

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

奈米複合物，其製造方法，用於電子裝置之障壁結構及含其之 OLED

Nanocomposite, method to produce the same, a barrier structure for an electronic device and an OLED comprising the same

【技術領域】

【0001】 本發明屬於發光二極體(LED)、特定言之有機發光二極體(OLED)領域中且另外係關於一種包含奈米粒子之組成物(奈米複合物)、其製造方法及該組成物於電子裝置、較佳 OLED 之障壁結構中之應用。

【先前技術】

【0002】 有機發光二極體(OLED)潛在地提供優於其他顯示技術，諸如液晶顯示器(LCD)之許多優勢，因為其允許製造輕薄的可撓性顯示器。相比於 LCD，基於 OLED 之顯示器之優勢為其不需要背光，背光使得 LCD 能耗高。

【0003】 OLED 典型地包括由透明導電材料(例如氧化銦錫(「ITO」))形成之陽極、金屬陰極(例如鋰、鎂、銦、鈣或鋇)及安置於陰極與陽極之間的有機層。跨越陰極及陽極施加電場分別使得電子及電洞注入有機層中及移動通過裝置。發射光可經由(半)透明陽極及/或陰極離開 OLED。

【0004】 為使 OLED 具有足夠壽命，障壁結構用於保護脆弱有機層免受來自環境之水分及氧氣之害。障壁結構通常包含一或多個無機薄層，或可包含彼此交替之有機及無機薄層。

【0005】 本發明之一個目標為提供一種用於諸如 OLED 之電子裝置

之障壁結構。特定言之，本發明企圖提供一種用於障壁結構之組成物，該障壁結構具有良好障壁特性，諸如水及氧氣低穿透，且同時具有極佳光學特性且可用於高效率 OLED 中。本發明之另一目標為提供一種可用於可撓性 OLED 中之障壁結構。

【發明內容】

【0006】 爲了更好地滿足本發明提供之一或多個前述需要，在一態樣中，奈米複合物包含具有小於 10 nm 之粒度之一次奈米粒子，該等一次奈米粒子形成分散於聚合物基質中之聚結物，其中該奈米複合物包含 10-80 wt.%之具有小於 30 nm 粒度之聚結物及小於 20 wt.%之具有至少 100 nm、較佳 400 nm 粒度之聚結物。

【0007】 在另一態樣中，本發明提供一種製造本發明之奈米複合物之方法，包含以下步驟：

(a) 提供具有經疏水性改質表面之無機材料奈米粒子於介質中之分散液，其中該分散液包含 10-80 wt.%之具有小於 30 nm 粒度之粒子及小於 20 wt.%之具有至少 100 nm 粒度之粒子，

(b) 將奈米粒子之分散液引入可固化有機物質中，及

(c) 固化有機物質。

【0008】 在另一態樣中，本發明提供一種可藉由本發明之方法獲得之奈米複合物。在另一態樣中，提供一種用於電子裝置之障壁結構，包含本發明之奈米複合物層之該障壁結構形成於兩個無機層之間。

【0009】 在另一態樣中，本發明提供一種有機發光二極體 (OLED)，包含：陰極層、有機電致發光層、陽極層及本發明之障壁結構。

DLS 觀測所量測之兩個最高強度，且 D_1 及 D_2 為量測此等強度之對應尺寸（直徑），則兩峰值之尺寸比為 D_2/D_1 。經觀測此尺寸比較佳在 5.5-8、更佳 6-7.5 範圍內。該尺寸比亦可換算成體積比 V_2/V_1 ，其中體積 V_1 及 V_2 係以 nm^3 為單位、利用對應直徑 D_1 及 D_2 計算。體積比較佳在 100-1000、較佳 250-400 範圍內。

【0020】 為使分散特性最佳，本發明中使用之奈米粒子較佳包含表面改質劑以使得奈米粒子具疏水性。在不經表面改質之情況下，奈米粒子將僅可分散於諸如水及醇之親水性溶劑中。奈米粒子由於改質劑而可分散於疏水及非極性溶劑（例如烴，諸如甲苯、二甲苯、1-丁酮）中。

【0021】 改質劑應黏附至奈米粒子。較佳地，改質劑與奈米粒子表面之羥基反應（在奈米粒子含有金屬氧化物之情況下，其通常合成於含水介質中）。適合之化合物為例如磷酸、硼酸、羧酸（諸如乙酸、油酸）、胺（諸如烷基胺）。較佳地，使用諸如油酸之羧酸。藉由油酸獲得極佳結果。

