

## 高折射率矽樹脂/二氧化鈦複合材料於發光二極體之應用

黃任賢 黃瑞雄 李秋萍

台灣中油綠能科技研究所

高雄市楠梓區左楠路 2 號

### 摘 要

近幾年發光二極體(LED)的技術有顯著的提升，然而若是要滿足照明市場上的需求，則更高的發光效率以及出光量是必要的。目前LED所面臨到的基本瓶頸為光萃取效率的不足。由於發光二極體的折射率過高，使得光在半導體層與封裝材料之間會因為全反射的問題，使得在大於臨界角的光被局限於LED的晶片之中。因此為了提昇LED的光萃取效率，開發一具有高折射率之封裝材料是相當重要的。因此本研究利用溼式研磨法來製備穩定分散之奈米二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )粉體。我們將 $\text{TiO}_2$ 粉體添加至矽樹脂封裝材料當中，嘗試利用 $\text{TiO}_2$ 粉體來調整矽樹脂封裝材料之折射率。研究結果顯示，當 $\text{TiO}_2$ 添加量提高時可以有效提升複合材料之折射率。同時整體封裝材料之熱傳導係數也會因此提升。此現象有助於改善LED之發光效率以及長期穩定性。

**關鍵詞：**封裝，發光二極體，矽樹脂，折射率，二氧化鈦

## Preparation and Performance of High Refractive Index Silicone/ $\text{TiO}_2$ composites for the Packaging of Light-Emitting Diodes

JEN-HSIEN HUANG, JUI-HSIUNG HUANG and CHIU-PING LI

*Green Technology Research Institute, CPC Corporation,*

*No. 2, Zuonan Rd., Nanzi Dist., Kaohsiung City 81126, Taiwan*

### ABSTRACT

Although significant progress in light-emitting diodes (LEDs) has been developed, higher efficiencies and light output are necessary to penetrate the general illumination market. So far, one of the fundamental obstacles facing LEDs is the occurrence of trapped light inside a high-refractive-index semiconductor. As a result of the total internal reflection, incident light at a semiconductor/silicone based encapsulant interface is trapped if the angle of incidence is larger than the critical angle. Therefore, it is important to develop a encapsulant with high RI to increase the light extraction efficiency. In order to increase the refractive index (RI) of silicone resin, we prepared silicone/ $\text{TiO}_2$  composite to tune the RI of the silicone based encapsulant. The well-dispersed  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were prepared through high-energy grinding method. The results reveal the RI of silicone/ $\text{TiO}_2$  composite can be increased with increasing the loading amount of  $\text{TiO}_2$ . With the blending of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, the thermal conductivity of the encapsulant can also be enhanced.

As a result, the reliability and efficiency of the LED can be improved.

**Key Words:** Encapsulant, LEDs, Silicone, Refractive index, TiO<sub>2</sub>

## 一、前言

在全球能源逐漸短缺的時代，積極改善環境問題的同時，節能產業的開發是備受世界各國矚目的焦點，以發光二極體(Light Emitting Diode, LED)為代表固態照明的核心，因具有低耗能、壽命長、省電、耐用和體積小等優點，有機會成為最有效達到照明節能的技術途徑。近年來由於發光材料及製備技術的日益成熟，伴隨著亮度LED產品市場規模明顯擴大，以及其在發光亮度及壽命等特性的提升，高功率LED是目前發展的主流，在汽車光源、交通號誌、戶外顯示看板、小尺寸螢幕背光模組等新應用皆可見其蓬勃發展。此外，LED沒有熱輻射和重金屬等有害物污染，是新一代綠色環保照明光源，所以從經濟與環境效益來看，是未來能逐漸取代傳統白熾燈和螢光燈等照明最具潛力之競爭者。

