

光學應用之奈米複合材料

Nanocomposites in Optical Application

- 林巧燕 / 工研院材化所高分子混成研究室 副研究員
- 林景宏 / 工研院材化所高分子混成研究室 研究員
- 蒲盈志 / 工研院材化所高分子混成研究室 副研究員

摘要

在光學應用領域最常考量的就是折射率及穿透性，良好的穿透度是光導元件或光學鏡組必備之需求，折射率可調性將提供光學元件更廣泛的設計及應用。奈米複合材料為結合多種特性於一身的多功能材料，可依應用領域挑選適合的無機奈米材料，再利用有機無機混成技術將無機材料的特性導入高分子材料中，形成功能性的奈米複合材料。將高透明性的無機奈米粒子經過良好的表面改質後分散於有機高分子中，可形成高透明性的奈米複合材料，且具備無機的高硬度特性，將有利於應用在光學元件上。另外，將高折射率無機奈米粒子導入有機高分子中，可依無機奈米粒子的添加比例，形成折射率可調性之奈米複合材料，提供在光波導製程或光電元件應用上更廣泛的設計及發展。

Abstract

The refractive index and transparency property are important issues in optical applications. The high transparency is used for waveguide device or optical lens and the tunable refractive index can provide wide range of design and application in opto-electronics device. Nanocomposites are combined with different materials and have multi-functions. Transparent inorganic nanomaterials blended into the organic polymer with good surface modification can improve the polymer's mechanical and thermal properties while still retain the optical transparency of the polymer. The refractive index of resins can also be tuned by blending proper amount of high refractive index nanoparticles into the resins. Functional nanocomposites can provide us tools to design and develop the opto-electronic devices and products.

一、前言

隨著光電產業日益蓬勃，光學科技於近代迅速發展且需求劇增，材料本身的光學特性因而顯得十分重要，其中材料的穿透性及折射率就是指標。透明的高折射率材料有著不同的應用方向，可以應用在光學透鏡上，當材料折射率越高，光學透鏡可以做得越薄；其也可以應用在發光二極體(LED)的封裝材料上，增加晶片出光的效率。奈米複合材料為近年來相當受到注目的新型態材料領域，主要是由兩種或兩種以上的固相，至少在一維以奈米級大小(1~100nm)複合而成的複合材料。分散相的組成可以是無機化合物，如陶瓷、金屬等，也可以是有機化合物；當奈米材料為分散相，有機聚合物為連續相時，就是聚合物基奈米複合材料。而奈米複合材料與常規的無機填料/聚合物體系不同，不是兩相簡單混合，而是兩相在奈米尺寸範圍內複合而成。由於分散相與連續相之間界面積非常大，界面間具有很強的相互作用，因此在分散相界面形成改質層，減低界面相互作用力，使分散相材料能均勻分散於連續相，形成良好的奈米複合材料⁽¹⁾。因此，可挑選適當的無機奈米材料，經過表面改質後添加於有機高分子中，利用無機奈米材料的特性加強有機高分子缺乏的部份，並利用有機高分子的可塑性，使奈米複合材料可依應用元件的規格需求製作。

二、高折射率奈米複合材料

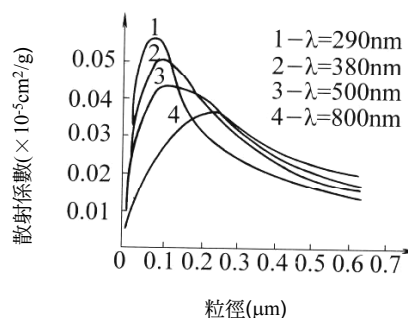
利用無機奈米粒子具有高折射率的特性混摻於有機高分子，形成有機無機混成奈米複合

材料，可提升有機高分子原有的折射率^(2~6)。當無機粒子的體積縮小到奈米尺度時，原本粒子導致光線散射的情形則會降低，粒子的尺寸越小，對於光所產生的阻礙也越小，這對於應用在光學元件上的穿透度有相當大的幫助。由二氧化鈦(TiO₂)的散射係數與入射光波長間的量化關係：