【0022】 除如上文所述之具有高折射率之奈米粒子以外，基質亦可包含具有較低折射率（低於 2）之奈米粒子，其可用於其他特性，例如除濕。該材料之實例為 CaO ($n=1.8$)。在一較佳具體實例中，基質包含 TiO_2 （金紅石或銳鈦礦）及 CaO 奈米粒子。較佳地，奈米複合物包含 2-15 wt.%、更佳 5-10 wt.% CaO 奈米粒子。此等 CaO 奈米粒子較佳具有小於 500 nm、更佳小於 200 nm、最佳 100 nm 以下，諸如 20-50 nm 之直徑。該等小奈米粒子並不促進光散射且因此就其本身而言「不可見」。若與基質之折射率的差異小，諸如 0.05，則達成此效應。在 CaO 粒子之情況下，基質可在此情況下具有約 1.75 之折射率。

【0023】 本發明中使用之奈米粒子分散於基質中。基質較佳為有機基質，且更佳為聚合物基質。可例如藉由固化可固化有機化合物，例如藉由單體之聚合及/或藉由聚合物之交聯獲得該基質。

【0024】 基質呈固化狀態之奈米複合物較佳具有至少 1.5、更佳至少 1.7、最佳至少 1.75 之折射率。當基質具有至少 1.75-1.8 之折射率時獲得最佳結果。因此，高折射率聚合物尤其適合作為本發明中之基質。

【0025】 適合於基質之聚合物較佳為具有極性基團之聚合物。用於基質之適合材料之實例為丙烯酸酯，諸如脂族或芳族環氧丙烯酸酯、胺基丙烯酸酯、聚胺丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、飽和烴丙烯酸酯。另一組適合基質材料為聚矽氧烷。藉由芳族聚矽氧烷，諸如苯甲基聚矽氧烷獲得良好結果。此外，聚醯亞胺適合作為奈米粒子之聚合物基質。較佳使用丙烯酸酯或基於丙烯酸酯之基質。聚合物之折射率較佳為 1.2-1.6，更佳為 1.4-1.6。更佳地，基質之聚合物之折射率為至少 1.5。

【0026】 較佳以層形式製得本發明之奈米複合物。層應瞭解為給定材料之區域，其厚度與其長度及寬度相比較小。層之實例包括薄片、箔片、膜、疊層、塗層等。如本文所用，層不必為平面的，而是可為彎曲、摺疊或者波狀的，例如以至少部分包封另一組件。本發明之層較佳具有 1-1000 微米、更佳 1-100 微米、更佳 2-50 微米且更佳 5-20 微米之厚度。

【0027】 聚結粒子之量可取決於層之厚度。對於具有約 100 微米厚度之層，較佳在具有至少 400 nm 直徑之聚結物中具有 0.1-1 wt.%、較佳 0.2-0.8 wt.% 粒子。在小於 0.1 wt.% 之濃度下，所得層將不展現足夠散射。在大於 1 wt.% 之值下，散射可能太高且引起光學損耗。對於具有約 20 微米厚度之層，

較佳 0.4-5 wt.%之奈米粒子聚結於具有至少 400 nm 直徑之聚結物中。對於較薄層（5-20 微米），濃度可為 2-20 wt.%。此外，具有不同粒子濃度之若干層之組合為可能的。

【0028】 基質中之奈米粒子之特定分佈係藉由如上所述之大聚結物與小聚結物之最佳比特性化，其提供所得系統之極佳光學特徵。特定言之，由所述組成物製備之有機層具有有機層之高折射率且同時，在其用於電子裝置之障壁層中時展現高外部耦合效率。

【0029】 在另一態樣中，本發明提供一種製造本發明之奈米複合物之方法，包含以下步驟：

（a）提供具有疏水性改質表面之無機材料奈米粒子於介質中之分散液，其中該分散液包含 10-80 wt.%之具有小於 30 nm 粒度之粒子及小於 20 wt.%之具有至少 100 nm 粒度之粒子，

（b）將奈米粒子之分散液引入可固化有機物質中，及

（c）固化有機物質。

【0030】 可以多種方法製備用於步驟（a）中之分散液。在下文中描述顯示良好結果之若干方法。

【0031】 在一種該方法中，步驟包含：

（i）提供具有單峰粒度分佈之無機奈米粒子之分散液，

（ii）藉由表面改質劑處理奈米粒子以使得此等奈米粒子具疏水性，及

（iii）添加極性質子溶劑以獲得具有多峰粒度分佈之經改質無機粒子之分散液。

【0032】 較佳地，為提供無機奈米粒子之分散液，在溶液中合成此等

奈米粒子。此較佳發生於水相中。水相之優勢為無機粒子，例如 TiO_2 通常可良好地分散於此相中。所得一次奈米粒子較佳各具有小於 10 nm 之粒度且可形成顯示單峰粒度分佈之較大叢集。分散液應穩定，例如不顯示立即沈降。較佳地，如藉由 DLS 量測之單峰粒度分佈之最高強度峰處於 10-100 nm、較佳 20-80 nm、更佳 30-60 nm 範圍內。