LED組件產業鏈之發展可分為許多核心技術，上游為單晶片和磊晶製造、中游為電極製作和晶粒切割，以及下游結構封裝和最終端的产品應用等，這些製造過程直接影響LED的使用性能和壽命，其所用的封裝材料不但負責保護發光二極體晶片及提升產品使用壽命，並且對於整體外部取光效率(Light Extraction Efficiency; LEE)有重大影響[1-5]。隨著磊晶技術的進步，二極體晶片內部發光效率已達90%以上，不過礙於構裝形式和封裝材料影響，LED最終外部LEE少於20%，因此其所使用的封裝材料一直是近年來的研究重點。而造成外部LEE低落的原因，主要歸咎於半導體晶片與透明封裝材料折射率差異過大，一般來說，當前常用於白光LED之晶片有GaN ( $n = 2.5$ ) 與GaP ( $n = 3.45$ )兩種，其折射率均遠高於目前泛用之環氧樹脂或矽氧烷樹脂封裝材料( $n = 1.40\sim 1.53$ )[6-7]。根據Snell's 定律，當光從高折射率(光密介質)材料進入低折射率(光疏介質)介質時，其入射角比臨界角大，光會停止進入另一介質，光波不再產生折射，而將全部反射回高折射率介質中，此現象稱為全反射。對於半導體晶片之高折射率(High Refractive Index)，將使得LED所產生的光受到侷限(Trapped Light)。由此可知，若要增加LEE，則須改變構裝形式或提高封裝材料的折射率，將可減少全內反射的發生，進而將光有效導出元件，有助於LED亮度的提升，乃成為各LED製造商最重要的努力目標。

本研究為了提升有機樹脂材料之光折射率，嘗試將奈米

無機粉體添加至樹脂材料當中，利用奈米粉體高折射率的特性，希望可以藉此微調有機樹脂材料的整體折射率。然而當有機/無機混成時，必須考量到奈米粉體所產生的瑞利散射(Rayleigh Scattering)現象而造成穿透度下降，因此選擇奈米粉體粒徑大小是很重要的，須低於可見光波長十分之一大小之小粒徑粒子(一般  $< 25$  nm)，以避免Rayleigh 散射[8-10]。另外，高含量奈米粉體容易造成粉體聚集引起此散射現象，所以一般的做法是將粉體做表面官能化改質/修飾，來防止粒子之間產生嚴重的聚集。然而此方法必須經過繁複之化學處理，因此不利於大量生產的應用[11,12]。為了改善此一缺點，本研究利用濕式研磨法，在適當的分散劑添加之下可以有效地分散奈米二氧化鈦粉體，由於其粒徑大小可以達到低於20奈米以下，因此在摻雜入有機樹脂材料時，可以避免因為粉體的粒徑過大或是聚集的緣故使得整體封裝材料之光穿透度下降。同時又因為再加入奈米二氧化鈦粉體之後，其折射率可大幅提升，因此可以進一步地提升LED之光萃取效率。

## 二、實驗方法

本研究以濕式研磨法製備奈米級二氧化鈦粉體之分散液，以乙醇做為溶劑在2000 rpm的轉速之下(研磨時間為6小時)利用二氧化銻粒子以物理性撞擊的方法，使二氧化鈦粉體粒徑縮小同時達到分散之效果，所得到之二氧化鈦分散液經觀察發現即使靜置超過六個月仍然不會有明顯沉澱之發生。

封裝材料之穿透度利用紫外-可見光吸收光譜量測，表面形貌的部分則利用原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)以及光學顯微鏡，粉體之粒徑與表面帶電性則利用粒徑分析儀以及zeta potential來量測，封裝材料之折射率則以阿貝氏曲折度儀鑑定。

## 三、結果與討論

圖一為經過不同時間研磨之二氧化鈦粉體粒徑大小分布以及表面帶電性之變化結果，實驗結果顯示二氧化鈦粉體初始之粒徑大小約為330 nm，在經過研磨以後其粒徑大小可以從330 nm隨著研磨時間下降至40 nm以下。此外觀察二氧化鈦分散液的照片，發現隨著研磨時間的增加，二氧化鈦分散液的光穿透度越來越高，代表此二氧化鈦粉體在研磨的

