



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0135436

(43) 공개일자 2015년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/52 (2006.01) C01G 23/053 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01) G02B 1/00 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 51/5268 (2013.01)

C01G 23/0536 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7030496

(22) 출원일자(국제) 2014년03월25일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년10월22일

(86) 국제출원번호 PCT/NL2014/050184

(87) 국제공개번호 WO 2014/158018

국제공개일자 2014년10월02일

(30) 우선권주장

13160911.7 2013년03월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

네덜란드 오르가니자티에 포오르 토에게파스트-나
투우르베텐샤펠리즈크 온데르조에크 테엔오

네덜란드 엔엘-2595 디에이 ' 에스-그라벤헤이그
안나 반 뷰렌플레인 1

(72) 발명자

하르케마, 스테판

네덜란드 엔엘-2595 디에이 ' 에스-그라벤헤이그
안나 반 뷰렌플레인 1 티엔오/아이피 앤드 컨트랙
팅 내

필렌디크스-키젠, 니콜 마리아 마티아스

네덜란드 엔엘-2595 디에이 ' 에스-그라벤헤이그
안나 반 뷰렌플레인 1 티엔오/아이피 앤드 컨트랙
팅 내

반 이, 렌즈 제로엔

네덜란드 엔엘-2595 디에이 ' 에스-그라벤헤이그
안나 반 뷰렌플레인 1 티엔오/아이피 앤드 컨트랙
팅 내

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 23 항

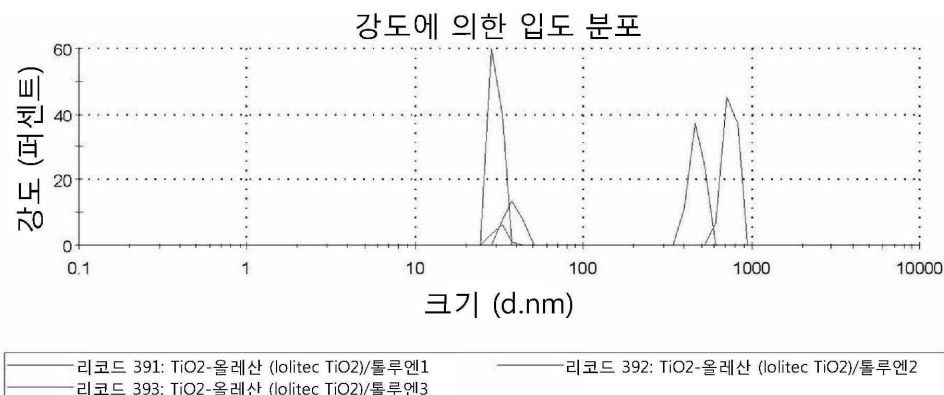
(54) 발명의 명칭 나노 복합체, 나노 복합체의 제조방법, 나노 복합체를 포함하는 전자 장치 및 OLED용 배리어
구조물

(57) 요약

본 발명은 입자 사이즈가 10 nm 미만인 1차 나노 입자를 포함하는 나노 복합체로, 상기 1차 나노 입자는 폴리머 매트릭스에 분산되는 이중 모드의 입도 분포를 갖는 응집체를 형성하고, 상기 나노 복합체는, 상기 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 상기 응집체 10-80 wt.% 및 입자 사이즈가 적어도 100 nm, 바람직하게 적어도 400 nm인 상기 응집체 20 wt.% 미만을 포함하는, 나노 복합체에 관한 것이다. 상기 나노 입자의 표면은 표면 개질제로 개질될 수 있다. 상기 조성물은 유기 발광 다이오드(OLED)와 같은 전자 장치용 고굴절률 배리어 구조물에서 2개의 무기층 사이에 유기층으로 유리하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도1

시료 #1



(52) CPC특허분류

C09C 1/3669 (2013.01)

G02B 1/00 (2013.01)

H01L 51/0045 (2013.01)

H01L 51/5253 (2013.01)

H01L 2251/5369 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

입자 사이즈가 10 nm 미만인 무기 1차 나노 입자를 포함하는 나노 복합체로,

상기 1차 나노 입자는 폴리머 매트릭스에 분산되는 응집체를 형성하고, 상기 나노 복합체는, 상기 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 상기 응집체 10-80 wt.% 및 입자 사이즈가 적어도 100 nm, 바람직하게 적어도 400 nm인 상기 응집체 20 wt.% 미만을 포함하는, 나노 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노 입자의 재료는 굴절률이 적어도 2인, 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 나노 입자는 TiO_2 , ZrO_2 , 비정질 실리콘, PbS 및/또는 ZnS를 포함하는, 나노 복합체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 나노 입자는 티타늄 산화물을 포함하는, 나노 복합체.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

굴절률이 2 미만인 나노 입자를 더 포함하는, 나노 복합체.

청구항 6

제5항에 있어서,

CaO를 포함하는 나노 입자를 포함하는, 나노 복합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나노 입자는 포스폰산, 보론산, 카르복실산 및 아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 표면 개질제를 더 포함하는, 나노 복합체.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 표면 개질제는 올레산인, 나노 복합체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 매트릭스에서 상기 나노 입자의 체적 퍼센트는 10-80%인, 나노 복합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 매트릭스는 굴절률이 1.4-1.6인, 나노 복합체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리머 매트릭스는 지방족 또는 방향족 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 포화 탄화수소 아크릴레이트, 폴리실록산, 폴리이미드 또는 이들의 혼합물 중 하나인, 나노 복합체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,
동적 광산란(DLS)에 의해 측정되는 입도 분포 패턴에서 2개의 가장 높은 피크의 사이즈 비율 D_2/D_1 은 5.5-8의 범위인, 나노 복합체.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,
조성물은 두께 1 - 1000 micron의 층 형태인, 나노 복합체.

청구항 14

(a) 매질에 소수성을 띄도록 개질된 면을 갖는 무기재의 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계로, 상기 분산액은, 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 입자 10-80 wt.% 및 입자 사이즈가 적어도 100 nm인 입자 20 wt.% 미만을 포함하는 단계;
(b) 개질된 나노 입자의 상기 분산액을 경화 가능한 유기 물질로 도입하는 단계; 및
(c) 상기 유기 물질을 경화하는 단계;
를 포함하는, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 나노 복합체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

(i) 단일 모드의 입도 분포를 갖는 무기 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계;

(ii) 상기 나노 입자를 소수성이 되도록 표면 개질제로 처리하는 단계; 및

(iii) 다중 모드의 입도 분포를 갖는 개질된 무기 입자의 분산액을 얻기 위해, 극성 양자성 용매를 첨가하는 단계;

를 포함하는, 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

(a) 수성 매질에 무기재의 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계로, 상기 분산액은, 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 입자 10-80 wt.% 및 입자 사이즈가 적어도 400 nm인 입자 20 wt.% 미만을 포함하는 단계;

(b) 상기 분산액에 표면 개질제를 첨가하여 개질된 나노 입자를 얻는 단계;

(c) 상기 개질된 나노 입자를 경화 가능한 유기 물질에 분산시키는 단계;

(d) 상기 유기 물질을 경화하는 단계;

를 포함하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 (a) 단계는 이하 단계:

(i) 수성 매질에 무기재의 1차 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계로, 상기 1차 나노 입자는 입자 사이즈가 10 nm 미만인, 단계;

(ii) pH를 4 이하의 값으로 조절하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 응집체를 형성하는 단계; 및

(iii) pH를 적어도 4의 값으로 조절하여, 입자 사이즈가 적어도 400 nm인 응집체를 형성하는 단계;

를 포함하는, 방법.

청구항 18

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 경화 가능한 유기 물질에 분산되는 상기 개질된 나노 입자를 포함하는상기 경화 가능한 유기 물질의 층을 형성하는 단계를 더 포함하고, 상기 단계는 상기 조성물을 경화하는 단계에 앞서는, 방법.

청구항 19

제14항 내지 제18항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻을 수 있는 나노 복합체.

청구항 20

두 개의 무기층 사이에 제13항 또는 제19항에 따른 상기 나노 복합체층을 포함하는 전자 장치용 배리어 구조물.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 무기층은 SiN을 포함하는, 배리어 구조물.

청구항 22

-캐소드층;

-유기 전자 발광 표시층;

-애노드층; 및

-제20항에 따른 적어도 하나의 배리어 구조물;

을 포함하는, 유기 발광 다이오드(OLED).

청구항 23

제22항에 있어서,

제20항에 따른 2개의 배리어 구조물을 포함하고,

하나의 배리어 구조물은 상기 캐소드층의 외측에 위치하고, 다른 배리어 구조물은 상기 애노드층의 외측에 위치하는, 유기 발광 다이오드(OLED).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 다이오드(LEDs), 특히 유기 발광 다이오드(OLED)의 분야이고, 나노 입자(나노 복합체)를 포함하는 조성물, 상기 조성물의 제조 방법 및 전자 장치, 바람직하게 OLED의 배리어 구조물에 상기 조성물의 적용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLEDs)는, 얇고, 경량이고, 유연한 디스플레이를 제조할 수 있게 하기 때문에, 액정 디스플레이(LCDs)와 같은 다른 디스플레이 기술에 잠재적으로 많은 이점을 제공한다. LCDs와 비교하여, OLED-기반의 디스플레이의 이점은, 이들은 LCDs의 에너지 소비를 낮게 하는 백라이트가 필요 없다는 것이다.

[0003] OLEDs는 일반적으로 투명 전기 전도성 재료(예컨대, 인듐 주석 산화물 ("ITO"))로부터 형성되는 애노드, 금속 캐소드(예컨대, 리튬, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 또는 바륨), 및 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 유기층을 포함한다. 캐소드 및 애노드를 가로지르는 전기장의 적용은, 각각 유기층으로 주입되고, 장치를 통해 이동하는 전자 및 홀을 야기한다. 방출된 광은 (반-)투명 애노드 및/또는 캐소드를 통해 OLED를 탈출할 수 있다.

[0004] OLED의 충분한 수명을 제공하기 위해, 배리어 구조물은 환경으로부터의 수분 및 산소에 취약한 유기층을 보호하기 위해 이용된다. 배리어 구조물은 보통 하나 이상의 무기 박층을 포함하거나, 서로 교차되는 유기 및 무기 박층을 포함할 수 있다.