【0033】 在隨後步驟中，經表面改質劑改質奈米粒子以與用於產生奈米複合物之可固化有機物質相容的表面改質劑改質。在上文中描述適合之表面改質劑。典型地藉由合併未改質奈米粒子於含水介質中之分散液與表面改質劑（較佳與醇一起）進行改質。特定言之，當甲醇與諸如油酸之羧酸一起使用時顯示良好結果。本發明人咸信甲醇確保經改質奈米粒子之較佳可分散性，例如在（長）羧酸鏈用於表面改質之情況下，此等物具疏水性且與水不太相容。經改質奈米粒子之分散液可能看起來像糊漿，其較佳直至下一步驟才乾燥。

【0034】 在視情況存在但較佳之另一步驟中，添加與可固化有機物質相容之溶劑至經改質奈米粒子之分散液中。此溶劑較佳為非極性溶劑，其可為烴、較佳為芳族烴，或其他適合溶劑。藉由甲苯達成良好結果。較佳地，添加之溶劑亦與經改質奈米粒子相容。

【0035】 在後續步驟中，添加極性質子溶劑至經改質奈米粒子之分散液中。不希望受任何理論束縛，本發明人咸信由於表面經改質奈米粒子與極性質子溶劑的相容性較低，因此溶劑具有使單峰粒度分佈改變成多峰（較佳雙峰）之效果，該改變由較小與較大叢集之間的粒子再分佈造成。此聚集例如可形成具有 100 nm 及大於 100 nm、較佳至少 200 nm、更佳至少 400 nm

粒度之較大叢集。同時，亦可形成具有小於 30 nm 粒度之較小叢集。最終，在此步驟中，獲得無機材料奈米粒子於介質中之分散液，其中分散液包含 10-80 wt.%之具有小於 30 nm 粒度之粒子及小於 20 wt.%之具有至少 100 nm 粒度之粒子。在此製備方法中，「粒子」實際上為具有不同「粒子」尺寸之一次奈米粒子之聚集體。

【0036】 所得分散液可進一步用於如上文所述之步驟 (b) 及 (c) 中以獲得最終產物奈米複合物。

【0037】 產生奈米粒子之雙峰 (或多峰) 分佈之步驟未必為在有機可固化基質中引入奈米粒子之前的最後一步。在上文所述之方法中，亦可在其他階段中實現雙峰分佈。舉例而言，在合成步驟期間，已可由使用不同溶劑實現雙峰分佈。在表面改質步驟期間，可藉由與反溶劑組合使用溶劑或藉由改變 pH 獲得雙峰分佈。

【0038】 然而，高度較佳的是在該方法中，儘可能遲地，較佳恰好在將分散液引入待固化之基質中之前產生所需多峰粒度分佈。該操作之重要原因為此允許以更可控方式產生分散液以便達成所需粒度分佈且亦引入基質中。其間的更多處理步驟可導致粒度改變，例如由於非所需聚結，且因此導致更難以控制所得尺寸。

【0039】 舉例而言，在一具體實例中，在表面改質步驟之前獲得多峰分佈。該方法因此包含以下步驟：

(a) 提供無機材料奈米粒子於含水介質中之分散液，其中該分散液包含 10-80 wt.%之具有小於 30 nm 粒度之粒子及小於 20 wt.%之具有至少 100 nm、較佳至少 400 nm 粒度之粒子，

- (b) 添加表面改質劑至分散液中，藉此獲得經改質奈米粒子，
- (c) 將經改質奈米粒子分散於可固化有機物質中，及
- (d) 固化有機物質。

【0040】 奈米粒子包含無機材料，其較佳具有至少 2 之折射率（如上文所述）。

【0041】 在一具體實例中，可使用來自商業來源之具有適合粒子尺寸之粒子。然而，在一較佳具體實例中，本發明中使用之奈米粒子包含聚結成具有不同尺寸之叢集的一次奈米粒子（如上文所述）。較佳地，當場合成一次奈米粒子，因為其提供控制粒子聚結之更大可能性。聚結為所需叢集尺寸宜藉由含水介質之 pH 或藉由添加如上文所述之適合溶劑或反溶劑來控制。適合之 pH 範圍、溶劑及反溶劑可取決於所用無機材料且可由熟習此項技術者基於應獲得之所需聚結物尺寸、藉助於常規實驗進行測定。

【0042】 可遵循以下程序作為 pH 方法之準則。可根據包含以下之方法提供具有雙峰粒度分佈之奈米粒子之分散液：

(i) 提供無機材料之一次奈米粒子於含水介質中之分散液，該等一次奈米粒子具有小於 10 nm 之粒度，

(ii) 調節 pH 至低於 4 之值，藉此形成具有小於 30 nm 粒度之聚結物，及

(iii) 調節 pH 至至少 4 之值，藉此形成具有至少 100 nm、較佳至少 400 nm 粒度之聚結物。

【0043】 在步驟 (ii) 中，調節 pH 至應使得形成具有小於 30 nm 粒度之聚結物之值。在一些具體實例中，在步驟 (ii) 中較佳使用 pH 1-3。酸