過程當中不僅粒徑減小，同時其分散性也因研磨的關係而提升。爲了更進一步地了解其分散的性質，我們也利用zeta potential去量測二氧化鈦粉體隨著研磨之後，其表面帶電性的變化。由圖一發現，當提升研磨的時間會使得粉體的表面電荷提高，由於表面帶電性增加的緣故會使得粉體與粉體之間因爲靜電排斥的作用，使得粉體更加地分散。因此可以減緩奈米粉體因爲表面能過大導致的聚集現象，此外我們也調整了分散液之pH值，發現此溶液之等電點大約位在pH值等於8.1的時候。

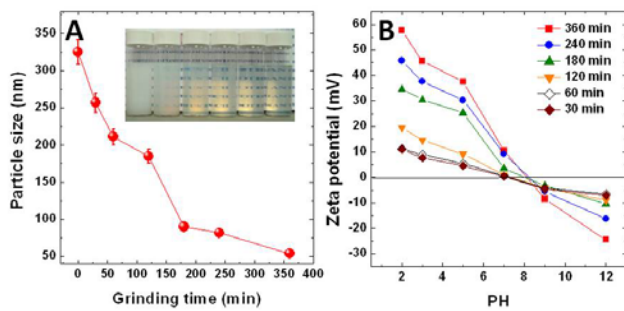


圖1. 二氧化鈦粉體於不同研磨時間之下的粒徑大小以及表面帶電性。

而爲了探討二氧化鈦之結構與表面形貌，我們也利用XRD與TEM觀察粉體之結晶性。如圖二所示，發現經過研磨以後二氧化鈦粉體之XRD繞射強度大幅減弱，此部分是因爲粉體粒徑減小所致，然而觀察其繞射峰位置發現在研磨前後幾乎都一樣，代表粉體僅是單純粒徑之改變並無其他成分摻雜或是缺陷的產生。而從TEM的觀察之下發現，在研磨之前二氧化鈦粉體表現出嚴重之聚集現象，但是在經過研磨以後，不僅粒徑大幅減小同時形成均勻之二氧化鈦分散液。

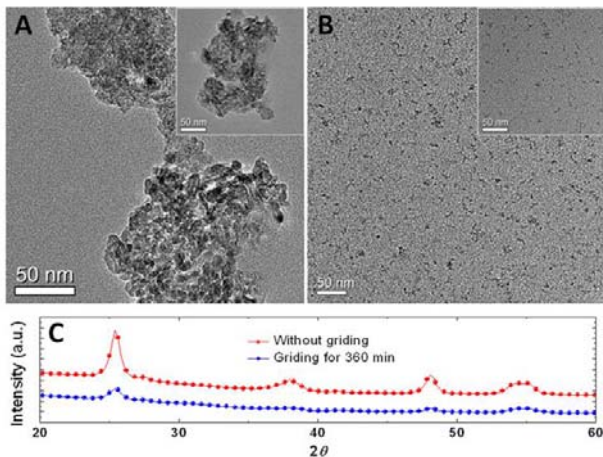


圖2. 二氧化鈦粉體於研磨前後之微結構與表現形貌之變化。

製作奈米二氧化鈦粉體分散液之目的在於使奈米粉體

具有加工性，爲了研究此分散液之可加工性，我們嘗試以旋轉塗佈法將二氧化鈦旋塗於導電基板(Indium Tin Oxide, ITO)上，並觀察其表面粗糙度。實驗結果發現此分散液可以均勻地塗佈於ITO基板的表面上，同時其表面粗糙度大約爲10-20 nm之間，由於均勻塗佈與低表面粗糙度的特性。此分散液未來不僅可以應用於開發高折射率之LED封裝材料，同時也可以應用於其他光電元件之應用，以取代需要以高真空製成製作無機薄膜之需求。