[0005] 본 발명의 목적은 OLEDs와 같은 전자 장치용 배리어 구조물을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명은 낮은 수분 및 산소 투과와 같은 우수한 배리어 특성을 갖고, 동시에 우수한 광학 특성을 갖고, 고효율 OLEDs에 이용될 수 있는 배리어 구조물용 조성물을 제공하는 것을 추구한다. 본 발명의 다른 목적은 유연한 OLEDs에 이용될 수 있는

배리어 구조물을 제공하는 것이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0006] 앞서 기재된 하나 이상의 소망을 더욱 강조하기 위해, 본 발명은, 일 양태에서, 입자 사이즈가 10 nm 미만인 1차 나노 입자를 포함하는 나노 복합체로, 상기 1차 나노 입자는 폴리머 매트릭스에 분산되는 응집체를 형성하고, 상기 나노 복합체는, 상기 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 상기 응집체 10-80 wt.% 및 입자 사이즈가 적어도 100 nm, 바람직하게 400 nm인 상기 응집체 20 wt.% 미만을 포함하는 나노 복합체를 제공한다.
- [0007] 다른 양태에서, 본 발명은,
- [0008] (a) 매질에 소수성을 띄도록 개질된 면을 갖는 무기재의 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계로, 상기 분산액은, 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 입자 10-80 wt.% 및 입자 사이즈가 적어도 100 nm인 입자 20 wt.% 미만을 포함하는 단계;
- [0009] (b) 나노 입자의 상기 분산액을 경화 가능한 유기 물질로 도입하는 단계; 및
- [0010] (c) 상기 유기 물질을 경화하는 단계;를 포함하는, 본 발명의 나노 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 얻어질 수 있는 나노 복합체를 제공한다. 또 다른 양태에서, 전자 장치용 배리어 구조물이 제공되고, 상기 배리어 구조물은 2개의 무기층 사이에 형성되는 본 발명에 따른 나노 복합체층을 포함한다.
- [0012] 다른 양태에서, 본 발명은 캐소드층, 유기 전자 발광 표시층, 애노드층, 및 본 발명에 따른 배리어 구조물을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED)를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 따라서, 본 발명은 전자 장치의 배리어 구조물에 특히 적합한 나노 복합체를 제공하고, 나노 복합체는 매트릭스 및 상기 매트릭스에 분산되는 나노 입자를 포함한다. 나노 입자는, 나노 복합체의 유리한 광학 특성이 제공되는, 이중 모드(bimodal)(또는 다중 모드(plurimodal)) 입도 분포를 보인다.
- [0014] 매트릭스에 임베딩되는 나노 입자는 바람직하게 금속 또는 준금속, 이들의 산화물, 황화물과 같은 무기재를 포함한다. 또한, 다양한 무기재의 혼합물이 가능하다. 나노 입자 하에서, 입자는 직경이 1 μm 이하인 것으로 이해된다.
- [0015] 매트릭스의 굴절률을 증가시키기 위해, 무기재는 바람직하게 굴절률이 적어도 2, 더욱 바람직하게 적어도 2.2이다. 고굴절률의 재료는, 나노 입자가 매트릭스에 임베딩되는 경우에, 전체 조성물이 고굴절률을 갖는 것을 가능하게 한다. 굴절률은, 예컨대 타원편광법(ellipsometry)에 의해 당업자에게 알려진 일반적인 방법으로 측정될 수 있다. 고굴절률을 갖는 적합한 무기재의 예는 TiO_2 (아나타제, $n=2.45$; 루틸, $n=2.70$), ZrO_2 ($n=2.10$), 비정질 실리콘 ($n=4.23$), PbS ($n=4.20$) 및 ZnS ($n=2.36$)이다. 바람직하게, 루틸 TiO_2 , 아나타제 TiO_2 또는 브루카이트, 더욱 바람직하게 루틸 TiO_2 , 아나타제 TiO_2 가 나노 입자의 재료로 이용된다. 또한, 다양한 재료의 혼합물이 이용될 수 있다.
- [0016] 고굴절률을 갖는 나노 입자는 바람직하게 충분히 작은 사이즈여서, 동질이 아닌 스캐터링(inhomogeneous scattering)(미산란(Mie-scattering))이 일어나지 않는다. 미산란은 보통 약 100 nm로 시작하는 직경을 갖는 입자에 충분하다.
- [0017] 매트릭스의 분산액을 형성하기 위해 본 발명에 이용되는 나노 입자는 적어도 이중 모드의 입도 분포를 갖는다. 이는, 이론적으로 다양한 사이즈를 갖는 입자를 이용함으로써 얻어질 수 있지만, 1차 나노 입자를 바람직한 사이즈를 갖는 클러스터로 응집함으로써 이러한 이중 모드의 입도 분포를 얻기에 가장 실용적이고, 특히 유리하고, 이러한 클러스터는 개별 입자로 작용하는 것이 발명자에게 발견되었다.
- [0018] 따라서, 본 발명에서, 나노 입자는 바람직하게, 합성되는 입자이고, 바람직하게는 직경이 10 nm 미만, 더욱 바람직하게 3-7 nm 범위인 1차 나노 입자로 이루어진다. 1차 입자 사이즈는 cryoTITAN, 300 kV FEG microscope,

FEI를 이용하여 TEM에 의해 측정된다. 1차 나노 입자는 더 큰 입자를 형성하거나 응집하기 위해 클러스터되어, 응집체의 입도 분포는 작고 큰 응집체가 바람직하게 존재하게 된다. 응집체의 입자 사이즈 하에서, 전체로서 응집체의 사이즈(직경)를 의미한다. 이러한 설명에서, "나노 입자(nanoparticle)"는 1차 나노 입자의 응집 또는 단일 입자를 의미한다.

[0019] 특히, 응집체의 일부는 직경이 80 nm 미만, 더욱 바람직하게는 50 nm 미만, 보다 더욱 바람직하게는 30 nm 미만이다. 응집체의 입자 사이즈는 더 큰 응집체에서 소정의 사이즈를 갖는 응집체로 전환 시킬 수 있는 초음파 파쇄에 의해 최적화될 수 있다. 본 발명의 나노 복합체는 바람직하게, 응집체의 총 중량에 기초하여, 이러한 클러스터 10-80 wt.%, 더욱 바람직하게 30-50 wt.%를 포함한다. 최적의 산란 특성을 얻기 위해, 나노 입자의 다른 부분은 더 큰 클러스터로 존재한다. 바람직하게, 이러한 클러스터는 입자 사이즈(직경)가 적어도 100 nm, 더욱 바람직하게 적어도 200 nm, 보다 더욱 바람직하게 적어도 400 nm, 그보다 더욱 바람직하게 적어도 500 nm, 그보다 더욱 바람직하게 400-800 nm의 범위이다. 우수한 결과는 약 600 nm의 직경을 갖는 클러스터로 얻어진다. 본 발명의 나노 복합체는 바람직하게, 응집체의 총 중량에 기초하여, 이러한 클러스터의 적어도 0.1 wt.%, 더욱 바람직하게 20 wt.% 미만, 보다 더욱 바람직하게 5 wt.% 미만, 그보다 더욱 바람직하게 1-3 wt.%를 포함한다. 응집체의 입자 사이즈는 Malvern Zetasizer Nano ZS를 이용하여 동적 광산란(DLS)에 의해 측정된다.

[0020] 입도 분포는 바람직하게 이중 모드이지만, 2개의 상기 기재된 피크가 존재하고, DLS에 의해 측정되는 가장 높은 강도를 갖는 한, 다른 피크는 배제하지 않고, 입도 분포는 다중 모드일 수 있다.

[0021] 나노 입자의 입도 분포는 입도 분포 패턴에서 관측되는 2개의 가장 높은 피크에 대해 특성화될 수 없다. DLS에 의해 측정되는 경우에, 패턴은 보통 입자 사이즈의 함수로서 신호의 강도를 나타낸다. I_1 및 I_2 가 각각 30 nm 이하 및 적어도 100 nm의 사이즈에서 관측되는 DLS로 측정되는 2개의 가장 높은 강도이고, D_1 및 D_2 가 이들 피크 강도가 측정되는 대응 사이즈(직경)인 경우, 두 피크의 사이즈 비율은 D_2/D_1 이다. 이러한 사이즈 비는 바람직하게 5.5-8, 더욱 바람직하게 6-7.5의 범위인 것으로 관측된다. 또한, 사이즈 비율은 체적비 V_2/V_1 로 전환될 수 있고, 체적 V_1 및 V_2 는 대응하는 직경 D_1 및 D_2 로부터 nm^3 로 산출된다. 체적비는 바람직하게 100-1000, 바람직하게 250-400의 범위이다.

[0022] 최적 분산 특성을 위해, 본 발명에서 이용되는 나노 입자는 바람직하게 나노 입자를 소수성을 띄게 하는 표면 개질제를 포함한다. 표면 개질 없이, 나노 입자는 물 및 알콜과 같은 친수성 용매에만 분산 가능하여, 이는 실용적이지 않다. 개질제 덕분에, 나노 입자는 소수성 및 비극성 용매(예컨대 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 자일렌; 또는 1-부타논)에 분산될 수 있다.

[0023] 개질제는 나노 입자에 부착되어야 한다. 바람직하게, 개질제는 나노 입자의 표면에서 히드록실기와 반응한다 (나노 입자가 보통 수성 매질에 합성되는 금속 산화물을 함유하는 경우). 적합한 화합물은 예컨대 포스폰산, 보론산, 카르복실산 예컨대 아세트산, 올레산, 알킬아민과 같은 아민이다. 바람직하게, 적어도 C10, 바람직하게 적어도 C14, 더욱 바람직하게 적어도 C18, 올레산과 같은 장쇄(지방산)를 갖는 카르복실산이 이용된다. 우수한 결과는 올레산으로 얻어진다.