性 pH 有利於一次奈米粒子之可控聚結。在 TiO_2 之情況下，藉由使用低於 4 之 pH，可獲得具有小於 70 nm 粒度之聚結物。最佳地，2-3.5 之 pH 可用於獲得具有小於 60 nm 粒度之聚結物。此酸化步驟有利於達成在表面改質步驟之後得以維持之奈米粒子之特定粒度分佈。

【0044】 應理解，若已在步驟 (i) 中達成所需 pH，例如若步驟 (i) 包含在酸性環境中合成一次奈米粒子，則可省去調節 pH 之步驟 (ii)。在步驟 (ii) 中形成具有小於 30 nm 粒度之叢集或聚結物。

【0045】 在隨後步驟 (步驟 (iii)) 中，調節 pH 至高於步驟 (ii) 中之值且較佳至至少 4 之 pH，其中形成具有至少 100 nm (較佳至少 400 nm) 粒度之聚結物。更佳地，此步驟中之 pH 為 3-7、更佳 4-5。若使用具有至少 400 nm 粒度之商業聚結物或粒子，則可省去此步驟。在此狀況下，在步驟 (iii) 中添加此等聚結物或粒子。熟習此項技術者能夠調節參數以使得分散液中的小及大叢集/聚集體或粒子達成所需濃度。儘管在理論上可能，然而，添加具有至少 400 nm 粒度之商業聚結物或粒子不實用且因此不推薦。添加該等粒子影響粒度分佈的可控方式弱於上述方式。此外，所添加粒子可引起粒子本身之聚結或聚集。出於此等原因，當場產生雙峰或多峰分佈為高度較佳的。

【0046】 作為以上步驟之結果，獲得具有雙峰粒度分佈之分散液。在隨後步驟中，奈米粒子經表面改質劑改質。較佳地，此係於溶液中進行，其中改質劑及粒子溶解或分散於適合溶劑或溶劑混合物中。適合溶劑為例如水及醇，諸如甲醇。舉例而言，可使用水/醇混合物。

【0047】 在下一步驟中，經改質奈米粒子分散於基質材料中。使用可

固化有機物質製造基質材料。可固化較佳意謂可藉由化學或物理處理而轉化成實質上非流動物質（固化物質）之化合物。特定言之，可固化可意謂可聚合及/或可交聯物質。有機物質在固化狀態下較佳具有 1.4-1.6、更佳至少 1.5 之折射率。

【0048】 在各別具體實例中，經改質奈米粒子可與其他奈米粒子（諸如 CaO）混合後再進行分散。

【0049】 在提供奈米粒子分散液之後，將該分散液引入（分散）至基質中，其為本發明方法之步驟（b）。

【0050】 分散於基質中可例如如下進行：將奈米粒子及與可固化有機物質相容之溶劑混合且接著將所塗佈之奈米粒子分散於可固化有機物質中。若丙烯酸酯用作基質材料，則適合溶劑為例如甲苯、鄰二甲苯、均三甲苯、戊醇。較佳使用甲苯。由於有機物質可具黏性，因此使用溶劑可降低其黏性且改良基質中之奈米粒子分佈。基質中之奈米粒子體積分率較佳在 10-80 vol.%、更佳 30-60 vol.%範圍內。

【0051】 隨後使分散有經改質奈米粒子之基質固化，例如藉由有機可固化物質之聚合及/或交聯。可使用任何適合之聚合及交聯方法，例如 UV 或熱硬化。在固化之前，較佳自系統移除溶劑，例如藉由蒸發，較佳使用氮氣流。

【0052】 當本發明之組成物係用於形成例如電子裝置中之層時，以上方法包括形成可固化有機物質（包含分散於其中之所塗佈奈米粒子）之層之額外步驟，該步驟在固化步驟之前進行。較佳使用旋塗或浸塗於基板中形成該層。此外，其他技術（諸如刀片刮抹、連續卷對卷（roll-to-roll）或

單片連續式 (sheet-to-sheet) 印刷或塗佈) 為適合的。

【0053】 包含本發明奈米複合物之層尤其適用於諸如有機光伏打 (OPV) 且尤其為有機發光二極體 (OLED) 之電子裝置之障壁系統中。如本說明書中所用之術語「有機發光二極體 (organic light-emitting diode)」(OLED) 包括金屬有機小分子 OLED 及聚合 OLED 二者。此意謂能夠發光之 OLED 中之材料為在施加恰當電壓時將發光之有機或聚合半導體材料。簡而言之，此稱作發光材料。

