016-505429 (P2016-505429)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月25日 (2014.3.25)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月19日 (2015.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/NL2014/050184
 (87) 国際公開番号 W02014/158018
 (87) 国際公開日 平成26年10月2日 (2014.10.2)
 (31) 優先権主張番号 13160911.7
 (32) 優先日 平成25年3月25日 (2013.3.25)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 595115802
 ネーデルランセ オルハニサチエ フォー
 ル トゥーヘパストーナツールウェーテン
 シャッペルック オンデルズク テーエヌ
 オー
 Nederlandse Organis
 atie voor toegepast
 -natuurwetenschappe
 lijk onderzoek TNO
 オランダ王国 NL-2595DA スー
 プラーフェンハーフェ アンナファンブエ
 レンブレイン1
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノコンポジット、ナノコンポジットの生産方法、電子デバイスのバリア構造及びバリア構造を含むOLED

(57) 【要約】

本発明は、高分子マトリックス内に分散させられる二峰性サイズ分布を持つ塊を形成する10nm未満の粒子サイズの一次ナノ粒子を含むナノコンポジットに関する。ここで、前記ナノコンポジットは、塊の全重量を基準にして、30nm未満の粒子サイズを持つ塊を10～80重量%含み、100nm以上（好ましくは400nm以上）の粒子サイズを持つ塊を20重量%未満含む。前記ナノ粒子の表面は表面修飾剤で修飾され得る。この合成物は、二つの無機層の間の有機層として、有機発光ダイオード（OLED）等の電子デバイスのための高屈折バリア構造の中で有利に使われ得る。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子マトリックス内に分散させられる塊を形成する 10 nm 未満の粒子サイズを持つ無機一次ナノ粒子、を含むナノコンポジットであって、

前記ナノコンポジットは、

塊の全重量を基準にして、30 nm 未満の粒子サイズを持つ塊を 10 ~ 80 重量% 含み、且つ、

100 nm 以上、好ましくは 400 nm の粒子サイズを持つ塊を 20 重量% 未満含む、ナノコンポジット。

【請求項 2】

10

前記ナノ粒子の材料が 2 以上の屈折率を持つ、請求項 1 に記載のコンポジット。

【請求項 3】

前記ナノ粒子は TiO_2 、 ZrO_2 、アモルファスシリコン、 PbS 及び / 又は ZnS を含む、請求項 2 に記載のナノコンポジット。

【請求項 4】

前記ナノ粒子は酸化チタンを含む、請求項 3 に記載のナノコンポジット。

【請求項 5】

2 未満の屈折率を持つナノ粒子をさらに含む、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載のナノコンポジット。

【請求項 6】

20

CaO を含むナノ粒子を含む、請求項 5 に記載のナノコンポジット。

【請求項 7】

前記ナノ粒子が、ホスホン酸、ボロン酸、カルボン酸及びアミンからなる群から選択される表面修飾剤をさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のナノコンポジット。

【請求項 8】

前記表面修飾剤がオレイン酸である、請求項 7 に記載のナノコンポジット。

【請求項 9】

前記マトリックス内の前記ナノ粒子の体積百分率が 10 ~ 80 % である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のナノコンポジット。

【請求項 10】

30

前記マトリックスが 1.4 ~ 1.6 の屈折率を持つ、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のナノコンポジット。

【請求項 11】

前記高分子マトリックスが、脂肪族又は芳香族の、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、飽和炭化水素アクリレート、ポリシロキサン、ポリイミド、又はこれらの混合物である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のナノコンポジット。

【請求項 12】

動的光散乱法によって測定された粒子サイズ分布パターンの二つのピーク値のサイズ比 D_2 / D_1 が 5.5 ~ 8 の範囲にある、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のナノコンポジット。

40

【請求項 13】

コンポジットが 1 ~ 1000 ミクロンの厚さの層の形状である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のナノコンポジット。

【請求項 14】

(a) 媒体内で表面を疎水性に修飾された無機材料からなるナノ粒子の分散系を提供するステップであって、塊の全重量を基準にして、30 nm 未満の粒子サイズを持つ粒子を 10 ~ 80 重量% 含み、且つ、100 nm 以上の粒子サイズを持つ粒子を 20 重量% 未満含むように分散させる、ステップと、

(b) 前記修飾されたナノ粒子の前記分散系を硬化性有機物質内に導入するステップと

50

、

(c) 前記有機物質を硬化させるステップと、
を含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のナノコンポジットを製造する方法。

【請求項 15】

ステップ (a) が、

(i) 一峰性の粒子サイズ分布を持つ無機ナノ粒子の分散系を提供するステップと、

(ii) 前記ナノ粒子を表面修飾剤で処理して、疎水性にするステップと、

(iii) 極性のプロトン性溶媒を加え、多峰性の粒子サイズ分布を持つ修飾された無機粒子の分散系を得るステップと、

を含む、請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

(a) 水媒体内で無機材料のナノ粒子の分散系を提供する工程であって、塊の全重量を基準にして、30 nm 未満の粒子サイズを持つ粒子を 10 ~ 80 重量% 含み、且つ、400 nm 以上の粒子サイズを持つ粒子を 20 重量% 未満含むように分散させる、ステップと

、

(b) 前記分散系に表面修飾剤を加えることにより、修飾されたナノ粒子を得るステップと、

(c) 前記修飾されたナノ粒子を硬化性有機物質内で分散させるステップと、

(d) 前記有機物質を硬化させるステップと、

を含む、請求項 14 に記載の方法。

20

【請求項 17】

ステップ (a) が、

(i) 10 nm 未満の粒子サイズを持つ無機材料の一次ナノ粒子の分散系を水媒体内に提供するステップと、

(ii) pH の値を 4 未満に調整して、30 nm 未満の粒子サイズを持つ塊を形成するステップと、

(iii) pH の値を 4 以上に調整して 400 nm 以上の粒子サイズを持つ塊を形成するステップと、

を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

合成物を硬化させるステップの前に、前記修飾されたナノ粒子を分散させた状態で含む硬化性有機物質の層を形成するステップをさらに含む、請求項 14 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 19】

請求項 14 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法で得られるナノコンポジット。

【請求項 20】

請求項 13 又は 19 に記載のナノコンポジットの層を、二つの無機層の間に含む、電子デバイスのためのバリア構造。

【請求項 21】

前記無機層が SiN を含む、請求項 20 に記載のバリア構造。

40

【請求項 22】

陰極層、

有機 EL 層、

陽極層、及び、

一つ以上の請求項 20 に記載のバリア構造、

を含む有機発光ダイオード (OLED)。

【請求項 23】

請求項 20 に記載のバリア構造を二つ含み、

一方のバリア構造が前記陰極層の外側に置かれ、

他方のバリア構造が前記陽極層の外側に置かれる、

50

請求項 22 に記載の O L E D。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光ダイオード（L E D）、特に有機発光ダイオード（O L E D）の分野に属し、さらにまた、ナノ粒子を含む合成物（ナノコンポジット）、ナノコンポジットの生産方法及び電子デバイス（好ましくは O L E D）のバリア構造内の前記合成物の応用に関する。

【背景技術】

【0002】

10

有機発光ダイオード（O L E D）は、薄く、軽く、しかも曲げられるディスプレイを製造することを可能にするなど、液晶ディスプレイ（L C D）をはじめとする他のディスプレイ技術と比べて、潜在的に多くの利点をもっている。L C Dと比較して、O L E Dを用いたディスプレイの利点の一つは、L C Dに高い電力を消費させているバックライトを必要としない点である。

【0003】

O L E Dは典型的には透明な電気伝導体（例えば、インジウムスズ酸化物（" I T O "））からなる陽極と、金属の陰極（例えば、リチウム、マグネシウム、インジウム、カルシウム又はバリウム）と、陽極と陰極の間に配置される有機層とからなる。陽極と陰極の間に電解が加わると、電子と正孔それぞれが有機層に注入され、そのデバイス内を動く。放射される光は（半）透明の陽極及び／又は陰極を通して O L E D から出力される。

20

【0004】

O L E Dに十分な寿命を与えるため、周囲の環境の湿気や酸素から、それらの影響を受けやすい有機層を守るためにバリア構造が使われる。バリア構造は通常一つ又はそれ以上の無機薄膜層を含む。あるいは、有機及び無機の薄膜層がお互いに交互に含まれていてもよい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