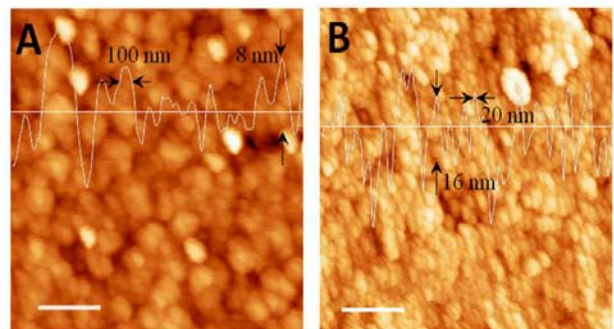


圖3. 二氧化鈦分散液經由旋轉塗佈於ITO基板之表面形貌 (左圖爲ITO基板，右圖爲TiO2/ITO)。

圖四爲經過不同二氧化鈦粉體濃度摻雜後之矽樹脂之光穿透度之變化，實驗結果發現隨著TiO<sub>2</sub>摻雜量的增加，封裝材料之光穿透度隨之遞減。在550 nm的穿透度可從原本沒有摻雜的90%下降至2%左右。但是觀察在低濃度的摻雜量時，整體封裝材料之光穿透度依然可以維持在大約85%以上，右圖則爲實際之封裝材料在經過二氧化鈦粉體添加以後之實際相片。

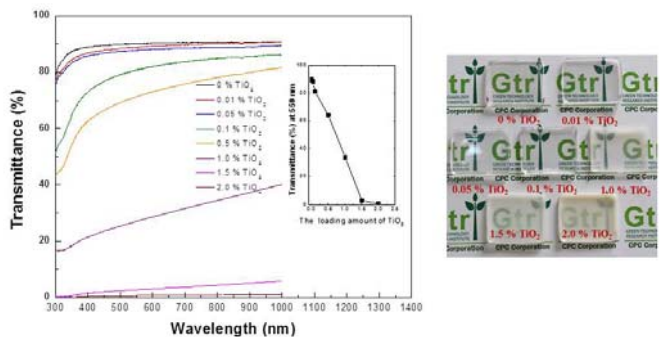


圖4. 經不同二氧化鈦濃度摻雜之矽樹脂封裝材料之光穿透度變化以及複合材料之影像。

爲了觀察二氧化鈦/矽樹脂複合材料之微結構，我們以原子力顯微鏡觀察於不同摻雜濃度下之薄膜的表面形貌。而實驗結果顯示，在0.1%以下之二氧化鈦摻雜時表面形貌並無

太大之差異，其表面粗糙度均介於1-3 nm之間。此結果顯示二氧化鈦在低濃度的摻雜之下依舊可以保持高度的分散，因此在光學性質上仍然可以保持相當高的光穿透度。但是在濃度高於0.5%以上的時候此複合材料開始出現相分離，同時有嚴重的二氧化鈦聚集，此時的複合材料二氧化鈦的濃度由0.5%增加至2%時，其表面粗糙度依次為7.3 nm、11.5 nm以及19.7 nm，由於二氧化鈦粉體嚴重的聚集發生使得複合材料的光穿透度開始大幅下降。根據此研究結果顯示，未來在LED的應用上，必須將二氧化鈦粉體的濃度控制在0.5%以下。