[0024] 상기 기재된 바와 같은 고굴절률을 갖는 나노 입자 이외에, 매트릭스는 다른 특성, 예컨대 수분 흡착을 위해 이용될 수 있는 더 낮은 굴절률(2보다 낮은)을 갖는 나노 입자를 포함할 수 있다. 이러한 재료의 예는 CaO ($n=1.8$)이다. 바람직한 실시형태에서, 매트릭스는 TiO_2 (루틸 또는 아나타제) 및 CaO 나노 입자를 포함한다. 바람직하게, 나노 입자는, 두께가 약 20 micron인 층에 CaO 나노 입자 0.01-15 wt.%, 바람직하게 2-15 wt.%, 더욱 바람직하게 5-10 wt.%를 포함한다. 이들 CaO 나노 입자는 바람직하게 직경이 500 nm 미만, 더욱 바람직하게 200 nm 미만, 가장 바람직하게 100 nm 미만, 예컨대 20-50 nm이다. 이러한 작은 나노 입자는 광 산란에 기여하지 않아, "보이지 않는(invisible)"다. 이러한 효과는, 매트릭스의 굴절률의 차이가 작은, 예컨대 0.05인 경우에 얻어진다. CaO 입자의 경우에, 매트릭스는 이 경우에 굴절률이 약 1.75일 수 있다.

[0025] 본 발명에 이용되는 나노 입자는 매트릭스에 분산된다. 매트릭스는 바람직하게 유기 매트릭스이고, 더욱 바람직하게 폴리머 매트릭스이다. 이러한 매트릭스는, 예컨대 모노머의 중합화 및/또는 폴리머의 가교에 의해 경화 가능한 유기 화합물을 경화함으로써 얻어질 수 있다.

[0026] 경화 상태에서 매트릭스를 갖는 나노 복합체는 바람직하게 굴절률이 적어도 1.5, 더욱 바람직하게 적어도 1.7, 가장 바람직하게 적어도 1.75이다. 최적의 결과는, 매트릭스가 굴절률이 적어도 1.75-1.8인 경우에 얻어진다.

따라서, 고굴절률의 폴리머가 특히 본 발명의 매트릭스로 적합하다.

[0027] 매트릭스에 적합한 폴리머는 바람직하게 극성기를 갖는 폴리머이다. 매트릭스에 적합한 재료의 예는 아크릴레이트, 에컨대 지방족 또는 방향족 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 폴리에테르 아크릴레이트, 포화 탄화수소 아크릴레이트이다. 적합한 매트릭스 재료의 다른 기는 폴리실록산이다. 우수한 결과는 벤질 폴리실록산과 같은 방향족 폴리실록산으로 얻어진다. 또한, 폴리이미드는 나노 입자의 폴리머 매트릭스로 적합하다. 바람직하게, 아크릴레이트 또는 아크릴레이트계 매트릭스가 이용된다. 폴리머의 굴절률은 바람직하게 1.2-1.6, 더욱 바람직하게 1.4-1.6이다. 더욱 바람직하게, 매트릭스의 폴리머의 굴절률은 적어도 1.5이다.

[0028] 본 발명의 나노 복합체는 바람직하게 층의 형태로 제조된다. 층 아래에서, 제공된 재료의 두께의 영역은 그 길이 및 폭과 비교하여 작은 것으로 이해된다. 층의 예는 시트, 호일, 필름, 라미네이트, 코팅, 등을 포함한다. 여기에 이용되는 층은 평면일 필요 없지만, 구부러지고, 접힐 수 있거나 에컨대 적어도 부분적으로 다른 성분을 감싸도록 윤곽이 만들어진다. 본 발명에 따른 층은 바람직하게 두께가 1-1000 micron, 더욱 바람직하게 1-100 micron, 보다 더욱 바람직하게 2-50 micron, 그보다 더욱 바람직하게 5-20 micron이다.

[0029] 응집된 입자의 양은 층의 두께에 따라 달라질 수 있다. 두께가 약 100 micron의 층에서, 직경이 적어도 400 nm 인 응집체에 입자 0.1-1 wt.%, 바람직하게 0.2-0.8 wt.%를 갖는 것이 바람직하다. 농도가 0.1 wt.% 미만에서, 얻어진 층은 충분한 산란을 보이지 않는다. 1 wt.% 이상의 값에서, 산란은 너무 높아 광학 손실을 야기할 수 있다. 두께가 약 20 micron인 층에서, 바람직하게 나노 입자의 0.4-5 wt.% (0.05-1.5 vol.%)는 직경이 적어도 400 nm인 응집체로 응집된다. 더 얇은 층(5-20 micron)에서, 농도는 2-20 wt.%일 수 있다. 또한, 다양한 입자 농도를 갖는 몇몇의 층의 조합이 가능하다.

[0030] 매트릭스 중 나노 입자의 특정 분포는 상기 언급된 바와 같이 작은 응집체에 대한 큰 응집체의 최적비인 것이 특징이고, 이는 얻어지는 시스템의 우수한 광학 특성을 제공한다. 특히, 기재된 조성물로부터 제조되는 유기층은 고굴절률의 유기층을 갖고, 동시에 전자 장치용 배리어층으로 이용되는 경우에 높은 아웃-커플링(out-coupling) 효율을 보인다.

[0031] 다른 양태에서, 본 발명은, (a) 매질에 소수성을 띄도록 개질된 면을 갖는 무기재의 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계로, 상기 분산액은, 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 입자 10-80 wt.% 및 입자 사이즈가 적어도 100 nm인 입자 20 wt.% 미만을 포함하는 단계;

[0032] (b) 나노 입자의 상기 분산액을 경화 가능한 유기 물질로 도입하는 단계; 및

[0033] (c) 상기 유기 물질을 경화하는 단계;를 포함하는, 본 발명의 나노 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0034] 단계 (a)에서 이용되는 분산액은 많은 방법으로 제조될 수 있다. 우수한 결과를 보여주는 몇몇의 접근법이 이하에 기재된다.

[0035] 하나의 이러한 접근법에서, 단계는, (i) 단일 모드(monomodal)의 입도 분포를 갖는 무기 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계;

[0036] (ii) 상기 나노 입자를 소수성이 되도록 표면 개질제로 처리하는 단계; 및

[0037] (iii) 이중 모드의 입도 분포를 갖는 개질된 무기 입자의 분산액을 얻기 위해, 극성 양자성 용매를 첨가하는 단계;를 포함한다.

[0038] 바람직하게, 무기 나노 입자의 분산액을 제공하기 위해, 이들은 용액 내에 합성된다. 이는 바람직하게 수상(aqueous phase)으로 발생된다. 수상의 이점은, 무기 입자, 에컨대 TiO_2 가 보통 이러한 상에 잘 분산 가능하다는 것이다. 얻어진 1차 나노 입자는 바람직하게 입자 사이즈가 각각 10 nm 미만이고, 단일 모드의 입도 분포를 보이는 더 큰 클러스터를 형성할 수 있다. 분산액은 안정해야 하고, 에컨대 즉각적인 침강을 보이지 않아야 한다. 바람직하게, DLS에 의해 측정되는 단일 모드의 입도 분포의 가장 높은 강도 피크는 10-100 nm, 바람직하게는 20-80 nm, 더욱 바람직하게는 30-60 nm의 범위 내에 있다.

[0039] 다음 단계에서, 나노 입자는 나노 복합체를 생성하기 위해 이용되는 경화 가능한 유기 물질과 양립 가능하도록 표면 개질제로 개질된다. 적합한 표면 개질제는 여기서 앞서 기재되었다. 개질은 일반적으로 바람직하게 알콜과 함께 표면 개질제와 수성 매질 중 비개질된 나노 입자의 분산액을 조합함으로써 일어난다. 특히, 올레산과 같은 카르복실산이 이용되는 경우에, 메탄올은 우수한 결과를 보여준다. 알콜은, 에컨대 표면 개질에 카르복실산 장쇄가 이용되는 경우에 개질된 나노 입자의 우수한 분산성을 보증하고, 이들은 소수성이고, 물과 덜 양립

가능하다는 것은 발명자에게 알려져 있다. 개질된 나노 입자의 분산액은, 바람직하게 다음 단계까지 건조되지 않는 페이스트와 같이 보일 수 있다.

[0040] 선택적이지만 바람직한 다음 단계에서, 경화 가능한 유기 물질과 양립 가능한 용매는 개질된 나노 입자의 분산액에 첨가된다. 이는 바람직하게, 탄화수소, 바람직하게 방향족 탄화수소, 또는 다른 적합한 용매일 수 있는 비극성 용매이다. 우수한 결과는 톨루엔으로 얻어진다. 바람직하게, 첨가된 용매는 개질된 나노 입자와 양립 가능하다.

[0041] 다음 단계에서, 극성 양자성 용매가 개질된 나노 입자의 분산액에 첨가된다. 임의의 이론에 얽매이지 않고, 본 발명자는, 표면-개질된 나노 입자가 극성 양자성 용매와 더 적게 양립 가능하기 때문에, 용매는, 더 작고 큰 클러스터 사이 입자의 재분산에 의해 야기되는, 단일 모드의 입도 분포의 이중 모드로의 변화 효과를 가질 것이라 믿는다. 이러한 재응집(re-aggregation)은, 예컨대 입자 사이즈가 100 nm 이상인, 바람직하게 적어도 200 nm, 더욱 바람직하게 적어도 400 nm인 더 큰 클러스터의 형성을 야기할 것이다. 동시에 또한 입자 사이즈가 30 nm 미만인 더 작은 클러스터가 형성된다. 결과적으로, 이 단계에서, 매질 중 무기재의 나노 입자의 분산액이 얻어지고, 이 분산액은, 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 입자 10-80 wt.%, 입자 사이즈가 적어도 100 nm인 입자 20 wt.% 미만을 포함한다. 첨가될 극성 양자성 용매의 적합한 양은 일상적인 실험으로 당업자에 의해 쉽게 측정될 수 있다. 이러한 제조 방법에서, "입자"는 사실 다양한 "입자" 사이즈의 1차 나노 입자의 응집체이다.

[0042] 얻어지는 분산액은, 최종 생성물, 나노 복합체를 얻기 위해 상기 기재된 단계(b) 및 (c)에서 더 이용될 수 있다.

[0043] 나노 입자의 적어도 이중 모드의 분산액의 생성 단계는, 유기 경화 가능한 매트릭스에 나노 입자를 도입하기 전 마지막일 필요 없다. 여기서 상기 기재된 방법에서, 이중 모드의 분산액은 다른 단계에서 효과적일 수 있다. 예컨대, 본 발명자에 의해 믿어지는 바와 같이, 합성 단계 동안에, 이중 모드의 분산액은 다양한 용매/반용매(antisolvent)를 이용함으로써 효과적일 수 있다. 표면 개질 단계 동안, 이중 모드의 분산액은 반용매와의 조합으로 용매를 이용함으로써 또는 pH를 변경함으로써 얻어질 수 있다.