本発明の目的は、O L E D等の電子デバイスのためのバリア構造を提供することである。特に、本発明は、水や酸素の浸透を低く抑えるとともに、優れた光学特性を持ち、高効率な O L E D に用いることができるという、良好なバリア特性を持つバリア構造のためのコンポジットを提供しようとするものである。本発明のもう一つの目的は可撓性の O L E D で使われ得るバリア構造を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述したような一つ又は複数の願望を満たすために、本発明はその一つの態様においては、10 nm 未満の粒子サイズの一次ナノ粒子であって、当該一次ナノ粒子が高分子マトリックス内に分散させられる塊を形成する、一次ナノ粒子を含むナノコンポジットを提供する。ここで、前記ナノコンポジットは、塊の全重量を基準にして、30 nm 未満の粒子サイズを持つ塊を10～80重量%含み、且つ、100 nm 以上（好ましくは400 nm）の粒子サイズを持つ塊を20重量%未満含む。

40

【0007】

さらなる態様として、本発明は、以下のステップからなる本発明のナノコンポジットの製造方法を提供する。

（a）媒体内で表面が疎水性に修飾された無機材料からなるナノ粒子の分散系を提供させるステップであって、塊の全重量を基準にして、30 nm 未満の粒子サイズを持つ粒子を10～80重量%含み、且つ、100 nm 以上の粒子サイズを持つ粒子を20重量%未満含むように分散させる。

（b）前記修飾されたナノ粒子の前記分散系を硬化性有機物質内に導入する。

50

(c) 前記有機物質を硬化させる。

【0008】

もう一つの態様として、本発明は、本発明の方法によって得られるナノコンポジットを提供する。さらにもう一つの態様として、電子デバイスのためのバリア構造が提供される。そして、このバリア構造は、本発明によるナノコンポジット層を含み、二つの無機層の間に形成される。

【0009】

さらなる別の態様として、本発明は、以下を含む有機発光ダイオード(OLED)を提供する：陰極層、有機EL層、陽極層及び本発明によるバリア構造。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】 サンプル#1の強度によるサイズ分布

【図2】 サンプル#2の強度によるサイズ分布

【図3】 サンプル#3の強度によるサイズ分布

【図4】 サンプル#4の強度によるサイズ分布

【図5】 サンプル#5の強度によるサイズ分布

【図6】 サンプル#6の強度によるサイズ分布

【図7】 サンプル#7の強度によるサイズ分布

【図8】 サンプル#8の強度によるサイズ分布

【図9】 サンプル#8Aの強度によるサイズ分布

【図10】 サンプル#9の強度によるサイズ分布

【図11】 サンプル#10の強度によるサイズ分布

【図12】 サンプル#11の強度によるサイズ分布

【図13】 サンプル#12の強度によるサイズ分布

【図14】 サンプル#13の強度によるサイズ分布

【図15】 サンプル#14の強度によるサイズ分布

【図16】 サンプル#12Aの強度によるサイズ分布

【図17】 サンプル#13Aの強度によるサイズ分布

【図18】 サンプル#14Aの強度によるサイズ分布

【図19】 サンプル#15の強度によるサイズ分布

【図20】 サンプル#16の強度によるサイズ分布

【図21】 サンプル#17の強度によるサイズ分布

【図22】 サンプル#REFの強度によるサイズ分布

【発明を実施するための形態】

【0011】

このように、本発明は電子デバイス内のバリア構造に特に適したナノコンポジットを提供する。そして、そのナノコンポジットはマトリックスと、そのマトリックス内に分散させられているナノ粒子を含む。そのナノ粒子は、二峰性(又は多峰性)の粒子サイズ分布を示し、このような粒子サイズ分布がそのナノコンポジットの優れた光学特性を提供する。

【0012】

マトリックス内に埋め込まれたそのナノ粒子とは、金属、メタロイド、それらの酸化物、硫化物等の無機材料を含んでいるのが好ましい。また、異なる無機材料の混合物でも良い。ナノ粒子は、直径が1 μ m未満の粒子と解釈される。

【0013】

マトリックスの屈折率を増加させるために、無機材料は2以上(より好ましくは2.2以上)の屈折率を持っているのが好ましい。材料が高い屈折率を持っていることにより、ナノ粒子がマトリックス内に埋め込まれている時に、コンポジット全体も高い屈折率を持つことが可能になる。屈折率は、当業者に知られているありふれた方法、例えば偏光解析法によって測定可能である。高い屈折率を持っている適切な無機材料の例は、TiO₂(

10

20

30

40

50

鋭錐石、 $n = 2.45$ ；金紅石、 $n = 2.70$ ）、 ZrO_2 （ $n = 2.10$ ）、アモルファスシリコン（ $n = 4.23$ ）、 PbS （ $n = 4.20$ ）及び ZnS （ $n = 2.36$ ）である。金紅石 TiO_2 、鋭錐石 TiO_2 又は板チタン石を、より好ましくは金紅石 TiO_2 又は鋭錐石 TiO_2 を、ナノ粒子の材料として使うのが好ましい。異なる材料の混合物も使うことができる。

【0014】

高い屈折率をもつナノ粒子は、均質でない散乱（ミー散乱）が発生しないように十分に小さいサイズであることが好ましい。ミー散乱は、通常、粒子の直径が約100nm以上になると著しくなる。

【0015】

マトリックス内の分散系を形成するために本発明で使われるナノ粒子は、少なくとも二つのピークを持つ（二峰性の）粒子サイズ分布を持っている。これは、理論上は異なるサイズの粒子を使うことによって得られるが、一次ナノ粒子をかたまりにして、所望のサイズのクラスタにすることによって、このような二峰性の粒子サイズ分布を得ることが特に有利であり、かつ、最も現実的であることが発明者によって発見された。そしてそのようなクラスタは個々の粒子としてふるまう。

【0016】

それゆえ、本発明では、このナノ粒子は合成された粒子である一次ナノ粒子からなるのが好ましく、一次ナノ粒子は10nm未満の直径、より好ましくは3～7nmの範囲の直径を持つのが好ましい。この一次粒子のサイズはF E I社のcryoTITANを利用した透過型電子顕微鏡（TEM）、すなわち300kVの電界放出形電子銃を搭載した電子顕微鏡（FEG）によって測定される。この一次ナノ粒子はより大きな粒子すなわち塊を形成するために集合させられる。これによって、塊の粒子サイズ分布は、好ましくは、小さい塊と大きな塊の両方が存在するようになる。塊の粒子サイズとは、概して、塊のサイズ（直径）を意味する。本明細書全体を通して「ナノ粒子」とは、単一の粒子と、一次ナノ粒子の集団の両方を意味する。

【0017】

特に、塊の一部は80nm未満、より好ましくは50nm未満、さらに好ましくは30nm未満の直径を持つのが好ましい。塊の粒子サイズは音波破碎によって最適化可能で、音波破碎は、大きな塊を予め定めておいたサイズの塊に小さくすることを可能にする。本発明のナノコンポジットは、塊の全重量を基準にして、10～80%重量%、より好ましくは30～50重量%のそのようなクラスタを含むのが好ましい。最適な散乱特性を得るためにナノ粒子の他の部分はより大きなクラスタとして存在する。これらのクラスタはその粒子サイズ（直径）が100nm以上、より好ましくは200nm以上、さらに好ましくは400nm以上、さらに好ましくは500nm以上であるのが好ましく、400～800nmの範囲であるとさらに好ましい。良い結果は、約600nmの直径を持つクラスタで得られている。本発明のナノコンポジットは、塊の全重量を基準にして、そのようなクラスタを、0.1重量%以上、より好ましくは20重量%未満、さらに好ましくは5重量%未満含んでいるのが好ましく、そのようなクラスタを1～3重量%含んでいるとさらに好ましい。塊の粒子サイズはマルバーンゼータサイザーナノZSを使った動的

【0018】

粒子サイズ分布は二峰性であることが好ましいが、より多くのピークを持っていても排除されるわけではない。上述したような二つのピークが存在し、それらがDLSによって顕著に強い2つの強度として測定される限り、粒子サイズ分布は多峰性であっても良い。

【0019】

ナノ粒子の粒子サイズ分布はさらに、粒子サイズ分布パターン中に観察される二つの最も高いピークに関して特徴づけられる。DLSで測定されるとき、このパターンは通常、粒子サイズの関数として信号強度を示す。もし、 I_1 及び I_2 が、それぞれ、30nm未満及び100nm以上のサイズで観察される、DLSで測定した二つの顕著な強度（ピー