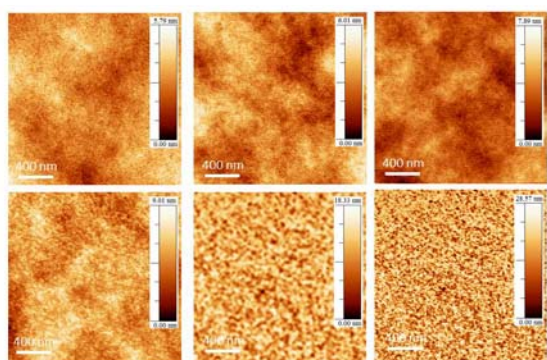


圖5. 不同二氧化鈦濃度摻雜之矽樹脂封裝材料的表面形貌之觀察。

圖六為二氧化鈦/矽樹脂複合材料之光折射率實驗結果，結果顯示矽樹脂在尚未添加二氧化鈦粉體之前，其折射率為1.51，在經過添加之後其折射率可以提升至1.61左右，但是當二氧化鈦濃度再提升時，折射率幾乎維持不變。推測是由於二氧化鈦在高濃度時，已經開始出現聚集的現象，由於粉體無法保持分散狀態，因此在高濃度之下沒有辦法有效地提高材料之折射率。

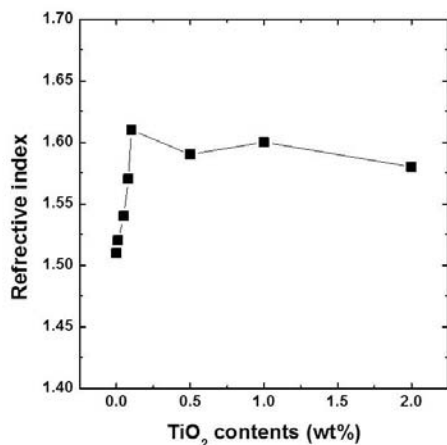


圖6. 不同二氧化鈦濃度摻雜之矽樹脂封裝材料的折射率變化。

#### 四、結論

本研究利用濕式研磨法製備奈米二氧化鈦分散液，此分散液可以在長時間之下維持穩定的分散而不會形成明顯之沉澱，由於其優秀的分散性使得此溶液具有加工性，未來將可以利用溶液製程來製作二氧化鈦薄膜。而在二氧化鈦/矽樹脂的研究中，我們發現在低濃度的二氧化鈦摻雜之下，二氧化鈦在矽樹脂的本體中依舊可以維持非常好的分散性，同時在550nm之下的光穿透性幾乎沒有衰減，除此之外其折射率可以從原來的1.51提升至將近1.6左右，未來將此材料實際的應用於LED封裝將可進一步地提升LED之光萃取效率。

#### 參考文獻

1. Choi, W. B., D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park and J. M. Kim (1999) Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Applied Physics Letters*, **75**, 3129-3131.
2. De Heer, W. A., A. Chatelain and D. Ugarte (1995) A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, **270**, 1179-1180.
3. Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphic carbon. *Nature*, **354**, 56-58.
4. Li, Q., H. Yan, J. Zhang and Z. Liu (2004) Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. *Carbon*, **42**, 829-835.
5. Li, W. Z., J. G. Wen, Y. Tu and Z. F. Ren (2001) Effect of gas pressure on the growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Applied Physics A*, **73**, 259-264.
6. Li, W. Z., J. G. Wen, Y. Tu and Z. F. Ren (2002) Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Applied Physics A*, **74**, 397-402.
7. Li, W. Z., S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao and G. Wang (1996) Large scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science*, **274**, 1701-1703.
8. Maruyama, S., E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura (2005) Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, **403**, 320-323.

9. Niu, E., K. Sichel, R. Hoch, D. Moy and H. Tennent (1997)  
High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Applied Physics Letters*, **70**, 1480-1482.
10. Nolan, P. E., M. J. Schabel and D. C. Lynch (1995)  
Hydrogen control of carbon deposit morphology. *Carbon*, **33**, 79-85.
11. Odom, W., J. L. Huang, P. Kim and C. M. Lieber (1998)  
Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, **391**, 62-64.
12. Ohno, Y., Y. Kurokawa, S. Kishimoto, T. Mizutani, T. Shimada, M. Ishida, T. Okazaki, H. Shinohara, Y. Murakami, S. Maruyama, A. Sakai and K. Hiraga (2005)  
Synthesis of carbon nanotube peapods directly on Si substrates. *Applied Physics Letters*, **86**, 023109.