[0044] 그러나, 바람직하게 분산액을 경화될 매트릭스에 도입하기 직전에, 공정에서 가능한 한 늦게 소망되는 이중 모드의 입도 분포를 생성하는 것이 매우 바람직하다. 이것의 중요한 이유는, 이것이 더욱 제어된 방법으로 분산액을 생성시켜, 소망되는 입도 분포가 얻어지고, 매트릭스에 도입되는 것이다. 그 사이에 다른 가공 단계는, 예컨대 원치 않는 응집체에 기인하여 입자 사이즈의 변화를 야기하여, 얻어지는 사이즈의 제어를 더욱 어렵게 한다.

[0045] 예컨대, 일 실시형태에서, 이중 모드의 분산액은 표면 개질 단계 전에 얻어진다. 따라서, 이러한 방법은, (a) 수성 매질에 무기재의 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계로, 상기 분산액은, 응집체의 총 중량에 기초하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 입자 10-80 wt.% 및 입자 사이즈가 적어도 100 nm, 바람직하게 적어도 400 nm인 입자 20 wt.% 미만을 포함하는 단계;

[0046] (b) 상기 분산액에 표면 개질제를 첨가하여 개질된 나노 입자를 얻는 단계;

[0047] (c) 상기 개질된 나노 입자를 경화 가능한 유기 물질에 분산시키는 단계;

[0048] (d) 상기 유기 물질을 경화하는 단계;를 포함한다.

[0049] 나노 입자는 여기서 상기 기재된 바와 같이 바람직하게 굴절률이 적어도 2인 무기재를 포함한다.

[0050] 일 실시형태에서, 적합한 입자 사이즈를 갖는 입자는 시판되는 공급원으로부터 이용될 수 있다. 매우 바람직한 실시형태에서, 그러나, 본 발명에 이용되는 나노 입자는 상기 기재된 바와 같이 다양한 사이즈를 갖는 클러스터에 응집되는 1차 나노 입자를 포함한다. 바람직하게, 1차 나노 입자는, 입자의 응집을 제어하기 위해 더한 가능성을 제공하기 때문에 인시투(*in situ*) 합성된다. 소망하는 클러스터 사이즈로의 응집은 상기 기재된 적합한 용매 또는 반용매를 첨가하거나 수성 매질의 pH에 의해 적합하게 조절될 수 있다. 적합한 pH 범위, 용매 및 반용매는 사용되는 무기재에 따라 달라질 수 있고, 얻어져야 하는 소망되는 응집체 사이즈에 기초하여, 일상적인 실험을 이용하여 당업자에 의해 측정될 수 있다.

[0051] pH 방법의 가이드 라인으로서, 이하 절차가 이어질 수 있다. 이중 모드의 입도 분포를 갖는 나노 입자의 분산액은, (i) 수성 매질에 무기재의 1차 나노 입자의 분산액을 제공하는 단계로, 상기 1차 나노 입자는 입자 사이

크가 10 nm 미만인, 단계;

- [0052] (ii) pH를 4 이하의 값으로 조절하여, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 응집체를 형성하는 단계; 및
- [0053] (iii) pH를 적어도 4의 값으로 조절하여, 입자 사이즈가 적어도 100 nm, 바람직하게 적어도 400 nm인 응집체를 형성하는 단계;를 포함하는 방법에 따라 제공될 수 있다.
- [0054] 단계 (ii)에서, pH는 입자 사이즈가 30 nm 미만인 응집체의 형성을 야기해야 하는 값으로 조절된다. 일부 실시 형태에서, 단계 (ii)에서 pH 1-3을 이용하는 것이 바람직하다. 산성 pH는 1차 나노 입자의 제어된 응집체에 유리하다. TiO_2 의 경우에, 4 미만의 pH를 이용함으로써, 응집체는 70 nm 미만의 입자 사이즈가 얻어질 수 있다. 가장 바람직하게, 2-3.5의 pH는 60 nm 미만의 입자 사이즈를 갖는 얻어지는 응집체에 이용될 수 있다. 이러한 산성화 단계는 표면 개질 단계 후 유지되는 나노 입자의 특정 입도 분포를 얻기에 유리하다.
- [0055] pH를 조절하는 단계 (ii)는, 요구되는 pH가 단계 (i)에서 이미 얻어지는 경우, 예컨대 단계 (i)이 산성 환경에서 1차 나노 입자의 합성을 포함하는 경우에 생략될 수 있다. 단계 (ii)에서, 입자 사이즈가 30 nm 미만인 클러스터, 또는 응집체가 형성된다.
- [0056] 다음 단계, 단계 (iii)에서, pH는 단계 (ii)보다 높은 값으로 조절되고, 바람직하게는 적어도 4의 pH로 조절되고, 입자 사이즈가 적어도 100 nm(바람직하게 적어도 400 nm)인 응집체의 형성이 일어난다. 더욱 바람직하게, pH는 이 단계에서 3-7, 더욱 바람직하게는 4-5이다. 이 단계는, 입자 사이즈가 적어도 400 nm인 시판되는 응집체 또는 입자가 사용되는 경우에 생략될 수 있다. 이 경우에, 단계 (iii)에서, 이들 응집체 또는 입자가 첨가된다. 당업자는, 소망되는 농도의 작고 큰 클러스터/응집체 또는 입자와의 분산액을 얻기 위해 파라미터를 조절할 수 있다. 이론 상으로 가능하지만, 입자 사이즈가 적어도 400 nm인 시판되는 응집체 또는 입자의 첨가는 그러나 실용적이지 않아, 추천되지 않는다. 이러한 입자의 첨가는, 상기 기재된 방법보다 덜 제어되는 방법으로 입도 분포에 영향을 줄 것이다. 또한, 첨가된 입자는 그들 스스로 더 작은 입자 또는 응집체의 응집을 야기할 수 있다. 이러한 이유로, 이중 모드의 분산액을 인시투로 생성하는 것이 매우 바람직하다.
- [0057] 상기 단계의 결과로, 이중 모드의 입도 분포를 갖는 분산액이 얻어진다. 다음 단계에서, 나노 입자는 표면 개질제로 개질된다. 바람직하게, 이는 용액에서 행해지고, 개질제 및 입자는 적합한 용매 또는 용매의 혼합물에 용해 또는 분산된다. 적합한 용매는, 예컨대 물 및 메탄올과 같은 알콜이다. 예컨대, 물/알콜 혼합물이 이용될 수 있다.
- [0058] 나노 입자 분산액이 제공된 후, 이는 매트릭스에 도입(분산)되고, 이는 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)이다. 다음 단계에서, 개질된 나노 입자는 매트릭스 재료에 분산된다. 경화 가능한 유기 물질은 매트릭스 재료를 생성하기 위해 이용된다. 경화 가능하다는 것은 바람직하게, 화학적 또는 물리적 처리에 의해 실질적으로 유동 가능하지 않은 물질(경화된 물질)로 변형될 수 있는 화합물을 의미한다. 특히, 경화 가능하다는 것은 중합 가능한 및/또는 가교 가능한 물질을 의미할 수 있다. 그 경화된 상태에서, 유기 물질은 바람직하게 굴절률이 1.4-1.6, 더욱 바람직하게 적어도 1.5이다.
- [0059] 별개의 실시형태에서, 개질된 나노 입자는, 분산되기 전에 다른 나노 입자(예컨대 CaO)와 혼합될 수 있다. 매트릭스 중 분산액은, 예컨대 나노 입자와 경화 가능한 유기 물질과 양립 가능한 용매를 혼합한 후, 경화 가능한 유기 물질에 코팅된 나노 입자를 분산시킴으로써 행해질 수 있다. 아크릴레이트가 매트릭스 재료로 이용되는 경우에, 적합한 용매는, 예컨대 톨루엔, o-자일렌, 메시틸렌, 펜탄올이다. 바람직하게, 톨루엔이 이용된다. 유기 물질은 점성이 있을 수 있기 때문에, 용매는 이것을 덜 점성이 있도록 하고, 매트릭스에 나노 입자의 분산을 개선하기 위해 이용된다. 매트릭스에서 나노 입자의 체적 분율은 바람직하게 10-80 vol.%, 더욱 바람직하게 30-60 vol.%의 범위이다.
- [0060] 그 후, 분산된 개질된 나노 입자를 갖는 매트릭스는, 예컨대 유기 경화 가능한 물질의 중합화 및/또는 가교에 의해 경화된다. 중합화 및 가교의 임의의 적합한 방법은, 예컨대 UV 또는 열 경화가 이용될 수 있다. 경화 전에, 용매는 바람직하게, 예컨대 증발, 바람직하게 질소 흐름을 이용하여 시스템으로부터 제거된다.
- [0061] 본 발명에 따른 조성물이, 예컨대 전자 장치에서 층의 형태로 이용되는 경우에, 상기 방법은 여기에 분산되는 코팅된 나노 입자를 포함하는 경화 가능한 유기 물질의 층을 형성하는 추가적인 단계를 포함하고, 이 단계는 경화 단계 전에 수행된다. 층은 바람직하게 스핀-코팅 또는 딥코팅을 이용하여 기판에 형성된다. 또한, 닥터 블레이딩, 연속 롤-투-롤 또는 시트-투-시트 인쇄 또는 코팅과 같은 다른 기술이 적합하다.
- [0062] 본 발명의 나노 복합체를 포함하는 층은 특히 유기 광전지(OPV) 및 특히 유기 발광 다이오드(OLED)와 같은 전자

장치용 배리어 시스템에 이용하기에 적합하다. 본 설명에서 이용되는 "유기 발광 다이오드"(OLED)는 작은 금속-유기 분자 OLED 및 중합성 OLED를 모두 포함한다. 이는, 광을 방출할 수 있는 OLED의 재료가, 적절한 전압의 인가 시에 광을 방출하는 유기 또는 중합성 반도체 재료인 것을 의미한다. 간단히, 이를 발광 재료라고도 한다.

[0063] 특히, 층은, 유리-기판 또는 플라스틱 기판 OLED에서 고굴절률의 산란층, 바람직하게 모든 디자인(상부 발광(top emission), 하부 발광(bottom emission), 투명)에서 OLED의 캡슐화층 및/또는 고굴절률의 산란 배리어로서 적합하다. 또한, 층은 (유연한) OLED에서 성형되는 빔에서, 광기전 장치에서 광 인-커플링 층(light in-coupling layer)으로 이용될 수 있다.