【0054】 特定言之，層適合作為基於玻璃或塑膠基板 OLED 中之高折射率散射層，較佳作為所有設計 (頂部發光、底部發光、透明) 之 OLED 中之高折射率散射障壁及/或封裝層。該層亦可用作光伏打裝置中之光輸入耦合層，在 (可撓性) OLED 中呈光束形。

【0055】 因此，在另一態樣中，本發明提供一種用於電子裝置、較佳 OLED 之障壁系統，其包含形成於兩個無機層之間的如上文所述之層。

【0056】 第一及/或第二無機層可為例如金屬或氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬氮氧化物或其組合。此處之術語金屬亦包括類金屬，諸如矽 Si。尤其適合之材料為氧化矽 (SiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氧化鈦 (TiO_2)、氮化鋁 (AlN)、氮化矽 (SiN)、碳化矽 (SiC)、氮氧化矽 (SiON) 及其組合。在一較佳具體實例中，第一及第二無機層二者均為 SiN 層。

【0057】 無機層較佳比有機層更薄。在一較佳具體實例中，無機層具有 1 nm 至 1000 nm 範圍內、較佳 10 nm 至 300 nm 範圍內之厚度。

【0058】 根據另一態樣，本發明提供包含本發明障壁結構之電子裝置。電子裝置較佳為有機光伏打 (OPV)，更佳為有機發光二極體 (OLED)。

該有機發光二極體 (OLED) 包含陰極層、有機電致發光層、陽極層及如上文所述之障壁結構。此外，可存在若干個本發明之障壁結構。

【0059】 在一較佳具體實例中，OLED 包含兩個本發明之障壁結構，其中一個障壁結構係置放於陰極層外側且另一障壁結構係置放於陽極層之外側。以此方式，兩個本發明之障壁層提供 OLED 之封裝。該封裝系統尤其適用於透明 OLED。

【0060】 現將於以下實施例中說明本發明。

實施例 1

合成及改質 TiO_2 粒子

【0061】 市售 TiO_2 粒子係獲自 Plasmachem 及 Iolitec 且聲稱具有 <30 nm (平均) 之粒度。此等粒子係以乾燥形式供應且可良好地分散於水中。

【0062】 遵循文章 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」中之程序來合成 TiO_2 奈米粒子。

【0063】 在氮氣環境下逐滴添加 1 ml TiCl_4 (Fluka>99%, 50 ml, 89545) 至 5 ml (3.95 g) 乙醇 (Biosolve 絕對脫水 AR, 05250502) 中，在添加期間顏色變為黃色 (透明) 且溶液溫度上升。在攪拌約 5-10 分鐘之後，在氮氣環境下添加 20 ml 水合苳醇 (Sigma reagent plus>99%, 10,800-6) (95 wt%)。在添加期間，顏色自黃色變為暗紅色 (透明)。攪拌溶液 5 分鐘，隨後將其在 85°C 溫度下之油浴中、在連續攪拌下置放 8 小時。

【0064】 再次加熱 5 分鐘之後，可見顏色自暗紅色變回黃色 (透明)。黃色隨時間變為青黃色變為白色 (2 小時)。反應進行 8 小時，隨後停止反

應。在停止攪拌之後可見沈澱材料。分散液經離心（30 min，4450 rpm）且藉由乙醚洗滌 2 次（在離心之情況下）。在室溫下於空氣中乾燥所得白色粉末以移除乙醚。白色粉末可分散於水中，獲得穩定白色分散液。

實施例 2

使用油酸改質 TiO_2 粒子

【0065】 使用具有 20%輸出之超音波噴嘴（Branson）使所合成以及商業未改質鈦奈米粒子於水/甲醇中（樣品 NM334A、NM334B1 及 NM334C1）及水中（樣品 NM334B2 及 NM334C2）分散 2 分鐘。添加甲醇至混合物 NM334B2 及 NM334C2 中且再次用超音波噴嘴處理所得分散液。

【0066】 添加過量的油酸之甲醇溶液至所得不透明分散液中，添加之後，粒子即刻沈澱。過量係根據覆蓋粒子之所有表面積所需加上一些額外量計算。經改質粒子藉由離心來純化且藉由甲醇洗滌三次。移除甲醇且將所得經改質粒子分散於甲苯中。測定分散液之固體含量。

【0067】 使用動態光散射量測所有經油酸改質之 TiO_2 奈米粒子之粒度分佈。用不同類型之溶劑（非極性（己烷）、極性非質子性（THF）及極性質子性（EtOH，戊醇））處理最佳分散液（根據 DLS 之 NM334B2）以研究獲得雙峰分佈之可能性。使用 DLS 量測與溶劑處理有關的奈米粒子粒度分佈。在室溫下量測所有樣品。表 1 概述樣品及處理。