10

20

30

40

50

ク値)であり、 D_1 及び D_2 がこれらの測定された2つのピーク値に対応する2つのサイズ(直径)であるとする、二つのピーク値のサイズ比は、 D_2 / D_1 である。このサイズ比は5.5~8、より好ましくは6~7.5の範囲であることが好ましいことが観察された。このサイズ比はまた体積比 V_2 / V_1 に変換することができる。ここで、体積 V_1 及び V_2 は、対応する直径 D_1 及び D_2 から nm^3 で計算される。この体積比は100~1000、好ましくは250~400の範囲であることが好ましい。

【0020】

最適な分散特性のために、本発明で使われるナノ粒子は、ナノ粒子を疎水性にする表面修飾剤を含んでいることが好ましい。表面修飾無しではナノ粒子は、水やアルコール等の親水性の溶媒の中でしか分散せず、これは現実的ではない。この修飾剤により、ナノ粒子は疎水性かつ無極性の溶媒(例えばトルエン、キシレン又は1-ブタノン等の炭化水素)の中でも分散可能となる。

10

【0021】

修飾剤はナノ粒子に付着する必要がある。修飾剤は、ナノ粒子の表面でヒドロキシル基と反応することが好ましい(ナノ粒子が金属酸化物を含む場合、ナノ粒子は通常水媒体中で合成される)。適切な化合物は、例えばホスホン酸、ボロン酸、酢酸やオレイン酸をはじめとするカルボン酸、アルキルアミン等のアミンである。C10以上、好ましくはC14以上、より好ましくはオレイン酸のようにC18以上の長い鎖(脂肪酸)を持つカルボン酸を使うのが好ましい。優れた結果がオレイン酸によって得られている。

20

【0022】

上述した高い屈折率を持つナノ粒子に加え、マトリックスは、例えば吸湿性(moisture gettering)など他の特性のために使われ得る低い(2より低い)屈折率のナノ粒子を含んでいても良い。そのような材料の例としては、CaO($n = 1.8$)がある。好ましい実施形態において、マトリックスはTiO₂(金紅石又は鋭錐石)と、CaOのナノ粒子を含む。ナノコンポジットは、0.01~15重量%、好ましくは2~15重量%、より好ましくは5~10重量%のCaOナノ粒子を約20ミクロンの厚さの層のために含んでいることが好ましい。これらのCaOナノ粒子の直径は500nm未満、より好ましくは200nm未満、さらに好ましくは20~50nm等100nm未満であることが好ましい。このような小さなナノ粒子は光の散乱には寄与しないので、それ自体「目に見えない」。この効果は、マトリックスの屈折率の差が、例えば0.05のように、小さいならば得られる。CaO粒子の場合、マトリックスは約1.75の屈折率を持ちうる。

30

【0023】

本発明で用いられるナノ粒子はマトリックス内で分散させられる。マトリックスは有機マトリックスであることが好ましく、高分子マトリックスであるとより好ましい。そのようなマトリックスは、例えば、モノマーの重合及び/又はポリマーの架橋によって硬化性有機化合物を硬化させることによって得られる。

【0024】

硬化した状態のマトリックスを持つナノコンポジットは1.5以上、より好ましくは1.7以上、さらに好ましくは1.75以上の屈折率を持つことが好ましい。最適な結果はマトリックスが1.75~1.8以上の屈折率を持っている時に得られている。それゆえ、高い屈折率を持つポリマーは、本発明中のマトリックスとして特に適している。

40

【0025】

マトリックスに適したポリマーは極性基を持つポリマーであることが好ましい。マトリックスに適した材料の例は、脂肪族又は芳香族の、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、飽和炭化水素アクリレート等のアクリレートである。マトリックスに適した材料のもう一つの例は、ポリシロキサンである。ベンジルポリシロキサン等の芳香族ポリシロキサンで良い結果が得られている。ポリイミドもまたナノ粒子の高分子マトリックスとして適している。アクリレート又はアクリレートを基にしたマトリックスが使われることが好ましい。ポリマーの屈折率は1.2~1.6、より好ましくは1.4~1.6であるのが好ましい。さらに言えば、

50

マトリックスのポリマーの屈折率は 1.5 以上であることがより好ましい。

【0026】

本発明のナノコンポジットは層状に作られるのが好ましい。層とは、その長さや幅と比較して厚さが小さい材料の上下に区分された部分であると解釈される。層の例は、シート、ホイル、フィルム、積層物、コーティング等である。ここで使われるものとしては、層は平らである必要はなく、曲がったもの、折りたたまれたもの、又はそれ以外の外形に合わせて作ったもの、例えば別の構成要素を少なくとも部分的に覆っているようなものでも良い。本発明の層は 1 ~ 1000 ミクロンの厚さ、好ましくは 1 ~ 100 ミクロン、より好ましくは 2 ~ 50 ミクロン、さらに好ましくは 5 ~ 20 ミクロンの厚さを持っていることが好ましい。

10

【0027】

かたまりにされた粒子の量は層の厚さに依存し得る。約 100 ミクロンの厚さの層を得るためには、400 nm 以上の直径を持つ塊の中に粒子が 0.1 ~ 1 重量%、より好ましくは 0.2 ~ 0.8 重量%含まれていることが好ましい。0.1 重量%未満の濃度では、得られる層は十分な散乱を示さないだろう。1 重量%を超える値では、散乱はあまりにも高くなりすぎ、光学的な損失を引き起こすだろう。約 20 ミクロンの厚さの層を得るためには、400 nm 以上の直径を持つ塊の中に、0.4 ~ 5 重量% (0.05 ~ 1.5 体積%) のナノ粒子がかたまりにされるのが好ましい。より薄い (5 ~ 20 ミクロンの) 層を得るためには、濃度は 2 ~ 20 重量%かもしれない。異なる粒子濃度を持ついくつかの層の組み合わせもまた可能である。

20

【0028】

マトリックス内のナノ粒子のこの粒子分布は、上で論じたように大きな塊対小さな塊の最適な比によって特徴付けられ、これにより得られたシステムは優れた光学特性をもたらす。特に、上述した合成物から作られた有機層は、高い屈折率を持つと同時に、電子デバイスのためのバリア層の中で用いられると高い光取り出し効率 (out-coupling efficiency) を示す。

【0029】

もう一つの態様として、本発明は、次のステップを含む、本発明のナノコンポジットの製造方法を提供する。

(a) 媒体内で表面を疎水性に修飾された無機材料からなるナノ粒子の分散系を提供するステップであって、塊の全重量を基準にして、30 nm 未満の粒子サイズを持つ粒子を 10 ~ 80 重量%含み、且つ、100 nm 以上の粒子サイズを持つ粒子を 20 重量%未満含むように分散させる。

30

(b) 前記修飾されたナノ粒子の前記分散系を硬化性有機物質内に導入する。

(c) 前記有機物質を硬化させる。

【0030】

ステップ (a) で使われる分散系はいろいろなやり方で調製できる。良い結果を示したいくつかの手法を以下に記載する。

【0031】

このような手法の一つは、以下のステップを含む。

40

(i) 一峰性の粒子サイズ分布を持つ無機ナノ粒子の分散系を提供する。

(ii) 前記ナノ粒子を表面修飾剤で処理して疎水性にする。

(iii) 極性のプロトン性溶媒を加え、二峰性の粒子サイズ分布を持つ修飾された無機粒子の分散系を得る。

【0032】

無機ナノ粒子を分散させるために、無機ナノ粒子は溶液の中で合成されるのが好ましい。そしてこれは水相内で行われるのが好ましい。例えば TiO_2 等の無機粒子は、通常この水相の中でよく分散するということが、水相の利点である。得られた一次ナノ粒子は、各々が 10 nm 未満の粒子サイズを持っているのが好ましく、一峰性の粒子サイズ分布を示す、より大きなクラスターを形成しても良い。その分散系は安定しているべきである。す

50

なわち、それは、すぐには沈殿すべきではない。DLSで測定された一峰性の粒子サイズ分布の最も高い強度のピークは10～100nm、より好ましくは20～80nm、さらに好ましくは30～60nmの範囲に存在していることが好ましい。

【0033】

次のステップで、ナノ粒子は、ナノコンポジットを生成するために使われる硬化性有機物質との相性を良くする（相溶にする）ために、表面修飾剤で修飾される。適した表面修飾剤は上述したとおりである。この修飾は典型的には、水媒体内の修飾されていないナノ粒子の分散系を、好ましくはアルコールとともに、表面修飾剤と混合させることによって行う。特に、メタノールは、オレイン酸等のカルボン酸とともに使うと良い結果を示す。発明者は、アルコールが、修飾されたナノ粒子のより良い分散特性を保証すると考えている。例えば、表面修飾のために長い鎖を持つカルボン酸を使う場合、これは疎水性で、水と相性が良くない。修飾されたナノ粒子の分散系は、ペースト状のもののように見えるかもしれない、次のステップまで乾かないのが好ましい。