[0064] 다른 양태에서, 따라서, 본 발명은 전자 장치, 바람직하게 OLED용 배리어 시스템을 제공하고, 이는 2개의 무기층 사이에 형성되는(위치하는) 상기 기재된 층을 포함한다.

[0065] 제1 및/또는 제2 무기층은, 예컨대 금속 또는 산화물, 금속 질화물, 금속 카바이드, 금속 산화질화물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, 여기서 금속은 실리콘 Si와 같은 준금속을 포함한다. 특히, 적합한 재료는 실리콘 산화물(SiO_2), 알루미늄 산화물 (Al_2O_3), 티타늄 산화물 (TiO_2), 알루미늄 질화물 (AlN), 실리콘 질화물 (SiN), 실리콘 카바이드 (SiC), 실리콘 산화질화물 (SiON) 및 이의 조합이다. 바람직한 실시형태에서, 제1 및 제2 무기층은 SiN층이다.

[0066] 무기층은 바람직하게 유기층보다 더 얇다. 바람직한 실시형태에서, 무기층은 두께가 1 내지 1000 nm의 범위, 바람직하게 10 내지 300 nm의 범위이다.

[0067] 또 다른 양태에 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 배리어 구조물을 포함하는 전자 장치를 제공한다. 전자 장치는 바람직하게 유기 광전지(OPV), 더욱 바람직하게 유기 발광 다이오드(OLED)이다. 이러한 유기 발광 다이오드(OLED)는 상기 기재된 바와 같이 캐소드층, 유기 전자 발광 표시층, 애노드층, 및 배리어 구조물을 포함한다. 또한, 본 발명에 따른 몇몇의 배리어 구조물이 존재할 수 있다.

[0068] 바람직한 실시형태에서, OLED는 본 발명에 따른 2개의 배리어 구조물을 포함하고, 하나의 배리어 구조물은 캐소드층의 외측에 위치하고, 다른 배리어 구조물은 애노드층의 외측에 위치한다. 이러한 방법으로, 본 발명에 따른 2개의 배리어층은 OLED의 캡슐화를 제공한다. 이러한 캡슐화 시스템은 특히 투명 OLED에 유용하다.

[0069] 본 발명은 이제 이하의 한정되지 않는 실시예로 설명될 것이다.

[0070] 실시예 1

[0071] TiO_2 입자의 합성 및 개질

[0072] 시판되는 TiO_2 입자는 Plasmachem 및 Iolitec로부터 입수되고, 입자 사이즈는 <30 nm (평균)로 주장된다. 이들 입자는 건조 형태로 공급되고, 물에 잘 분산될 수 있다.

[0073] TiO_2 나노 입자는 다음 문헌의 절차를 따라 합성된다; 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".

[0074] 1 ml의 TiCl_4 (Fluka>99%, 50ml, 89545)를 질소 분위기 하에서 5 ml (3.95 g) 에탄올 (Biosolve absolute dehydrated AR, 05250502)에 적하 첨가되고, 첨가 동안 색은 황색(투명)으로 변화하고, 용액의 온도는 증가하였다. 약 5-10분 동안 교반 후에, 20 ml의 하이드레이트 벤질 알콜 (Sigma reagent plus>99%, 10,800-6) (95%wt)이 질소 분위기 하에 첨가되었다. 첨가 동안 색은 황색에서 어두운 적색(투명)으로 변화하였다. 용액을 5분 동안 교반한 후, 연속 교반 하에 8시간 동안 85 °C의 온도에서 오일 베스에 두었다.

[0075] 5분의 가열 후, 다시 색 변화가 어두운 적색에서 다시 황색(투명)으로 돌아오는 것이 보였다. 황색은 이윽고 푸르스름한 황색에서 백색까지 변화하였다(2시간). 반응은 8시간 동안 진행된 후 중단되었다. 제조된 재료는 교반이 중단된 후 보였다. 분산액은 원심분리되고(30 min, 4450 rpm), 디에틸 에테르로 2번 세정되었다(원심분리하면서). 얻어진 백색 파우더는 디에틸 에테르를 제거하기 위해 실온에서 공기 중에서 건조하였다. 백색 파우더는 물에 분산 가능하여 안정한 백색 분산액을 얻었다.

[0076] 실시예 2

- [0077] 올레산을 이용한 TiO_2 -입자의 개질
- [0078] 합성된 및 또한 시판되는 개질되지 않은 티타늄 나노 입자(8 g)는 2분 동안 아웃 풋이 20%인 초음파 팁(Branson)을 이용하여 물/메탄올(70.5 ml/240 ml)(시료 NM334A, NM334B1 및 NM334C1) 및 물에 분산된다(시료 NM334B2 및 NM334C2). 메탄올은 혼합물 NM334B2 및 NM334C2에 첨가되고, 얻어진 분산액은 다시 초음파 팁으로 처리된다.
- [0079] 메탄올(80.5 ml) 중 올레산 초과분(excess)(29 g)은 얻어지는 불투명한 분산액에 첨가되고, 입자는 첨가 후 직접 제조된다. 초과분은 입자의 모든 표면적 및 일부 여분의 양을 모두 포함하도록 요구되는 것에 기초하여 산출된다. 개질된 입자는 원심분리에 의해 정제되고(올레산 초과분은 제거됨), 메탄올로 세번 세정된다. 메탄올은 제거되고, 얻어지는 개질된 입자는 톨루엔에 분산된다. 분산액의 고체 함량은 결정된다.
- [0080] 올레산 개질된 TiO_2 나노 입자 전체의 입도 분포는 동적 광산란법을 이용하여 측정된다. 가장 최적의 분산액(DLS에 따른 NM334B2)은, 이중 모드의 분산액을 얻음 가능성을 조사하기 위해, 다양한 형태의 용매(비극성(헥산), 극성 비양자성(THF) 및 극성 양자성(EtOH, 펜탄올))로 처리된다. 용매 처리의 함수로서 나노 입자의 입도 분포는 DLS를 이용하여 측정된다. 모든 시료는 실온에서 측정된다. 표 1에 시료 및 처리를 요약한다.

표 1

#	시료 라벨	시료 설명	시료 처리	외관 검사
1	NM334A1	TiO_2 -올레산 (Iolitec)	톨루엔 중 분산액	백색, 침전이 있는
2	NM334B1	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	톨루엔 중 분산액	깨끗함
3	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	톨루엔 중 분산액	깨끗함
4	NM334C1	TiO_2 -올레산 (Plasmachem)	톨루엔 중 분산액	백색,안정한
5	NM334C2	TiO_2 -올레산 (Plasmachem)	톨루엔 중 분산액	백색,안정한
6	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml 헥산	깨끗함
7	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml 헥산	깨끗함
8	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml 헥산	깨끗함
9	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml THF	깨끗함
10	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml THF	깨끗함
11	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml THF	깨끗함
12	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml 에탄올	깨끗함
13	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml 에탄올	깨끗함
14	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml 에탄올	깨끗함
15	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml 펜탄올	깨끗함
16	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml 펜탄올	깨끗함
17	NM334B2	TiO_2 -올레산 (TNO, RJ110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml 펜탄올	깨끗함

- [0081]
- [0082] 실시예 3
- [0083] DLS 사이즈 측정
- [0084] 프로토콜 사이징 측정:
- [0085] 입자 분산액의 사이즈 측정은 Malvern nano Zetasizer를 이용하여 분석되었다. 사이즈 측정은 2분 동안 평형 시간을 이용하여 25 °C에서 깨끗한 일회용 제타 큐벳(zeta cuvettes) (DTS1060C)에서 수행되었다. 각각의 측정은 10일의 지연을 가지고 3번 반복되었다.
- [0086] 기기 세팅은 이하에 나타낸다:
- [0087] 분산제: 톨루엔

[0088]

분산제 RI: 1.496

[0089]

점도 (cP): 0.590

[0090]

재료 RI: 2.00 재료 abs: 0.1

[0091]

위치(Position): 4.65

[0092]

측정각: 173° 후방 산란(Backscatter)

[0093]

측정 기간: 자동

[0094]

도 1-22에서, 측정된 강도의 분산(%) vs 입자 사이즈(nm)를 나타낸다. 제공된 결과는 3 주행의 평균이다. 각각의 도에서 3번의 분산은 3번의 주행에 대응한다. 이러한 3 주행의 평균 결과는 이하 표 2에 요약된다. 일부 시료는 2번 또는 다양한 조건에서(밤새) 측정되어 22 결과를 얻었다.

표 2

#	시료 라벨	시료 설명	시료 처리	Z-avg (강도, nm)
1	NM334A1	TiO ₂ ~올레산 (Iolitec)	톨루엔 중 분산액	피크 1: 473 nm (89%) 피크 2: 38 nm (11%)
2	NM334B1	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	톨루엔 중 분산액	피크 1: 76 nm (77%) 피크 2: 12 nm (23%)
3	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	톨루엔 중 분산액	40 nm
4	NM334C1	TiO ₂ ~올레산 (Plasmachem)	톨루엔 중 분산액	피크 1: 129 nm (97%) 피크 2: 18 nm (3%)
5	NM334C2	TiO ₂ ~올레산 (Plasmachem)	톨루엔 중 분산액	피크 1: 133 nm (94%) 피크 2: 3463 nm (6%)
6	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml Hexan	28.4 nm
7	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml Hexan	29.4 nm
8	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml Hexan	31.5 nm
8A	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml Hexan 밤새	84.5 nm
9	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml THF	39.1 nm
10	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml THF	39.6 nm
11	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml THF	38.5 nm
12	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml EtOH	피크 1: 82 nm (81%) 피크 2: 11 nm (17%)
13	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml EtOH	피크 1: 82 nm (81%) 피크 2: 11 nm (17%)
14	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml EtOH	피크 1: 102 nm (81%) 피크 2: 19 nm (17%)
12A	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml EtOH 2배	피크 1: 70 nm (83%) 피크 2: 10 nm (17%)
13A	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml EtOH 2배	피크 1: 96 nm (84%) 피크 2: 14 nm (10%)
14A	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml EtOH 2배	피크 1: 96 nm (84%) 피크 2: 13 nm (15%)
15	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 0.5ml Pentan	피크 1: 91 nm (99%)
16	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.0ml Pentan	피크 1: 188 nm (82%) 피크 2: 30 nm (18%)
17	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml Pentan	피크 1: 188 nm (81%) 피크 2: 27 nm (16%)
참조	NM334B2	TiO ₂ ~올레산 (TNO, Rf110313-1)	0.5ml/톨루엔 + 1.5ml Toluen 참조	43 nm

[0095]

[0096]

상기 실시예에서, 톨루엔 중 올레산 개질된 TiO₂ 나노 입자의 분산액은 다양한 용매(비극성(Hexan), 극성 비양자성(THF) 및 극성 양자성(EtOH, 펜탄올))로 처리되었다. 개질된 시판되는 TiO₂ 나노 입자는 인시투 합성되는 개질된 나노 입자보다 더 큰 사이즈 분포를 보인다. Iolitec 나노 입자 (표 2에서 시료 #1)는 개질 후 톨루엔에서 침강을 보이고, 더 큰 입자를 나타낸다. NM334B2로 제조된 시료는 올레산 개질 후 톨루엔에서 가장 최적의

단일 모드의 입도 분포를 보인다.