表 1

編號	樣品標記	樣品描述	樣品處理	目視檢驗
1	NM334A1	TiO ₂ ~油酸 (Iolitec)	分散甲苯中	白色，沈降
2	NM334B1	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	分散於甲苯中	澄清
3	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	分散於甲苯中	澄清
4	NM334C1	TiO ₂ ~油酸 (Plasmachem)	分散於甲苯中之液	白色，穩定
5	NM334C2	TiO ₂ ~油酸 (Plasmachem)	分散於甲苯中	白色，穩定
6	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml 己烷	澄清
7	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.0 ml 己烷	澄清
8	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 己烷	澄清
9	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml THF	澄清
10	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)		澄清
11	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml THF	澄清
12	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml 乙醇	澄清
13	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.0 ml 乙醇	澄清
14	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 乙醇	澄清
15	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+0.5 ml 戊醇	澄清
16	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.0 ml 戊醇	澄清
17	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO, RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 戊醇	澄清

實施例 3

DLS 尺寸量測

尺寸量測方案：

【0068】 使用 Malvern nanoZetasizer 分析粒子分散液之尺寸量測結果。使用 2 min 之平衡時間、在 25°C 下於透明拋棄式 zeta 比色管(DTS1060C)中進行尺寸量測。以 10 s 之延遲重複各量測 3 次。

【0069】 設備設定顯示如下：

分散劑：甲苯

分散劑 RI：1.496

黏度（厘泊）：0.590

材料 RI：2.00 材料絕對值：0.1

位置：4.65



量測角：173°背散射

量測持續時間：自動

【0070】 圖 1 至圖 22 中顯示量測強度（%）相對於粒度（nm）之分佈。呈現之結果為 3 次操作之平均值。各圖中之三個分佈對應於三次操作。3 次操作之平均結果概述於下表 2 中。一些樣品量測兩次或於不同條件（隔夜）下進行量測，產生 22 個結果。

表 2

編號	樣品標記	樣品描述	樣品處理	Z-平均值 (強度, nm)
1	NM334A1	TiO ₂ ~油酸 (Iolitec)	分散於甲苯中	峰 1 : 473 nm (89%) 峰 2 : 38 nm (11%)
2	NM334B1	TiO ₂ ~油酸 (TNO , RJ110313-1)	分散於甲苯中	峰 1 : 76 nm (77%) 峰 2 : 12 nm (23%)
3	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO , RJ110313-1)	分散於甲苯中	40 nm
4	NM334C1	TiO ₂ ~油酸 (Plasmachem)	分散於甲苯中	峰 1 : 129 nm (97%) 峰 2 : 18 nm (3%)
5	NM334C2	TiO ₂ ~油酸 (Plasmachem)	分散於甲苯中	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%) 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%)
參考	NM334B2	TiO ₂ ~油酸 (TNO , RJ110313-1)	0.5 ml/甲苯+1.5 ml 甲苯 參考物	43 nm

【0071】 在以上實施例中，用不同類型之溶劑（非極性（己烷）、極性非質子性（THF）及極性質子性（EtOH，戊醇））處理經油酸改質之 TiO_2 奈米粒子於甲苯中之分散液。經改質市售 TiO_2 奈米粒子顯示的尺寸分佈大於自合成經改質奈米粒子。Iolitec 奈米粒子（表 2 中之 1 號樣品）在改質之後顯示沈降於甲苯中，表明粒子較大。如 NM334B2 製備之樣品在油酸改質之後於甲苯中顯示最佳單峰粒度分佈。

【0072】 實施例亦證實可藉由添加極性質子性溶劑，例如乙醇及丙醇獲得雙峰分佈。粒度自約 40 nm 單峰峰值轉變為雙峰分佈，此分佈含有峰位於約 20 nm（20%）及約 100 nm（約 80%）之粒子（聚集體）。添加己烷及 THF 對粒度分佈並無較大程度的影響且使用此等溶劑無法獲得雙峰分佈。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：103110859

※ 申請日：103/03/24

※IPC 分類：

C08K 3/00 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
H01L 33/54 (2010.01)
H01L 33/56 (2010.01)
H01L 51/50 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

奈米複合物，其製造方法，用於電子裝置之障壁結構及含其之 OLED

Nanocomposite, method to produce the same, a barrier structure for an electronic device and an OLED comprising the same

【中文】

本發明係關於一種包含具有小於 10 nm 粒度之一次奈米粒子之奈米複合物，該等一次奈米粒子形成具有雙峰粒度分佈之聚結物，該等聚結物分散於聚合物基質中，其中該奈米複合物包含 10-80 wt.%之具有小於 30 nm 粒度之聚結物及小於 20 wt.%之具有至少 100 nm、較佳至少 400 nm 粒度之聚結物。奈米粒子之表面可經表面改質劑改質。該組成物可有利地用作諸如有機發光二極體（OLED）之電子裝置之高折射障壁結構中之兩個無機層之間的有機層。

【英文】

The present invention relates to a nanocomposite comprising primary nanoparticles having a particle size of less than 10 nm said primary nanoparticles forming agglomerates with a bimodal size distribution, dispersed in a polymer matrix, wherein the nanocomposite comprises 10-80 wt.% of the agglomerates having a particle size of less than 30 nm and less than 20 wt.% of the agglomerates having a

particle size of at least 100 nm, preferably at least 400 nm. The surface of the nanoparticles can be modified with a surface modifier. The composition can advantageously be used as an organic layer between two inorganic layers in high-refractive barrier structures for electronic devices such as organic light-emitting diode (OLED).