$$S = \frac{\alpha M^3 \lambda^{1/2}}{\lambda^2} + n_b^2 \pi M d$$

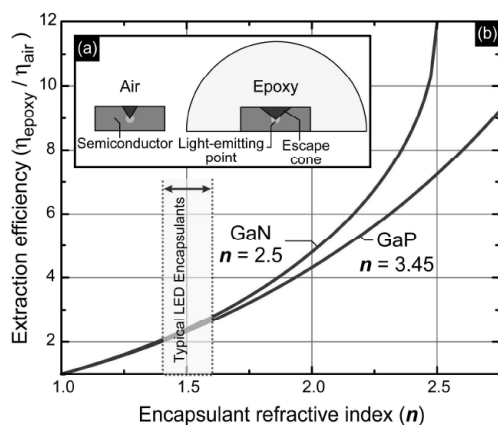
式中，S為散射係數； λ 為入射光波長； α 為常數，隨物質不同而異；d為二氧化鈦粒徑；M為 $[(n_p/n_b)^2 - 1]/[(n_p/n_b)^2 + 2]$ ； n_p 為分散質折射率； n_b 為分散介質折射率。如圖一所示，二氧化鈦奈米粒子在水溶液中對於入射光的散射，隨著粒子的體積縮小有提升的現象，但是當二氧化鈦奈米粒子的尺寸小於50nm後，對於光線的散射效果就會急遽下降⁽¹⁾。

因此，利用有機無機混成的技術，將具有高折射率且透明的奈米粒子混摻於有機膠體中，不但能提升整體的折射率，也能維持原有



圖一 二氧化鈦奈米粒子在介質水中對於不同波長的散射係數與粒徑的變化圖

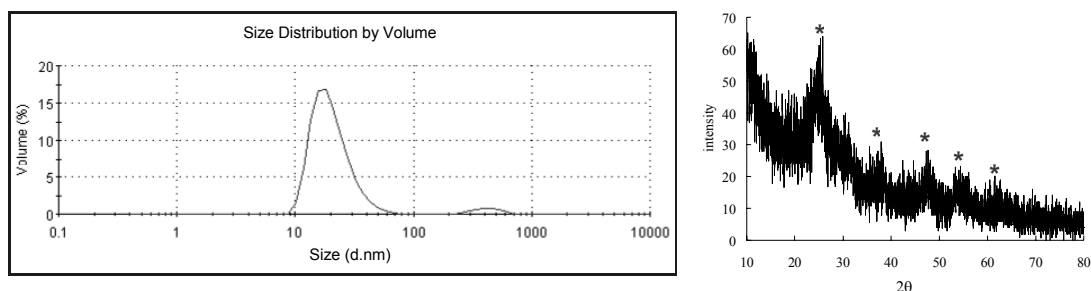
的光穿透度。二氧化鈦奈米粒子依結晶結構可分為：非晶相(amorphous)二氧化鈦，其折射率為2.0；銳鈦礦晶相(anatase)二氧化鈦，其折射率為2.49；金紅石晶相(rutile)二氧化鈦折射率則達到2.9。利用有機無機混成的技術，將二氧化鈦奈米粒子經過特殊的表面修飾後，可依不同比例混摻於有機膠體中，使封裝膠可具有折射率可調的功能。將沒有使用封裝樹脂的晶片與利用環氧樹脂封裝的晶片之光取出率做比較，可發現當以折射率1.5的樹脂封裝時，其晶片的光取出率較沒有任何樹脂封裝的晶片有兩倍以上的提升。由此也可得知，若封裝樹脂的折射率能再往上提升的話，必定可以再提升發光二極體的光取出率，例如若能把環氧樹脂的折射率由1.5提升至2.0，可使發光二極體的光取出率提升一倍以上，如圖二所示。



圖二 (a)左為未加上封裝膠的LED之出光極限角度，右為加上封裝膠的LED之出光極限角度；(b)隨著封裝材料的折射率增加，LED的光取出率可大幅提升⁽²⁾

由於二氧化鈦奈米粒子的折射率高且於可見光區並不會吸收，所以普遍添加至有機高分子中。而在有機/無機的混成製程中有兩個關鍵點需做最佳化選擇，一為奈米粒子的大小，另一則為奈米粒子的表面改質。由於要避免光的散射，奈米粒子的大小需控制於20nm以下，但粒子愈小，相對的表面積愈大，因此需要更多的表面改質劑來修飾。一般改質劑無論是有機酸或有機矽烷類的折射率並不高，約在1.4~1.5左右，所以當表面改質劑過多，就會降低修飾後奈米粒子的整體折射率。此外，二氧化鈦若要具有晶相，需要經過較高溫處理，而在高溫下粒子的粒徑會偏大，如要控制粒徑在20nm以下，則易有奈米粒子晶相不完整甚至形成非晶相，使得表面會有缺陷，導致在表面改質或是混入樹脂後會有黃變的問題，所以粒徑大小的控制是相當重要的關鍵。此外，欲使奈米粒子能均勻分散於高分子樹脂中，必須選擇具有適當官能基的改質劑，並藉由反應將其接枝在奈米粒子表面，使奈米粒子表面由親水性轉為與樹脂相容之親油性。