10

【0034】

次のステップは必須ではないが行った方が好ましく、このステップでは、硬化性有機物質と相性が良い溶媒が、修飾されたナノ粒子の分散系に加えられる。これは無極性の溶媒が好ましい。そしてそれは、炭化水素、好ましくは芳香族の炭化水素や他の適切な溶媒かもしれない。トルエンで良い結果が得られている。加えられる溶媒は修飾されたナノ粒子とも相性が良いことが好ましい。

【0035】

その次のステップでは、極性のプロトン性溶媒が、修飾されたナノ粒子の分散系に加えられる。どのような理論にも束縛されることを望まないが、本発明の発明者は、表面修飾されたナノ粒子が極性のプロトン性溶媒とはあまり相性がよくないため、より小さいクラスタとより大きなクラスタとの間で粒子が再分配される結果、その溶媒は一峰性の粒子サイズ分布を二峰性に変える効果を持つだろうということを信じている。この再凝集により、例えば、100nm以上の粒子サイズ、好ましくは200nm以上、さらに好ましくは400nm以上の粒子サイズを持つ大きなクラスタが形成されることになるだろう。同時に、30nm未満の粒子サイズを持つ小さなクラスタが形成される。その結果、このステップで、媒体中の無機材料のナノ粒子の分散系が得られ、この分散系は、塊の全重量を基準にして、30nm未満の粒子サイズを持つ粒子が10～80重量%、100nm以上の粒子サイズを持つ粒子が20重量%未満含まれる。加えられる極性のプロトン性溶媒の適した量は、当業者による規定通りの実験により簡単に測定されうる。この調製法において、「粒子」とは、実際は、異なる「粒子」サイズを持つ一次ナノ粒子の集合体である。

20

30

【0036】

得られた分散系は、さらに上記のステップ（b）及び（c）で、最終生成物であるナノコンポジットを得るために使われる。

【0037】

ナノ粒子の少なくとも二つのピークを持つ（二峰性）分布を生成するステップは、必ずしも硬化性有機マトリックス内にナノ粒子を導入する前の最後のステップではない。上述した方法において、二峰性分布は他の段階でももたらされ得る。例えば、発明者が信じているように、合成ステップの間でも、異なる溶媒／貧溶媒（antisolvent）の使用によって二峰性分布はすでに生成できている。表面修飾ステップの間でも、貧溶媒を組み合わせた溶媒を使用することによって又はpHを変えることによって、二峰性分布は得られる。

40

【0038】

この行程内ではできるだけ遅い段階で、所望の二峰性粒子サイズ分布を生成するのが非常に好ましいが、硬化されるマトリックス内にその分散系を導入する直前が好ましい。この重要な理由は、このようにすることで分散系の生成がより制御可能になるので、所望の粒子サイズ分布を得ることができ、またマトリックス内に導入できるからである。他の間の処理ステップでは、望まない凝集作用により粒子サイズが変化してしまう可能性があり、それにより得られるサイズの制御がより難しくなったりする可能性がある。

50

【0039】

例えば、一実施形態において、二峰性分布は表面修飾ステップの前の段階で得られている。このような方法はそれ故、以下のステップを含む。

(a) 水媒体内の無機材料のナノ粒子の分散系を提供する行程であって、塊の全重量を基準にして、30 nm未満の粒子サイズを持つ粒子を10～80重量%含み、且つ、100 nm以上、好ましくは400 nm以上の粒子サイズを持つ粒子を20重量%未満含むように分散させる。

(b) 前記分散系に表面修飾剤を加えることにより、修飾されたナノ粒子を得る。

(c) 前記修飾されたナノ粒子を硬化性有機物質内で分散させる。

(d) 前記有機物質を硬化させる。

10

【0040】

ナノ粒子は無機材料を含むが、この無機材料は、上述したように、2以上の屈折率を持つことが好ましい。

【0041】

一実施形態では、適切な粒子サイズの粒子は市販のものを使用することができる。しながら、非常に好ましい実施形態では、本発明で使われるナノ粒子は一次ナノ粒子を含み、この一次ナノ粒子は、上述したように、異なるサイズのクラスタにかたまりにされる。一次ナノ粒子は、粒子の凝集作用の制御をやすくするために、その場で合成されることが好ましい。所望のクラスタサイズへの凝集作用は、上述したように、水媒体のpHによって、又は適切な溶媒若しくは貧溶媒を加えることによって、適切に制御され得る。適切なpHの範囲、溶媒及び貧溶媒は、使われる無機材料に依存するかもしれない、得られるべき所望の塊のサイズに基づき、当業者による規定通りの実験により決定される。

20

【0042】

pHによる方法のガイドラインとして、次の手順が続く。二峰性サイズ分布のナノ粒子の分散系は、以下を含む方法により得られる。

(i) 10 nm未満の粒子サイズを持つ無機材料の一次ナノ粒子の分散系を水媒体内に提供する。

(ii) 30 nm未満の粒子サイズを持つ塊を形成するためにpHの値を4未満に調整する。

(iii) 100 nm以上、好ましくは400 nm以上の粒子サイズを持つ塊を形成するためにpHの値を4以上に調整する。

30

【0043】

ステップ(ii)で、pHの値は、30 nm未満の粒子サイズを持つ塊が形成されるような値に調整される。いくつかの実施形態では、ステップ(ii)でpH 1～3を使うことが好ましい。酸性のpHは、一次ナノ粒子の凝集作用を制御するのに有利である。TiO₂の場合、4未満のpHを用いて70 nm未満の粒子サイズの塊が得られる。2～3.5のpHで60 nm未満の粒子サイズで塊を得るのが最も好ましい。この酸性化ステップは表面修飾ステップの後で維持されるナノ粒子の特定の粒子サイズ分布を得るのに都合が良い。

【0044】

pH調整のステップ(ii)は、必要なpHがステップ(i)ですでに得られている場合であれば省略可能であることは理解されるべきである。それは、例えばステップ(i)が酸性環境下で一次ナノ粒子の合成することを含む場合である。ステップ(ii)では、30 nm未満の粒子サイズを持つクラスタすなわち塊が形成される。

40

【0045】

次のステップであるステップ(iii)では、pHはステップ(ii)での値より高い値に調整され、好ましくは4以上に調整される。ここで、100 nm以上(好ましくは400 nm以上)の粒子サイズを持つ塊の形成が行われる。このステップではpHは3～7であるのが好ましく、4～5であるとさらに好ましい。このステップは、粒子サイズが400 nm以上の市販の塊又は粒子が使われる場合は省略することができる。この場合、ス

50

テップ (i i i) でこれらの塊又は粒子が加えられる。当業者は、大小のクラスター塊又は粒子の所望の濃度を持つ分散系を得るために、パラメータを調整することができる。理論的に可能であったとしても、400nm以上の粒子サイズを持つ市販の塊又は粒子を加えるのは現実的ではなく、それゆえ、推奨されない。このような粒子を加えると、上述したやり方よりも、サイズ分布への影響が制御できなくなる。さらに言えば、加えた粒子が、より小さい粒子の凝集を引き起こしたり、それら自身が凝集したりするかもしれない。これらの理由により、その場で二峰性分布を生成することが非常に好ましい。

【0046】

上記ステップの結果として、二峰性粒子サイズ分布を持つ分散系が得られる。次のステップで、ナノ粒子は表面修飾剤で修飾される。これは溶液中で行われることが好ましく、ここで修飾剤と粒子は、適した溶媒又は溶媒の混合物の中で溶解するか分散させられる。適した溶媒とは、例えば、水や、メタノール等のアルコールである。例えば、水/アルコールの混合物を使うこともできる。

10

【0047】

ナノ粒子は、媒体中で分散させられた後に、マトリックス内に導入される（分散させられる）。それは本発明による方法のステップ (b) である。次のステップで、修飾されたナノ粒子はマトリックス材料内で分散させられる。硬化性有機物質はマトリックス材料を生成するために使われる。硬化性とは、好ましくは、化学的又は物理的な処理によって実質上流れない物質（硬化性物質）に変換されうる化合物を意味する。硬化性とは、特に、重合可能及び/又は架橋性の物質を意味すると考えてもよい。硬化した状態で、有機物質は1.4~1.6、より好ましくは1.5以上の屈折率を持つことが好ましい。