【圖式簡單說明】

【0010】 圖 1 至圖 22 中顯示量測強度 (%) 相對於粒度 (nm) 之分佈。

【實施方式】

【0011】 本發明因此提供一種尤其適合於電子裝置中之障壁結構之奈米複合物，該奈米複合物包含基質及分散於基質中之奈米粒子。奈米粒子顯示雙峰（或多峰）粒度分佈，其提供奈米複合物之有利光學特性。

【0012】 嵌入基質中之奈米粒子較佳包含無機材料，諸如金屬或類金屬、其氧化物、硫化物。此外，不同無機材料之混合物為可能的。在奈米粒子下，粒子理解為具有 $1\ \mu\text{m}$ 以下之直徑。

【0013】 為增加基質之折射率，無機材料較佳具有至少 2、更佳至少 2.2 之折射率。材料之高折射率使得當奈米粒子嵌入基質中時，整體組成物具有高折射率成為可能。可藉由熟習此項技術者已知之常用方法，例如藉由橢圓對稱法量測折射率。具有高折射率之適合無機材料之實例為 TiO_2 （銳鈦礦， $n=2.45$ ；金紅石， $n=2.70$ ）、 ZrO_2 （ $n=2.10$ ）、非晶矽（ $n=4.23$ ）、 PbS （ $n=4.20$ ）及 ZnS （ $n=2.36$ ）。較佳地，金紅石 TiO_2 、銳鈦礦 TiO_2 或板鈦礦且更佳金紅石 TiO_2 或銳鈦礦 TiO_2 係用作奈米粒子之材料。亦可使用不同材料之混合物。

【0014】 具有高折射率之奈米粒子較佳尺寸足夠小以使得不發生不均勻散射（米氏散射（Mie-scattering））。對於直徑始於約 100 nm 之粒子而言，米氏散射通常顯著。

【0015】 本發明中用於在基質中形成分散液之奈米粒子具有雙峰粒度分佈。儘管此可理論上藉由使用本身具有不同尺寸之粒子來達成，但尤

其有利的是藉由將一次奈米粒子聚結為具有所需尺寸之叢集（該等叢集充當個別粒子）來達成該雙峰粒度分佈。

【0016】 因此，在本發明中，奈米粒子較佳由一次奈米粒子，亦即如合成之粒子組成，其較佳具有小於 10 nm、更佳在 3-7 nm 範圍內之直徑。使用 cryoTITAN（300 kV FEG 顯微鏡，FEI）藉由 TEM 測定一次粒度。一次奈米粒子經叢集以形成較大粒子或聚結物，藉此聚結物之粒度分佈使得小及大聚結物二者較佳均存在。在聚結物之粒度下，意謂聚結物整體之尺寸（直徑）。

【0017】 特定言之，一部分聚結物具有較佳小於 80 nm、更佳小於 50 nm、更佳小於 30 nm 之直徑。聚結物之粒度可經超音波處理而最佳化，該超音波處理允許將較大聚結物轉化為具有預定尺寸之聚結物。本發明之奈米複合物較佳包含 10-80 wt.%、更佳 30-50 wt.%該等叢集。為獲得最佳散射特性，另一部分奈米粒子以較大叢集形式存在。較佳地，此等叢集具有至少 100 nm、更佳至少 200 nm、更佳至少 400 nm、更佳至少 500 nm、更佳在 400-800 nm 範圍內之粒度（直徑）。在叢集直徑為約 600 nm 的情況下獲得良好結果。本發明之奈米複合物較佳包含至少 0.1 wt.%該等叢集、較佳小於 20 wt.%、更佳小於 5 wt.%、更佳 1-3 wt.%該等叢集。使用 Malvern ZetasizerNano ZS 藉由動態光散射（DLS）量測聚結物之粒度。

【0018】 粒度分佈較佳為雙峰，然而，不排除更多峰且粒度分佈亦可為多峰的。

【0019】 奈米粒子之粒度分佈可另外特性化為粒度分佈圖案中所觀測之兩個最高峰。若 I_1 及 I_2 為分別在 30 nm 尺寸以下及至少 100 nm 尺寸用