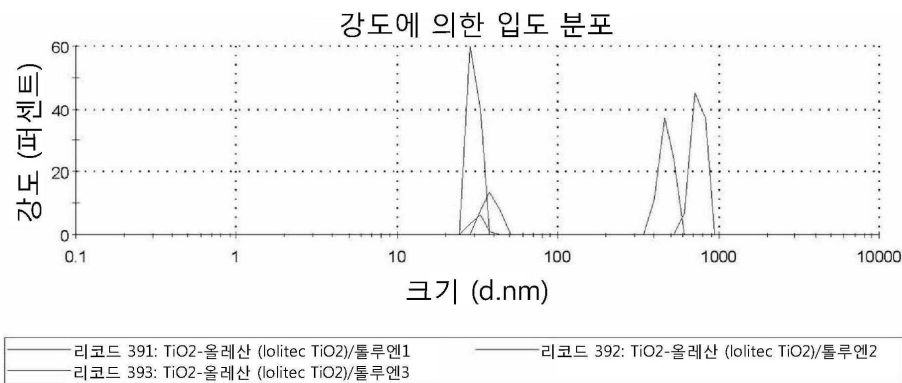
[0097]

또한, 실시예는, 이중 모드의 분산액이 극성 양자성 용매, 예컨대 에탄올 및 프로판올의 첨가에 의해 얻어질 수 있다는 것을 확인했다. 입자 사이즈는 ~40 nm의 단일 모드의 피크값에서 ~20 nm 내지 ~100 nm의 피크를 갖는 입자(응집체)를 함유하는 이중 모드의 분산액으로 이동한다. 헥산 및 THF의 첨가는 큰 범위로 입도 분포에 영향을 주지 않고, 이중 모드의 분산액은 이들 용매를 이용하여 얻어질 수 없다.