20

【0048】

別の実施形態では、修飾されたナノ粒子は、分散させられる前に (CaO 等の) 他のナノ粒子と混合され得る。マトリックス内の分散系は、例えば、ナノ粒子を硬化性有機物質と相性が良い溶媒と混合し、そして、硬化性有機物質内で表面を覆われたナノ粒子を分散させることによって行うことができる。アクリレートがマトリックス材料として使われる場合、適した溶媒は、例えばトルエン、オルトキシレン、メシチレン、ペンタノールである。中でも、トルエンを使うのが好ましい。有機物質は粘性があるかもしれないので、溶媒はその粘性をより少なくし、マトリックス内のナノ粒子の分布を改善するために使われる。マトリックス内のナノ粒子の体積分率は、10~80体積%、より好ましくは30~60体積%の範囲であることが好ましい。

30

【0049】

分散され修飾されたナノ粒子を持つマトリックスは、次に、例えば有機硬化性物質の重合及び/又は架橋によって、硬化させられる。重合及び架橋のために適した方法であれば、任意の方法を使うことができる。例えば紫外線又は熱によって硬化させる方法を使うことができる。硬化させる前に、溶媒を、例えば蒸発（窒素流を用いるのが好ましい）させるなどして、システムから除去するのが好ましい。

【0050】

本発明による合成物が層の形状内、例えば電子デバイス内で使われる時、上述した方法は、硬化性有機物質の層であって、表面を覆われたナノ粒子がその内部で分散させられている、当該層を形成する追加ステップを含む。そして、このステップは硬化を行うステップの前に実行される。この層は回転塗布又は浸漬塗布を使って基板内に形成されるのが好ましい。また、ドクターブレードング、連続的なロール・ツー・ロール又はシート・ツー・シート方式の印刷又は塗布等、他の技術も適している。

40

【0051】

本発明のナノコンポジットを含む層は、有機太陽電池 (OPV) や特に有機発光ダイオード (OLED) 等の電子デバイスのためのバリアシステムで使われるのに特に適している。本明細書中では「有機発光ダイオード」 (OLED) という用語は、低分子有機金属 OLED と、高分子 OLED の両方を含む。これは、発光可能な OLED 内の材料が、適切な電圧を印加すると発光する有機又は高分子の半導体材料であることを意味する。一言

50

で言うと、これは発光材料と呼ばれる。

【0052】

特に、この層はガラスベース又はプラスチック基板のOLED内の高屈折率散乱層に適しており、好ましくはあらゆる設計（トップエミッション、ボトムエミッション、透明）のOLED内の高屈折率散乱のバリア層及び/又はカプセル化層として適している。この層はまた、太陽電池デバイス内の光入力カップリング層として、また、（可撓性）OLED内でのビーム形成にも使うことができる。

【0053】

さらに別の態様として、それゆえ、本発明は電子デバイス（好ましくはOLED）のバリアシステムを提供し、これは上述したように、二つの無機層の間に形成される（位置する）層を含む。

10

【0054】

第一及び/又は第二の無機層は、例えば金属又は酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属酸窒化物又はこれらの組み合わせかもしれない。ここでは、金属という用語には、シリコン（Si）等のメタロイドも含まれるものとする。特に適切な材料は酸化シリコン（SiO₂）、酸化アルミニウム（Al₂O₃）、酸化チタン（TiO₂）、窒化アルミニウム（AlN）、窒化シリコン（SiN）、炭化シリコン（SiC）、酸窒化シリコン（SiON）及びこれらの組み合わせである。第一の無機層と第二の無機層の両方ともがSiN層である実施形態が好ましい。

【0055】

無機層は有機層よりも薄いことが好ましい。好ましい実施形態中では、無機層は1から1000nmの範囲、好ましくは10から300nmの範囲の厚さを持つ。

20

【0056】

またさらに別の態様によれば、本発明は、本発明によるバリア構造を含む電子デバイスを提供する。電子デバイスは有機太陽電池（OPV）、より好ましくは有機発光ダイオード（OLED）であることが好ましい。このような有機発光ダイオード（OLED）は、陰極層、有機EL層、陽極層及び上述したバリア構造を含む。本発明によるバリア構造がいくつか存在していてもよい。

【0057】

好ましい実施形態中で、OLEDは本発明による二つのバリア構造を含む。ここで、一方のバリア構造は陰極層の外側に置かれ、他方のバリア構造は陽極層の外側に置かれる。このように、本発明による二つのバリア構造がOLEDのカプセル化を提供する。このようなカプセル化機構は透明なOLEDで特に有益である。

30

【0058】

本発明は次に、次のような非限定的な実施例に基づいて説明される。

【0059】

実施例1

TiO₂粒子の合成と修飾

【0060】

市販のTiO₂粒子は、PlasmachemやIolitecから入手でき、（平均）30nm未満の粒子サイズを持つとのことであった。これらの粒子は乾燥した形態で供給され、水の中でよく分散させることができる。

40

【0061】

TiO₂ナノ粒子は文献 colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 372 (2010) 41-47, "Small-molecule in situ stabilization of TiO₂ nanoparticles for facile preparation of stable colloidal dispersions" 中の手順に従って合成された。

【0062】

1mlのTiCl₄（Fluka>99%, 50ml, 89545）を5ml（3.95g）のエタノール（Biosolve absolute dehydrated AR, 05250502）に、窒素環境下で滴下しながら加える。加えている間に、色は黄色（透明）に変化し、溶液の温度は上昇する。5～10分か

50

き混ぜた後に 20 ml の水和ベンジルアルコール (Sigma reagent plus>99%, 10,800-6) (95 重量%) を窒素環境下で加えた。加えている最中に、色は黄色からダークレッド (透明) に変化する。溶液は 5 分間かき混ぜられ、その後、かき混ぜられ続けながら 8 時間 85 の温度でオイルバス中に置かれる。

【0063】

5 分間温めた後、再び色がダークレッドから黄色 (透明) に変化するのが観察される。この黄色は、やがて青みがかった黄色になり、白くなる (2 時間)。この反応は 8 時間進行し、その後止められる。かき混ぜるのをやめると、沈殿物が見られる。この分散系は遠心分離 (30 分、4450 rpm) され、ジエチルエーテルで 2 回 (遠心分離しながら) 洗浄される。得られた白い粉末は、ジエチルエーテルを除去するために室温で空气中で乾燥される。白い粉末は、安定した白い分散系を得ながら、水中に分散し得る。

10

【0064】

実施例 2

オレイン酸を用いた TiO_2 粒子の修飾

【0065】

合成された市販の修飾されていないチタンのナノ粒子 (8 g) は、2 分間 20 % 出力の超音波チップ (ブランソン) を使って、水 / メタノール (70 . 5 ml / 240 ml) (サンプル NM334A, NM334B1 及び NM334C1) 及び水 (サンプル NM334B2 及び NM334C2) の中で分散させられた。メタノールを NM334B2 と NM334C2 の混合物に加え、得られた分散系は再度超音波チップで処理された。

20

【0066】

得られた不透明な分散系に、オレイン酸 (29 g) を過剰に含んだメタノール (80 . 5 ml) を加えたら、加えた直後から粒子が沈殿した。この過剰量は、粒子の表面をすべて覆うのに必要な量にいくらか余分な量を加えた量に基づいて計算される。修飾された粒子は遠心分離とメタノールでの洗浄を 3 回行うことにより精製された (オレイン酸過多が除去された)。メタノールは除去され、得られた修飾された粒子はトルエン内で分散された。分散系の固形分が測定された。

【0067】

オレイン酸によって修飾されたすべての TiO_2 ナノ粒子のサイズ分布は動的光散乱法 (DLS) を使って測定された。最も最適だった分散系 (DLS による NM334B2) は、二峰性分布が得られる可能性を調査するために異なる種類の溶媒 (無極性 (ヘキサン)、極性の非プロトン性溶媒 (THF : テトラヒドロフラン) 及び極性のプロトン性溶媒 (エタノール、ペンタノール)) によって処理された。溶媒処理の関数として、ナノ粒子サイズ分布は DLS を使って測定される。すべてのサンプルは室温で測定された。表 1 は、サンプルとその処理を要約したものである。