申請專利範圍

1. 一種包含具有小於 10 nm 粒度之一次無機奈米粒子的奈米複合物，該等一次無機奈米粒子形成分散於聚合物基質中之大聚結物及小聚結物，
 - 其中該大聚結物具有至少 100 nm 的粒度，且該小聚結物具有小於 30 nm 的粒度，
 - 其中該小聚結物以聚結物總重量的 10-80 wt.% 的量包括於該奈米複合物，且其中該大聚結物以聚結物總重量的 0.1 wt.% 至 20 wt.% 的量包括於該奈米複合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該等奈米粒子之該材料具有至少 2 之折射率。
3. 如申請專利範圍第 2 項之奈米複合物，其中該等奈米粒子包含 TiO_2 、 ZrO_2 、非晶矽、 PbS 及/或 ZnS 。
4. 如申請專利範圍第 3 項之奈米複合物，其中該等奈米粒子包含氧化鈦。
5. 如申請專利範圍第 2 項至第 4 項中任一項之奈米複合物，其進一步包含具有小於 2 之折射率之奈米粒子。
6. 如申請專利範圍第 5 項之奈米複合物，包含含有 CaO 之奈米粒子。
7. 如申請專利範圍中前述任一項之奈米複合物，其中該等奈米粒子另外包含選自由膦酸、硼酸、羧酸及胺組成之群的表面改質劑。
8. 如申請專利範圍第 7 項之奈米複合物，其中該表面改質劑為油酸。
9. 如申請專利範圍中前述任一項之奈米複合物，其中該基質中之該等奈米粒子之體積百分比為 10-80%。
10. 如申請專利範圍中前述任一項之奈米複合物，其中該基質具有 1.4-1.6 之折射率。
11. 如申請專利範圍中前述任一項之奈米複合物，其中該聚合物基質為以

下中之一者：脂族或芳族環氧丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、飽和烴丙烯酸酯、聚矽氧烷、聚醯亞胺或其混合物。

12. 如申請專利範圍中前述任一項之奈米複合物，其中藉由動態光散射量測之粒度分佈圖案中之兩個最高峰之尺寸比 D_2/D_1 在 5.5-8 範圍內。
13. 如申請專利範圍中前述任一項之奈米複合物，其組成物呈具有 1-1000 微米厚度之層形式。
14. 一種製造如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項之奈米複合物之方法，包含以下步驟：
 - (a) 提供具有疏水性改質表面之無機材料奈米粒子於介質中之分散液，其中該分散液包含 10-80 wt.% 之具有小於 30 nm 粒度之粒子及小於 20 wt.% 之具有至少 100 nm 粒度之粒子，
 - (b) 將該等經改質奈米粒子之該分散液引入可固化有機物質中，及
 - (c) 固化該有機物質。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中步驟 (a) 包含：
 - (i) 提供具有單峰粒度分佈之無機奈米粒子之分散液，
 - (ii) 藉由表面改質劑處理該等奈米粒子以使得此等奈米粒子具疏水性，及
 - (iii) 添加極性質子溶劑以獲得具有多峰粒度分佈之經改質無機粒子之分散液。
16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，包含以下步驟：
 - (a) 提供無機材料奈米粒子於含水介質中之分散液，其中該分散液包含 10-80 wt.% 之具有小於 30 nm 粒度之粒子及小於 20 wt.% 之具有至少

- 400 nm 粒度之粒子，
- (b) 添加表面改質劑至該分散液中，藉此獲得經改質奈米粒子，
- (c) 將該等經改質奈米粒子分散於可固化有機物質中，及
- (d) 固化該有機物質。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中步驟 (a) 包含以下步驟：
- (i) 提供無機材料之一次奈米粒子於含水介質中之分散液，該等一次奈米粒子具有小於 10 nm 之粒度，
- (ii) 調節 pH 至低於 4 之值，藉此形成具有小於 30 nm 粒度之聚結物，及
- (iii) 調節 pH 至至少 4 之值，藉此形成具有至少 400 nm 粒度之聚結物。
18. 如申請專利範圍第 14 項至第 17 項中任一項之方法，其另外包含形成該可固化有機物質之層之步驟，該有機物質包含分散於其中之該等經改質奈米粒子，該步驟先於固化該組成物之步驟。
19. 一種奈米複合物，其可藉由如申請專利範圍第 14 項至第 18 項中任一項之方法獲得。
20. 一種用於電子裝置之障壁結構，其包含介於兩個無機層之間的如申請專利範圍第 13 項或第 19 項中之奈米複合物層。
21. 如申請專利範圍第 20 項之障壁結構，其中該等無機層包含 SiN。
22. 一種有機發光二極體 (OLED)，包含：
- 陰極層
- 有機電致發光層
- 陽極層，及

至少一個如申請專利範圍第 20 項之障壁結構。

23. 如申請專利範圍第 22 項之 OLED，包含兩個如申請專利範圍第 20 項之障壁結構，其中一個障壁結構係置放於該陰極層之外側且另一障壁結構係置放於該陽極層之外側。