도면

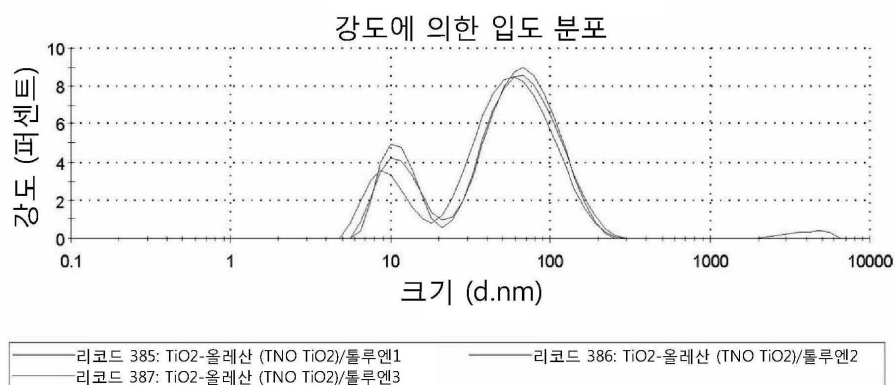
도면1

시료 #1



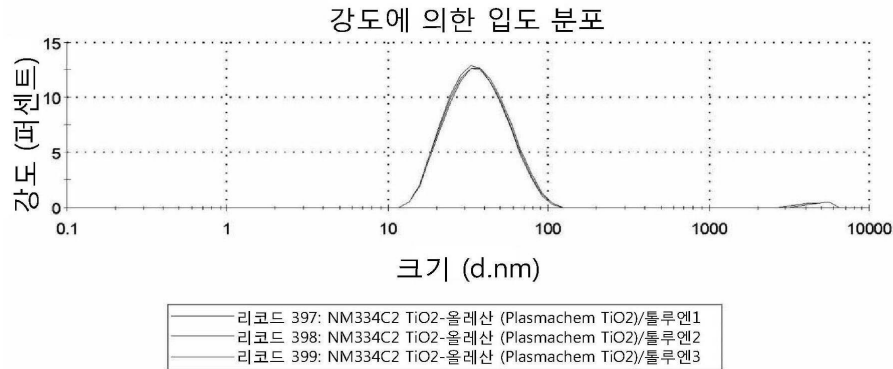
도면2

시료 #2



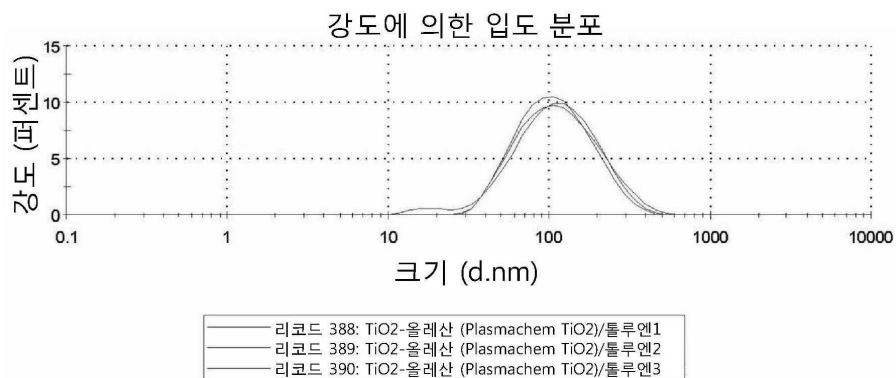
도면3

시료 #3



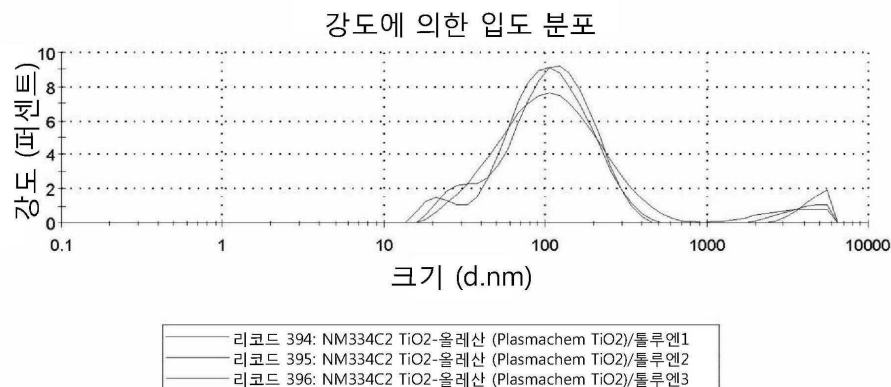
도면4

시료 #4



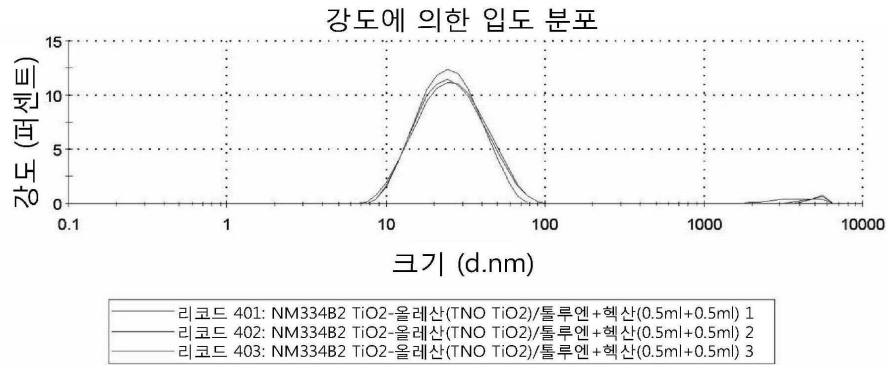
도면5

시료 #5



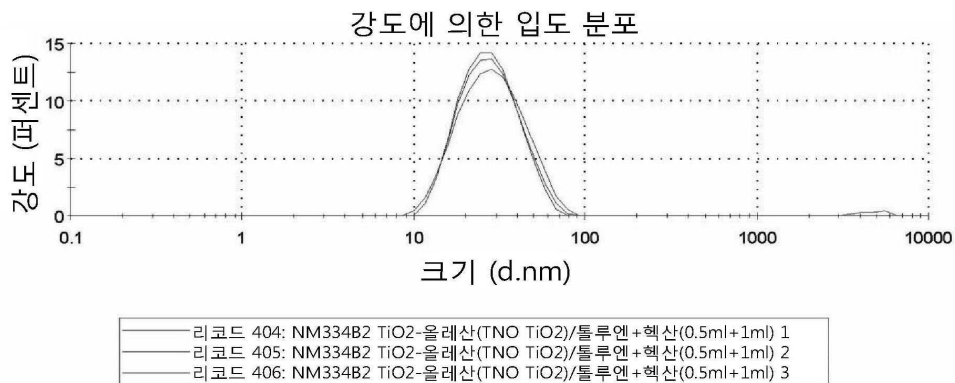
도면6

시료 #6



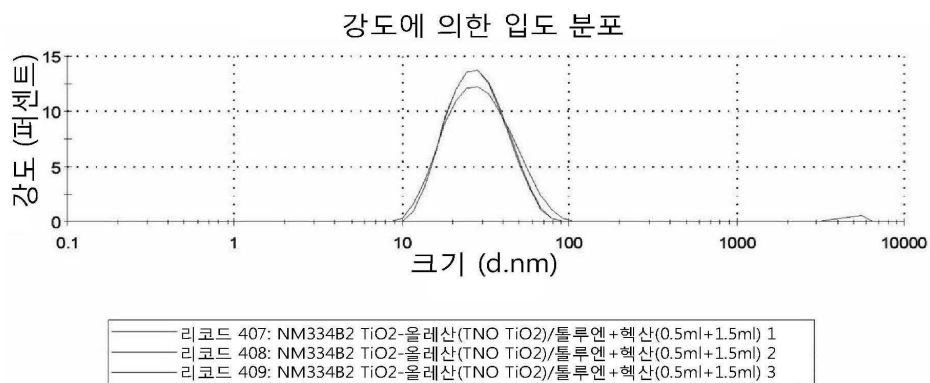
도면7

시료 #7



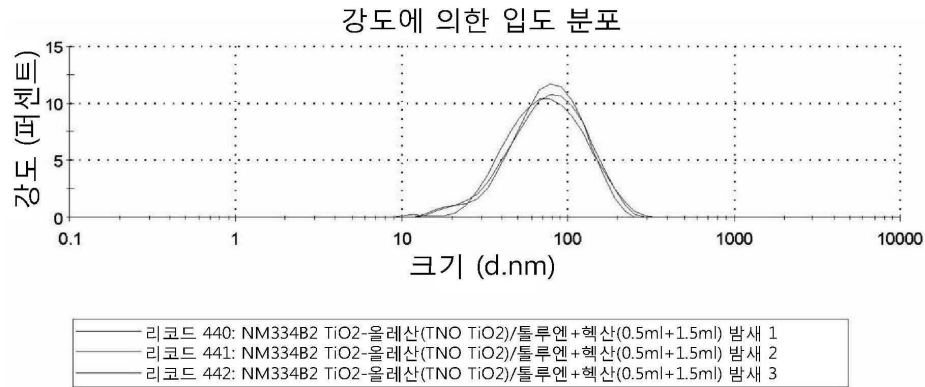
도면8

시료 #8



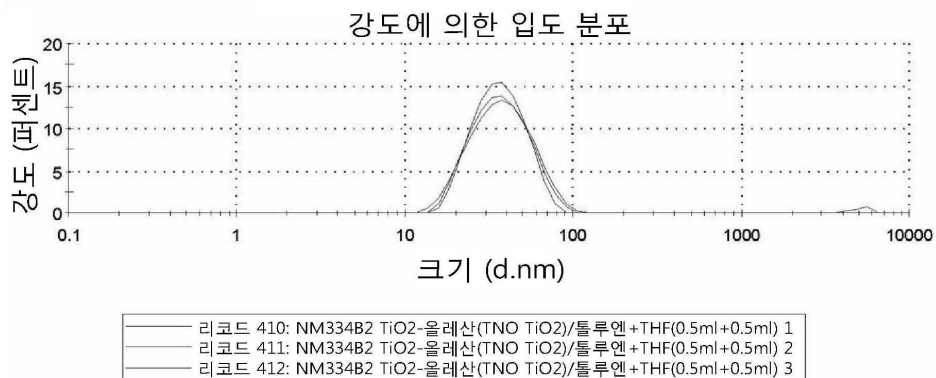
도면9

시료 #8A



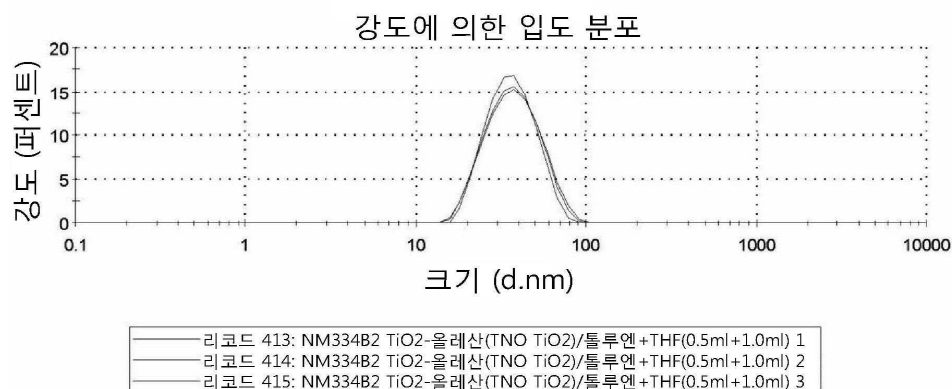
도면10

시료 #9

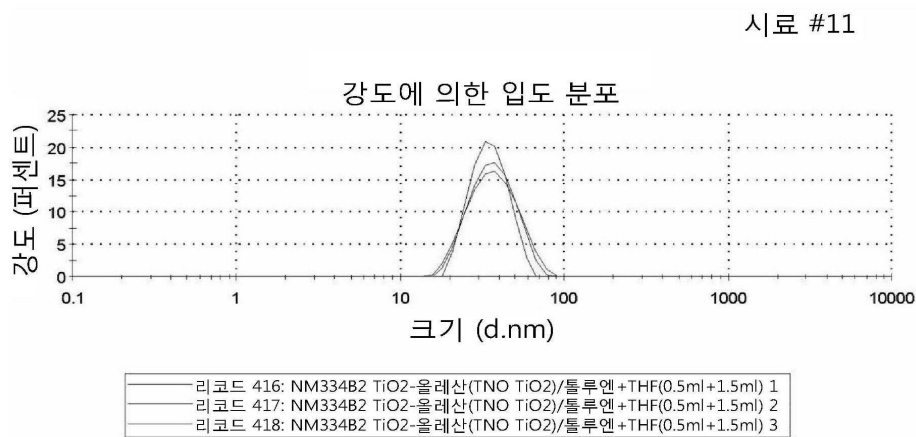


도면11

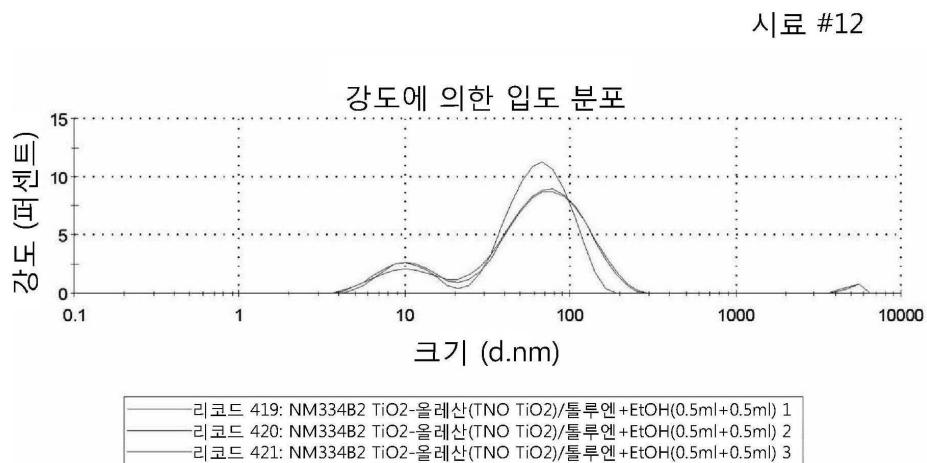
시료 #10



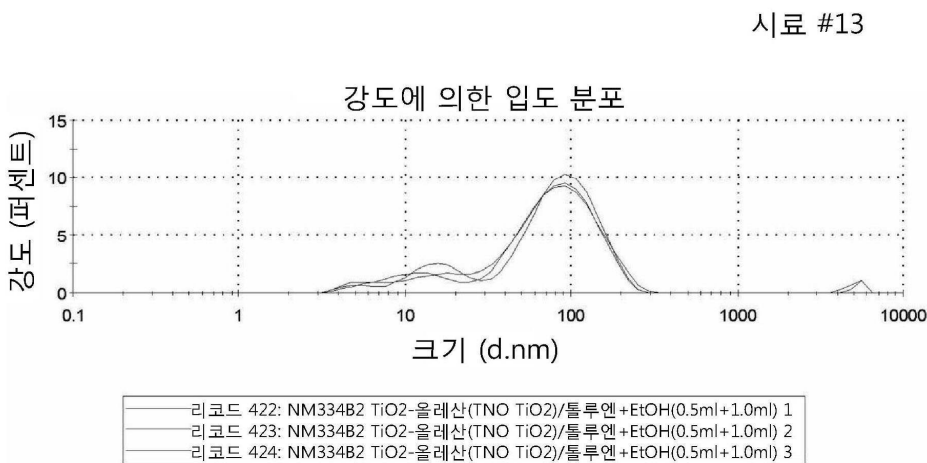
도면12



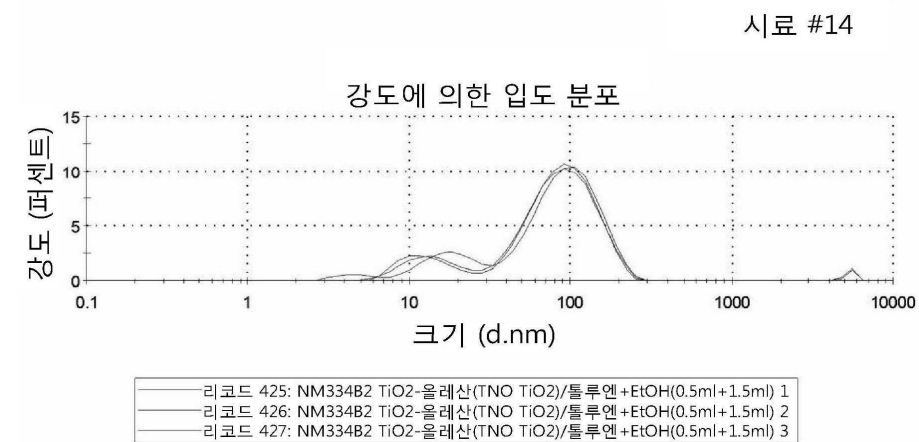
도면13



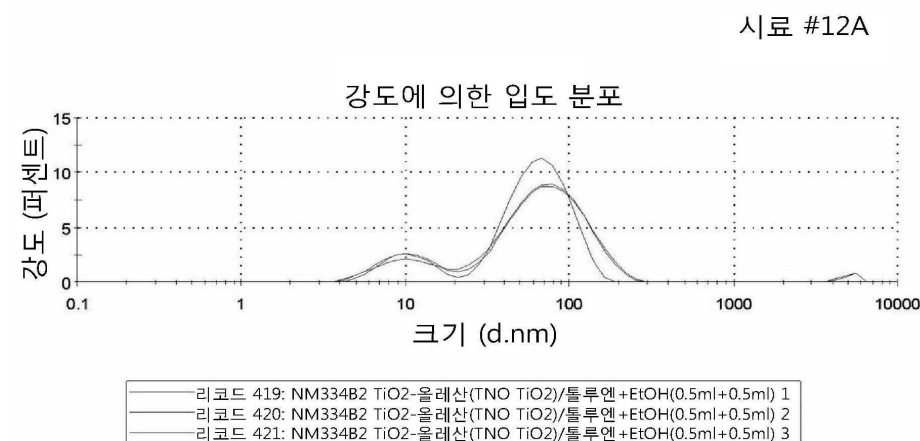
도면14



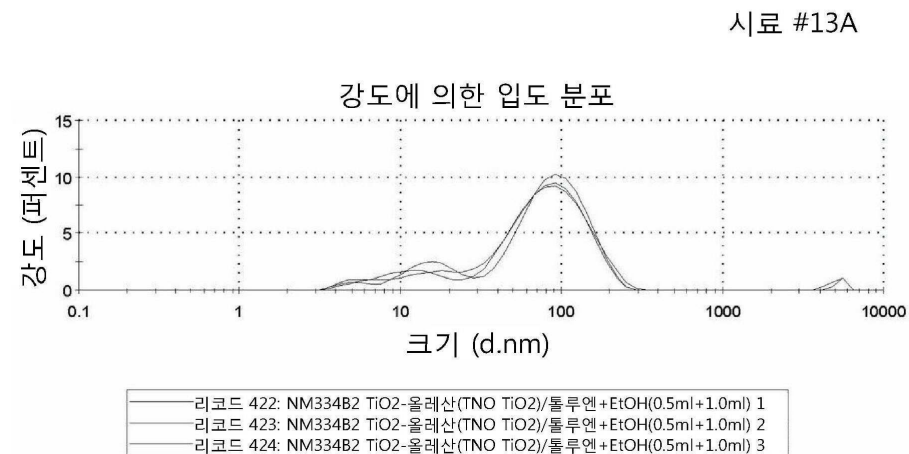
도면15



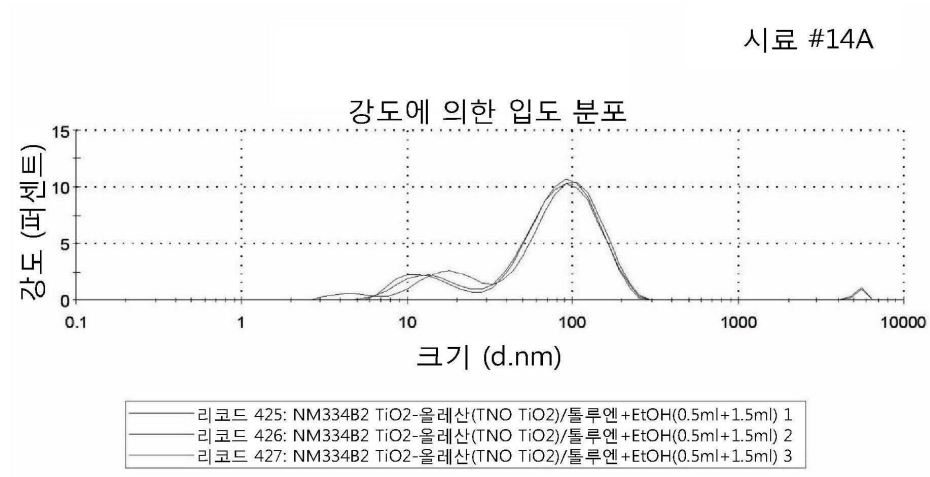
도면16



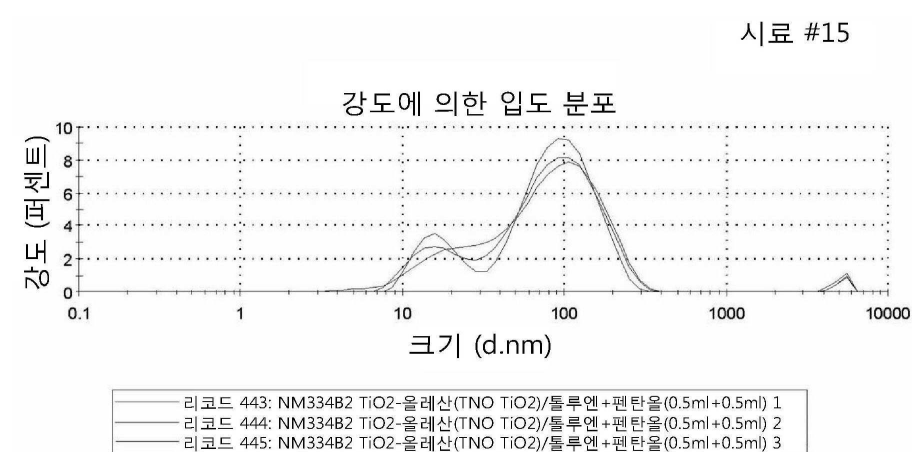
도면17



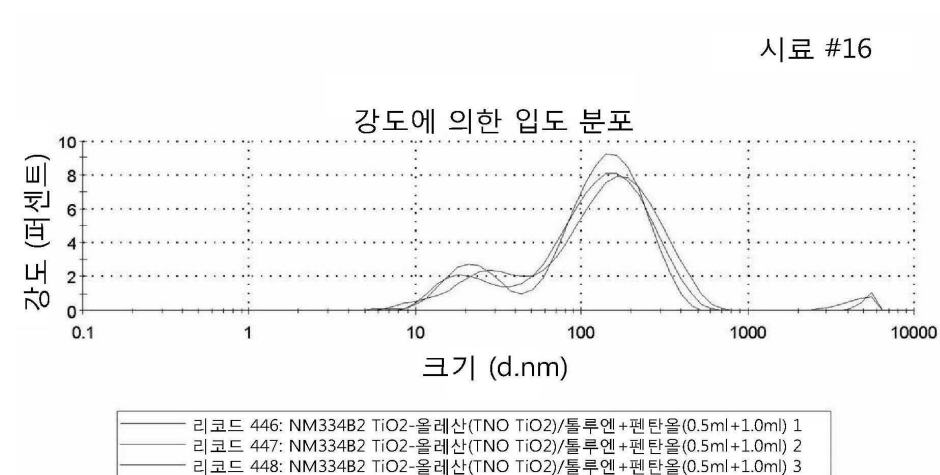