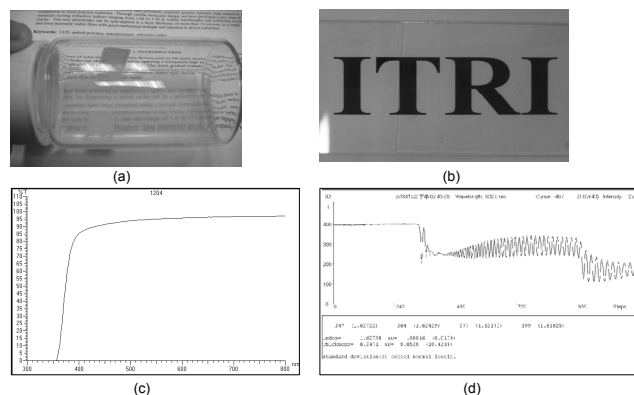
本研究室近來投入於高折射率環氧樹脂的研究，開發二氧化鈦混成於環氧樹脂的技術，以用於高功率發光二極體的封裝。首先，以酸性或鹼性水熱法合成粒徑約在20nm的二氧化鈦奈米粒子，且此二氧化鈦奈米粒子具有anatase晶相，如圖三所示。爾後，分別以具有壓克力基及環氧基的矽氧烷類進行表面改質，使改質後的二氧化鈦奈米粒子可分散於乙酸乙酯中。將表面改質後且溶於乙酸乙酯的二氧化鈦奈米粒子以40wt%的比例加入環氧樹脂



圖三 二氧化鈦奈米粒子粒徑分佈圖及anatase相二氧化鈦XRD圖

中(折射率1.5)，並將此奈米複合材料塗佈於玻璃基材後，經過加熱聚合形成5 μ m的透明薄膜。利用UV-Vis吸收光譜量測此二氧化鈦複合薄膜可得到結果如圖四(c)，其二氧化鈦複合薄膜的穿透率於波長450nm時約為91%。另外，利用稜鏡偶合光學分析儀(prism coupler)量測二氧化鈦複合薄膜折射率，如圖四(d)所示，其折射率達1.63(波長632.9nm)，與原本未添加任何無機材料的環氧樹脂相比，二氧化鈦奈米粒子可將整體複合薄膜折射率提升約0.13。

本團隊也嘗試將此二氧化鈦混成環氧樹脂複合材料做成厚度約1mm的塊材，但是當添加量超過20wt%後，塊材會呈不透明狀且有黃化現象，同時也產生脆裂。這與在文獻中查詢到的理論計算(表一)相符，也就是二氧化鈦奈米粒子的大小及添加量，與光可行進而不散射的長度有相對關係。因此若要做成塊材，則添加的奈米粒子粒徑要更小，且添加量不能太高，否則會發生光散射現象，使塊材的透光度降低。

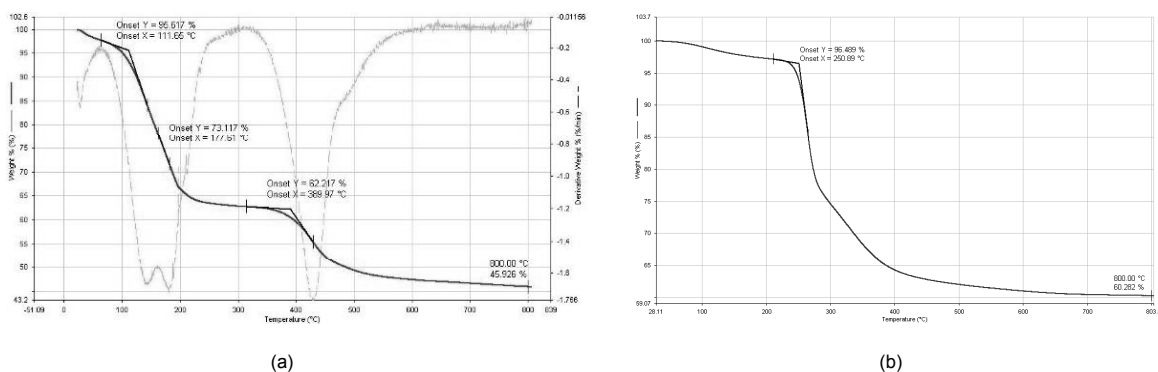


圖四 (a)二氧化鈦水溶液外觀示意圖；(b)二氧化鈦混成環氧樹脂薄膜於玻璃基材外觀示意圖；(c)二氧化鈦混成環氧樹脂薄膜穿透光譜圖；(d)二氧化鈦混成環氧樹脂薄膜折射率圖