30

【0068】

【表 1】

#	サンプル ラベル	サンプルの説明	サンプルの処理	外観検査
1	NM334A1	TiO ₂ ～オレイン酸(Iolitec)	トルエン内に分散	白、沈殿物
2	NM334B1	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	トルエン内に分散	透明
3	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	トルエン内に分散	透明
4	NM334C1	TiO ₂ ～オレイン酸(Plasmachem)	トルエン内に分散	白、安定
5	NM334C2	TiO ₂ ～オレイン酸(Plasmachem)	トルエン内に分散	白、安定
6	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml ヘキサン	透明
7	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml ヘキサン	透明
8	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml ヘキサン	透明
9	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml THF	透明
10	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml THF	透明
11	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml THF	透明
12	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml エタノール	透明
13	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml エタノール	透明
14	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml エタノール	透明
15	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml ペンタノール	透明
16	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml ペンタノール	透明
17	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml ペンタノール	透明

【0069】

実施例 3

DLS サイズ測定

【0070】

サイズ測定実施手順：

粒子分散のサイズ測定はマルバーン ナノ ゼータサイザーを用いて解析された。サイズ測定は、2 分の平衡時間を使って、25 で、透明な使い捨てのゼータキュベット (DTS 1060C) 内で行われた。各測定は 10 秒の遅延時間で 3 回繰り返された。

【0071】

機材設定を以下に示す。

分散剤：トルエン

分散剤 RI (屈折率)：1.496

粘度 (c P) : 0 . 5 9 0

材料 R I : 2 . 0 0 材料吸光度 : 0 . 1

ポジション : 4 . 6 5

測定角度 : 1 7 3 ° 後方散乱

測定継続時間 : 自動

【 0 0 7 2 】

図 1 ~ 2 2 に、測定された強度 (%) 対粒子サイズ (n m) の分布が示される。示された結果は 3 つの行程の平均である。各図の 3 つの分布は 3 つの行程に対応する。3 つの行程の平均結果は以下に示す表 2 に要約される。いくつかのサンプルは 2 回又は異なる状態 (一晚) で測定して、2 2 の結果をもたらした。

10

【 0 0 7 3 】

【 表 2 - 1 】

#	サンプルラベル	サンプルの説明	サンプルの処理	Z 平均 (強度、n m)
1	NM334A1	T i O ₂ ~ オレイン酸 (Iolitec)	トルエン内に分散	Peak 1: 473 nm (89%) Peak 2: 38 nm (11%)
2	NM334B1	T i O ₂ ~ オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	トルエン内に分散	Peak 1: 76 nm (77%) Peak 2: 12 nm (23%)
3	NM334B2	T i O ₂ ~ オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	トルエン内に分散	40 nm
4	NM334C1	T i O ₂ ~ オレイン酸 (Plasmachem)	トルエン内に分散	Peak 1: 129 nm (97%) Peak 2: 18 nm (3%)
5	NM334C2	T i O ₂ ~ オレイン酸 (Plasmachem)	トルエン内に分散	Peak 1: 133 nm (94%) Peak 2: 3463 nm (6%)
6	NM334B2	T i O ₂ ~ オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0 . 5 m l / トルエン + 0 . 5 m l ヘキサン	28.4 nm
7	NM334B2	T i O ₂ ~ オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0 . 5 m l / トルエン + 1 . 0 m l ヘキサン	29.4 nm
8	NM334B2	T i O ₂ ~ オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0 . 5 m l / トルエン + 1 . 5 m l ヘキサン	31.5 nm
8A	NM334B2	T i O ₂ ~ オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0 . 5 m l / トルエン + 1 . 5 m l ヘキサン (一晚)	84.5 nm
9	NM334B2	T i O ₂ ~ オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0 . 5 m l / トルエン + 0 . 5 m l T H F	39.1 nm
10	NM334B2	T i O ₂ ~ オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0 . 5 m l / トルエン + 1 . 0 m l T H F	39.6 nm

20

30

40

【表 2 - 2】

11	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml THF	38.5 nm
12	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml エタノール	Peak 1: 82 nm (81%) Peak 2: 11 nm (17%)
13	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml エタノール	Peak 1: 82 nm (81%) Peak 2: 11 nm (17%)
14	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml エタノール	Peak 1: 102 nm (81%) Peak 2: 19 nm (17%)
12A	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml エタノール (2回目)	Peak 1: 70 nm (83%) Peak 2: 10 nm (17%)
13A	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml エタノール (2回目)	Peak 1: 96 nm (84%) Peak 2: 14 nm (10%)
14A	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml エタノール (2回目)	Peak 1: 96 nm (84%) Peak 2: 13 nm (15%)
15	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml ペンタノール	Peak 1: 91 nm (99%)
16	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml ペンタノール	Peak 1: 188 nm (82%) Peak 2: 30 nm (18%)
17	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml ペンタノール	Peak 1: 188 nm (81%) Peak 2: 27 nm (16%)
REF	NM334B2	TiO ₂ ～オレイン酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml トルエン (参考)	43 nm

10

20

30

【0074】

上記の実施例では、トルエン内のオレイン酸で修飾されたTiO₂ナノ粒子の分散系が異なる種類の溶媒（無極性（ヘキサン）、極性の非プロトン性溶媒（THF）及び極性のプロトン性溶媒（エタノール、ペンタノール））によって処理された。市販の、修飾されたTiO₂ナノ粒子は、その場で合成され修飾されたナノ粒子よりも大きなサイズの分布を示す。Iolitecナノ粒子（表2中のサンプル#1）は、大きな粒子を示す修飾の後、トルエン中での沈殿を示す。NM334B2として用意されたサンプルはオレイン酸での修飾の後にトルエン中で最適な一峰性のサイズ分布を見せる。

40

【0075】

この実施例により、二峰性分布が例えばエタノールやプロパノール等の極性のプロトン性溶媒を加えることによって得られることも確かめられる。粒子サイズは一峰性のピーク値である～40 nmから、～20 nm及び～100 nmのピークを持つ粒子（集合体）を含む二峰性分布に移る。ヘキサンやTHFを加えても、粒子サイズ分布に大きく影響を及ぼすことはなく、二峰性分布はこれらの溶媒を用いることでは得られない。