도면18



도면19

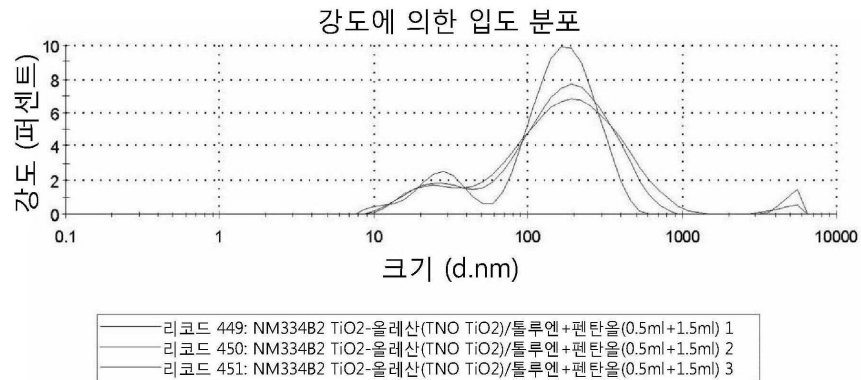


도면20



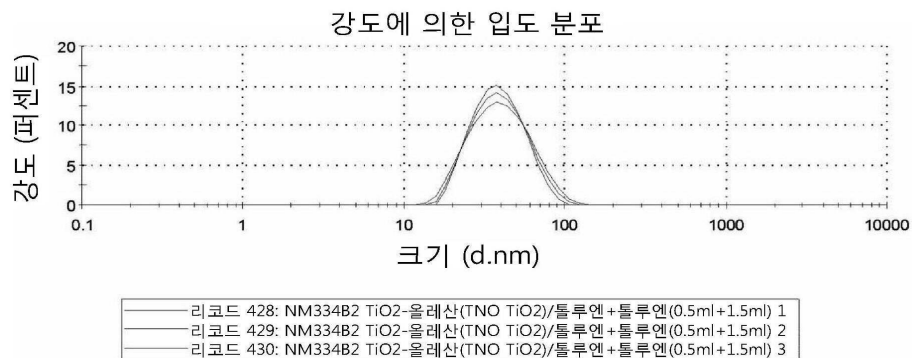
도면21

시료 #17



도면22

시료 참조



专利名称(译)	标题：纳米复合材料，制备纳米复合材料的方法，包括纳米复合材料的电子器件和用于OLED的阻挡层		
公开(公告)号	KR1020150135436A	公开(公告)日	2015-12-02
申请号	KR1020157030496	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)	该四家荷兰paseuteu Naturo要爬爬宝周六嘉提乌尔tensya鹈鹕湾在画布上DER青少年条大五		
当前申请(专利权)人(译)	该四家荷兰paseuteu Naturo要爬爬宝周六嘉提乌尔tensya鹈鹕湾在画布上DER青少年条大五		
[标]发明人	HARKEMA STEPHAN 하르케마스테판 MEULENDIJKS KIGGEN NICOLE MARIA MATTHIAS VAN EE RENZ JEROEN		
发明人	하르케마,스테판 밀렌디크스 키겐,니콜마리아마티아스 반이,렌즈제로엔		
IPC分类号	H01L51/52 C01G23/053 C09C1/36 G02B1/00 H01L51/00		
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		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及包含粒径小于10nm的初级纳米粒子的纳米复合材料，所述初级纳米粒子形成具有分散在聚合物基质中的双模粒度分布的聚集体，所述纳米复合材料包含：基于纳米复合材料的总重量，粒径小于30nm且小于20wt%的聚集体的粒径为至少100nm，优选至少400nm的聚集体的%。可以用表面改性剂改性纳米颗粒的表面。该组合物可有利地用作高折射率阻挡结构中的两个无机层之间的有机层，用于诸如有机发光二极管(OLED)的电子器件。

시료 #1