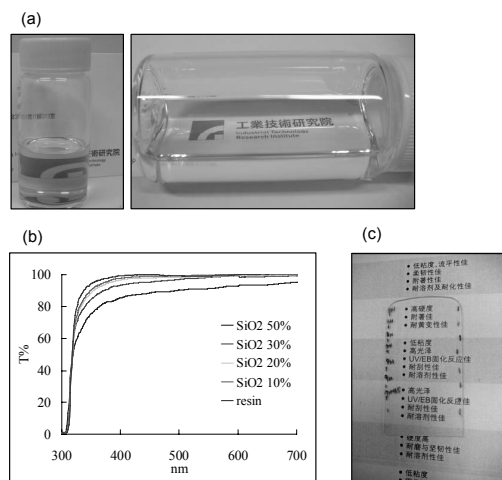
二氧化鈦奈米複合材料可藉由奈米粒子提升整體高分子膠材的折射率，並保有高透光性，且無機粒子具有高剛性及較佳的耐熱性，對於樹脂的機械性質與熱性質也會有所助益，若能在厚度與添加量兩者間尋求最佳化的平衡點，將可應用於發光二極體的封裝，以提高出光效率，減少廢熱的產生。

表一 二氧化鈦奈米粒子大小、添加量、平均散射長度理論計算⁽²⁾

	$r_{\text{nano}}=2.5\text{nm}$	$r_{\text{nano}}=10\text{nm}$	$r_{\text{nano}}=20\text{nm}$	$r_{\text{nano}}=50\text{nm}$
$L=1\%$	70cm	1.1cm	0.14cm	$8.8 \times 10^{-3}\text{cm}$
$L=10\%$	7.0cm	0.11cm	$1.4 \times 10^{-2}\text{cm}$	$8.8 \times 10^{-4}\text{cm}$
$L=25\%$	2.8cm	$4.4 \times 10^{-2}\text{cm}$	$5.5 \times 10^{-3}\text{cm}$	$3.5 \times 10^{-4}\text{cm}$
$L=50\%$	1.4cm	$2.2 \times 10^{-2}\text{cm}$	$2.7 \times 10^{-3}\text{cm}$	$1.8 \times 10^{-4}\text{cm}$



圖五 熱重分析(TGA)圖(a)表面改質的二氧化矽溶膠材料，其表面改質量約為20%；(b) 二氧化矽添加量50%的有機無機複合母料



圖六 (a)二氧化矽添加量50%的有機無機複合母料；(b)各種二氧化矽添加量的奈米母料之穿透光譜圖；(c)二氧化矽添加量10%的有機無機複合母料熱固化為1mm的薄片

三、高透明性高硬度奈米複合材料

將二氧化矽(SiO_2)添加於有機高分子中可提升複合材料的硬度及導熱特性，大量的二氧化矽添加可使複合材料的特性接近於玻璃，形成類玻璃材料，且此類玻璃材料還保有高分子的可塑性。類玻璃技術的關鍵就在於二氧化矽表面良好的改質，使二氧化矽在分子中可均勻分散，且提升添加量時還能維持高穿透度，以利於光學元件的應用。本研究室也利用有機無機混成技術，將粒徑約為20nm的二氧化矽經過表面官能化改質後，表面由原本親水性轉變為疏水性，且混入壓克力高分子中還保持高穿透度的特性(圖五)。其中無機二氧化矽奈米粒子的添加量可由10%~50%，且有機無機複

合母料的光學穿透度在可見光區域皆可維持在80%以上。將二氧化矽添加量為10%的有機無機複合母料，利用熱固化的方式在模具中可製作為1mm的薄片，其可見光穿透性可達90%以上，且表面硬度可高達5H，如圖六所示。

高透明性且高硬度奈米複合材料可依應用領域調整製程方式，形成薄片或薄膜形態，高透明的類玻璃特性可應用於一般顯示屏表面的塗層或覆蓋層，也可依需求製作成光學鏡組或光學鏡片。高透明性且高硬度的奈米複合材料也可以噴塗的方式覆蓋於3C產品表面，提升外殼的表面硬度。因此，以有機無機混成技術製作的高透明性且高硬度奈米複合材料，結合無機材料的類玻璃特性與高分子的可加工性，則可提供光學或其它領域可應用的多功能性複合材料。

四、結論

光電元件的熱門發展，帶動各種光學材料應用領域的開拓，功能性的奈米複合材料可提供多功能性的變化，如折射率可調性、波長篩選性等，或是提供高透明性的類玻璃複合材料。功能性的奈米複合材料可保有有機高分子的可塑性，提供製程的可設計性。因此，相信奈米複合材料在未來持續的發展下，將能開發出更多應用於光電領域的多功能材料。

參考資料

1. 奈米複合材料, 2004
2. Proc. of SPIE Vol. 6486 64861C-1~8, 2007
3. Chem. Mater. 2005, 17, 2448-2454
4. Chem. Mater. 2001, 13, 1137-1142
5. Chem. Mater. 1997, 9, 2928-2933
6. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, 3419-3427 (2001)