【 図 1 】

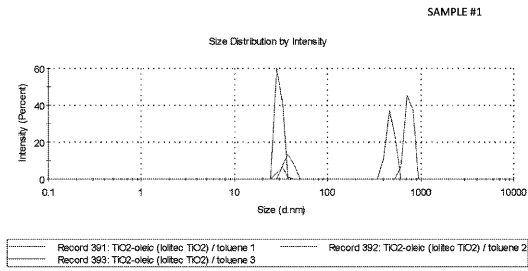


Fig. 1

【 図 2 】

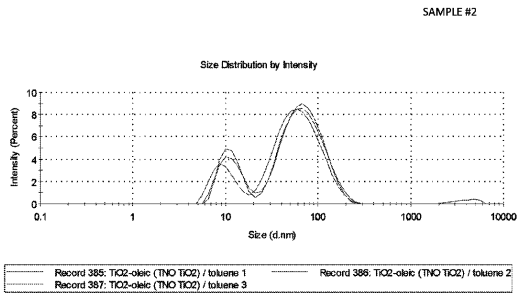


Fig. 2

【 図 3 】

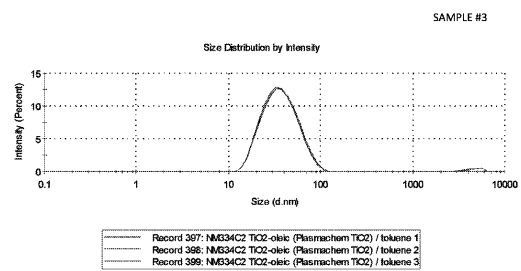


Fig. 3

【 図 4 】

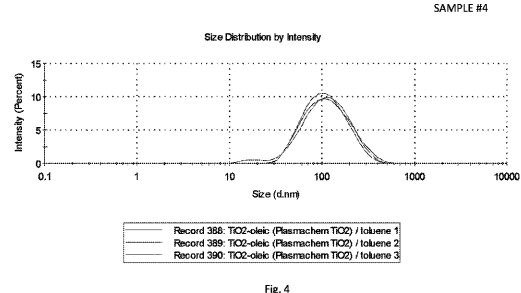


Fig. 4

【 図 5 】

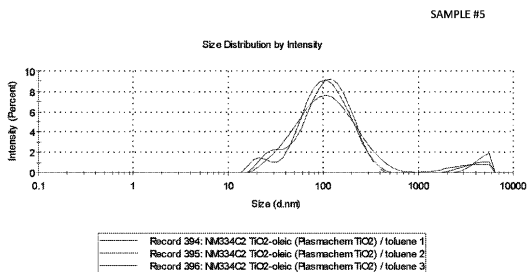


Fig. 5

【 図 7 】

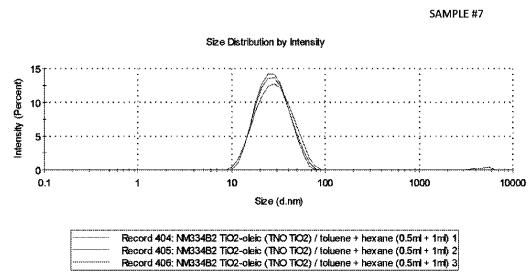


Fig. 7

【 図 6 】

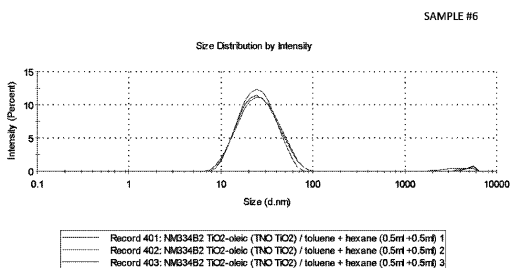


Fig. 6

【 図 8 】

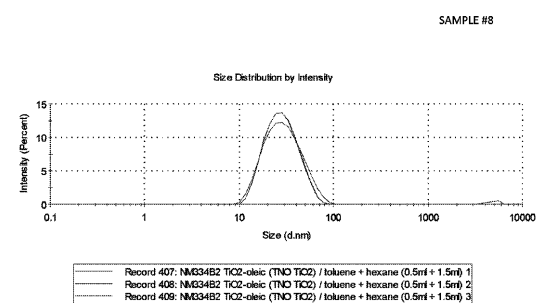


Fig. 8

【 9 】

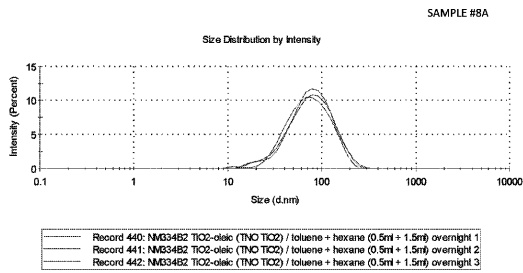


Fig. 9

【 1 1 】

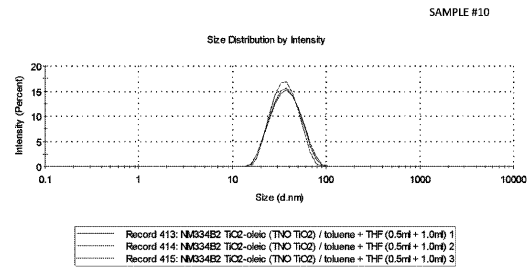


Fig. 11

【 1 0 】

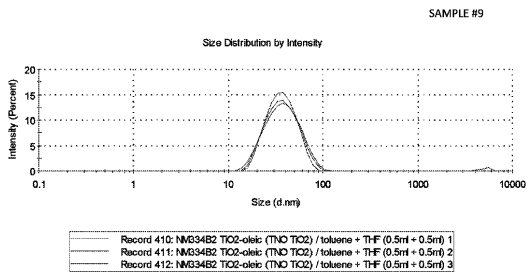


Fig. 10

【 1 2 】

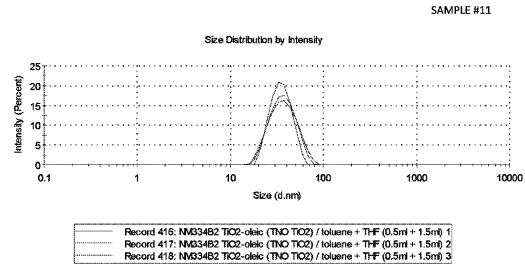


Fig. 12

【 1 3 】

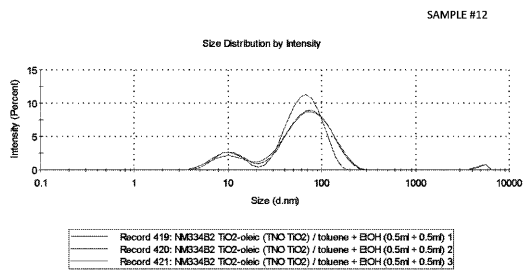


Fig. 13

【 1 5 】

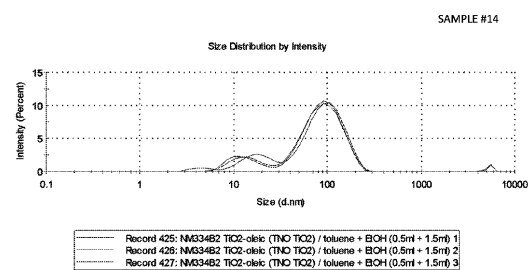


Fig. 15

【 1 4 】

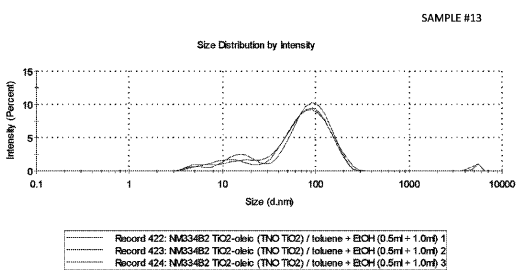


Fig. 14

【 1 6 】

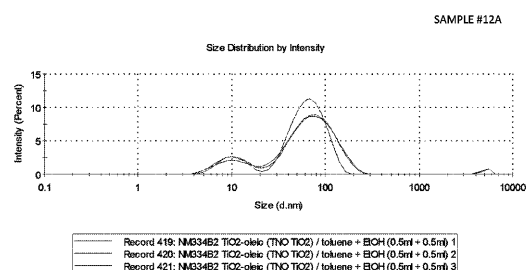
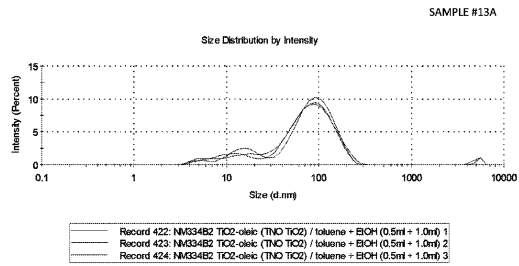
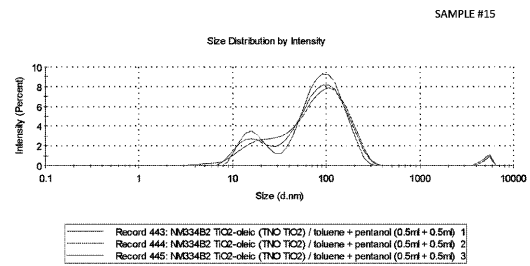


Fig. 16

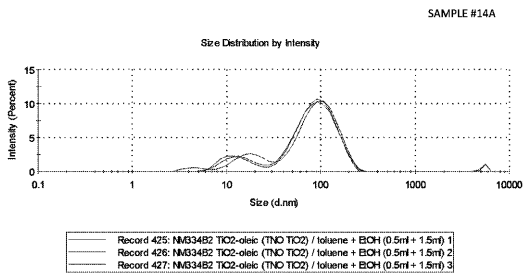
【 17 】



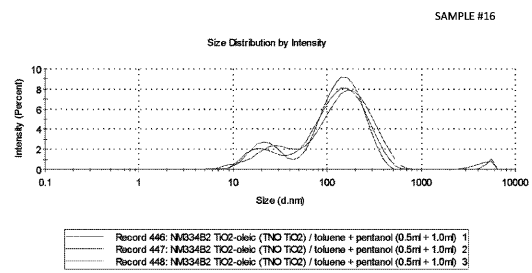
【 19 】



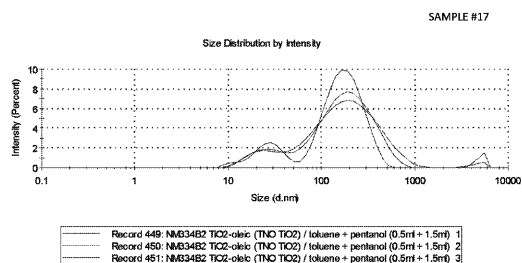
【 18 】



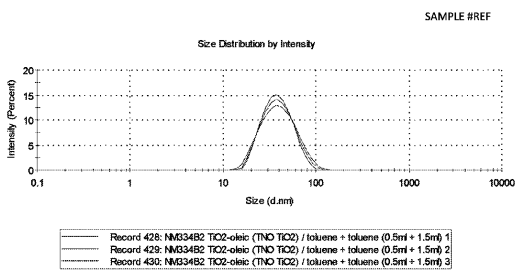
【 20 】



【 21 】



【 22 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NL2014/050184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L51/52 G02B5/02 C09D7/12 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L G02B C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/054318 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; COGGIO WILLIAM D [US]; BLACK WILLIAM) 26 April 2012 (2012-04-26)	1-4, 9-11, 14-16, 18,19
Y	page 5, line 12 - line 16 page 20, line 28 - line 30 page 22, line 4 - line 13 page 28, line 20 - line 23 page 29, line 3 - line 11 page 31, line 8 - line 9 page 30, line 25 - line 26 page 33, line 3 - line 7 page 41, line 24 - line 26 page 45, line 11 - line 13; table 1 ----- -/--	2-6, 9-11,13, 19-23
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
23 June 2014		02/07/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Pusch, Catharina

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/NL2014/050184

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/109302 A2 (CABOT CORP [US]; GARCIA-SANCHEZ ANGELICA M [US]; PREVO BRIAN G [US]; C) 9 September 2011 (2011-09-09) paragraphs [0008], [0018], [0036], [0092], [0143]; figure 10 page 19, line 4 page 20, line 21 compositions C and D; paragraphs [0115], [0117], [0119], [0121] -----	1,7, 9-11,13, 19
Y	WO 2012/014629 A1 (HITACHI LTD [JP]; FUJIMORI MASAOKI [JP]; KONNO AKITOYO [JP]; KANEKO HI) 2 February 2012 (2012-02-02) paragraphs [0043], [0046]; figures 3-5 paragraphs [0015], [0025], [0027] - [0032], [0034] - [0036], [0038], [0039], [0047], [0048], [0050] -----	2-6, 9-11,13, 19-23
X	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, vol. 1, no. 13, 7 February 2013 (2013-02-07), page 4336, XP55124431, ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/c3ta01629c page 4338, column 1, line 24 - line 35 page 4338, column 2, line 23 - line 30 page 4339, column 2, line 19 - line 22 page 4339, column 2, line 53 - page 4340, column 1, line 18 page 4340; table 1 page 4341, column 1, line 13 - line 15 -----	1-4, 7-11, 13-15, 18,19
X	WO 00/04593 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECH [GB]; TESSLER NIR [GB]; HO PETER [GB]; FRIEND R) 27 January 2000 (2000-01-27) page 13, line 10 - page 15, line 21 page 19, line 25 - page 20, line 21 page 29, line 8 - line 14 -----	1-3,7,9, 13-16, 18,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/NL2014/050184

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012054318 A1	26-04-2012	CN 103168259 A EP 2630527 A1 JP 2013545131 A KR 20130128395 A TW 201227001 A US 2013215512 A1 WO 2012054318 A1	19-06-2013 28-08-2013 19-12-2013 26-11-2013 01-07-2012 22-08-2013 26-04-2012
WO 2011109302 A2	09-09-2011	US 2012142837 A1 WO 2011109302 A2	07-06-2012 09-09-2011
WO 2012014629 A1	02-02-2012	JP 2013232279 A TW 201217444 A WO 2012014629 A1	14-11-2013 01-05-2012 02-02-2012
WO 0004593 A1	27-01-2000	AU 4921499 A CN 1316105 A DE 69937641 T2 EP 1099261 A1 HK 1038638 A1 JP 3847090 B2 JP 2002520683 A US 6777706 B1 WO 0004593 A1	07-02-2000 03-10-2001 10-04-2008 16-05-2001 06-06-2008 15-11-2006 09-07-2002 17-08-2004 27-01-2000

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00 (2006.01)		C 0 8 L 101/00	
C 0 8 K 3/22 (2006.01)		C 0 8 K 3/22	
C 0 8 K 3/02 (2006.01)		C 0 8 K 3/02	
C 0 8 K 3/30 (2006.01)		C 0 8 K 3/30	
C 0 8 K 9/04 (2006.01)		C 0 8 K 9/04	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100109449
弁理士 毛受 隆典

(74) 代理人 100132883
弁理士 森川 泰司

(74) 代理人 100148633
弁理士 桜田 圭

(74) 代理人 100147924
弁理士 美恵 英樹

(72) 発明者 ハルケマ、ステファン
オランダ王国 NL - 2 5 9 5 D A ス - フラーフェンハーフェ アンナファンブレンプレイン
1 テーエヌオーノイーペーアンドコントラクティング内

(72) 発明者 ミューレンダイクス - キッゲン、ニコル マリア マティアス
オランダ王国 NL - 2 5 9 5 D A ス - フラーフェンハーフェ アンナファンブレンプレイン
1 テーエヌオーノイーペーアンドコントラクティング内

(72) 発明者 ファン イー、レンズ イェロン
オランダ王国 NL - 2 5 9 5 D A ス - フラーフェンハーフェ アンナファンブレンプレイン
1 テーエヌオーノイーペーアンドコントラクティング内

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC23 DD19 EE45 EE48 EE49 FF06 FF14 FF15
4J002 BG041 BQ001 CD201 CM041 CP031 DA006 DE067 DE096 DE136 DG026
FB086 FB087 FB236 FB237 GP00 GQ05

专利名称(译)	纳米复合材料，制备纳米复合材料的方法，包括阻挡结构的OLED和电子器件的阻挡结构		
公开(公告)号	JP2016521439A	公开(公告)日	2016-07-21
申请号	JP2016505429	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)	Nederuranse Oruhanisachie秋季Tuhepasuto - 娜工具路十Shappe看Onderuzuku Teenuo		
[标]发明人	ハルケマステファン ミューレンダイクスキッゲンニコルマリアマティアス ファンイーレンズイエロン		
发明人	ハルケマ、ステファン ミューレンダイクス-キッゲン、ニコル マリア マティアス ファン イー、レンズ イエロン		
IPC分类号	H05B33/04 H01L51/50 H05B33/02 B82Y30/00 B82Y40/00 C08L101/00 C08K3/22 C08K3/02 C08K3/30 C08K9/04		
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		
FI分类号	H05B33/04 H05B33/14.A H05B33/02 B82Y30/00 B82Y40/00 C08L101/00 C08K3/22 C08K3/02 C08K3/30 C08K9/04		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC23 3K107/DD19 3K107/EE45 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/FF06 3K107/FF14 3K107/FF15 4J002/BG041 4J002/BQ001 4J002/CD201 4J002/CM041 4J002/CP031 4J002/DA006 4J002/DE067 4J002/DE096 4J002/DE136 4J002/DG026 4J002/FB086 4J002/FB087 4J002/FB236 4J002/FB237 4J002/GP00 4J002/GQ05		
代理人(译)	木村充 箕櫻		
优先权	2013160911 2013-03-25 EP		
其他公开文献	JP6430485B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种纳米复合材料，其包含粒径小于10nm的初级纳米颗粒，其形成分散在聚合物基质中的具有双峰尺寸分布的团块。在此，基于团聚物的总重量，纳米复合材料具有10至80重量%的粒径小于30nm的团聚物，100nm或更大（优选400nm或更大）的粒径为20wt%的团聚物。包含少于%。纳米颗粒的表面可以用表面改性剂改性。该组合物可以有利地用作电子器件例如有机发光二极管（OLED）的高折射阻挡层结构中的两个无机层之间的有机层。[选择图]无

#	サンプルラベル	サンプルの説明	サンプルの処理	外観検査
1	NM334A1	TiO ₂ 〜オレイン酸(Iolitec)	トルエン内に分散	白、沈殿物
2	NM334B1	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	トルエン内に分散	透明
3	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	トルエン内に分散	透明
4	NM334C1	TiO ₂ 〜オレイン酸(Plasmachem)	トルエン内に分散	白、安定
5	NM334C2	TiO ₂ 〜オレイン酸(Plasmachem)	トルエン内に分散	白、安定
6	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml ヘキサン	透明
7	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml ヘキサン	透明
8	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml ヘキサン	透明
9	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml THF	透明
10	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml THF	透明
11	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml THF	透明
12	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml エタノール	透明
13	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml エタノール	透明
14	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml エタノール	透明
15	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 0.5 ml ペンタノール	透明
16	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.0 ml ペンタノール	透明
17	NM334B2	TiO ₂ 〜オレイン酸(TNO, RJ110313-1)	0.5 ml / トルエン + 1.5 ml ペンタノール	透明