TiO₂ 나노입자가 혼합된 봉지재를 적용한 LED 패키지의 광효율 특성 평가

이태영^{1,2} · 김경호¹ · 김미송^{1,2} · 고은수³ · 최종현³ · 문경식⁴ · 김목순² · 유세훈^{1,5,†}

¹한국생산기술연구원 용접접합연구실용화그룹, ²인하대학교 신소재공학과, ³(주)이아이라이팅 기술연구소,

⁴조지아텍 재료공학과, ⁵과학기술연합대학원대학교 전자패키징공학과

Light Efficiency of LED Package with TiO₂-nanoparticle-dispersed Encapsulant

Tae-Young Lee^{1,2}, Kyoung-Ho Kim¹, Mi-Song Kim^{1,2}, Eun-Soo Ko³, Jong-Hyun Chio³,
Kyoung-Sik Moon⁴, Mok-Soon Kim² and Sehoon Yoo^{1,5,†}

¹Advanced Welding and Joining R&BD Group, Korea Institute of Industrial Technology, 156 Gaetbeol-ro,
Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Korea

²Dept. of Materials Science and Engineering, Inha University, 100, Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

³EI Lighting Co., Ltd., 63 Jungseojin-8 ro, Seo-gu, Incheon 404-300, Korea

⁴School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, 771 Ferst Drive, Atlanta, GA 30332, USA

⁵Dept. of Electronic Packaging, University of Science and Technology, 217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(2014년 8월 13일 접수: 2014년 9월 20일 수정: 2014년 9월 25일 게재확정)

초 록: 본 연구에서는 TiO₂ 나노입자를 LED패키지의 봉지재인 실리콘에 분산시키고, 이에 따른 굴절률, 투과율 및 광효율 변화를 평가하였다. TiO₂ 나노입자는 LED 봉지재의 굴절율을 증가시켜 LED 패키지의 광추출 효율을 향상시키기 위해 봉지재에 적용되었다. TiO₂는 수열합성법을 통해 합성되었고, 합성된 TiO₂ 입자에 긴 체인구조의 vinyl silane을 코팅하여 분산시켰다. 분산 처리를 실시한 후에는 대부분의 TiO₂나노입자가 10~40 nm 이하로 분산되었으나, 100 nm 이상의 긴 입자도 관찰되었다. 실리콘 봉지재에 TiO₂ 나노입자 양이 증가할수록 굴절율은 증가하였으나, 투과율은 감소하였다. TiO₂ 나노입자가 포함된 실리콘 봉지재로 LED 패키지를 제조하였고, TiO₂ 나노입자가 분산된 LED가 TiO₂ 나노입자가 없는 LED패키지에 비해 약 13% 이상 광효율이 향상되었다.

Abstract: TiO₂-nanoparticle-dispersed silicone was applied to a LED package and the light efficiency of the LED package was evaluated in this study. The addition of TiO₂ nanoparticles in silicone increased refractive index, which improved the light efficiency of the LED package. The TiO₂ nanoparticles were fabricated by hydrothermal synthesis and were dispersed by a vinyl silane coating treatment. After the silane treatment, the TiO₂ nanoparticles dispersed with diameters of 10~40 nm but rod-shape TiO₂ nanoparticles with lengths of 100 nm were also observed. The refractive index increased with the TiO₂ concentration in silicone, while the transmittance decreased with the TiO₂ concentration. The light efficient of the LED package with TiO₂+silicone encapsulant was higher than that of the LED package with no TiO₂ in silicone encapsulant.

Keywords: LED, Package, TiO₂, Nanoparticle, Encapsulant, Light efficiency, Hydro thermal synthesis

1. 서 론

전 세계적으로 에너지 절감에 대한 필요성이 대두되면서, 전기소모량이 많은 백열등이 규제되고 있고, 그 대안으로써 LED 조명 시장이 점점 증가되고 있다.^{1,2)} 특히, 실외등, 인테리어 및 특수 조명 등에 사용되고 있는 고효율 LED 패키지 시장의 성장 속도가 점점 가속화되고 있는

추세이다. 이러한 고효율 LED 패키지는 저출력 LED 패키지에 비해 광효율이 낮은 편이므로 광효율의 개선이 지속적으로 요구되어지고 있다. LED의 광효율을 향상시키기 위해서는 빛이 LED칩에서 외부로 빛이 추출되는 효율인 광추출효율을 향상시켜야 하는데, 광추출효율은 LED칩과 봉지재 간 굴절률 차이가 줄어들수록 증가하게 된다.^{3,4)} GaN LED칩의 굴절률은 2.5이고, 봉지재 소재는

[†]Corresponding author
E-mail: yooos@kitech.re.kr

© 2014, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

보통 에폭시나 실리콘(silicone)을 많이 사용하는데 이들의 굴절률은 1.45에서 1.55사이이다. 이때, 굴절율 차이를 줄이는 방법은 GaN의 굴절율을 낮추거나, 봉지재의 굴절율을 높이는 방법이 있지만, 실질적으로 GaN의 굴절율을 낮추는 것이 어렵기 때문에 봉지재의 굴절율을 높이는 방안들이 많이 연구되어 왔다.⁵⁻⁸⁾ 이론적으로는 GaN LED칩에서 봉지재의 굴절율이 1.5에서 2.0으로 상승하면, 광추출효율은 2배가 될 것으로 예상하고 있다.⁹⁻¹⁰⁾

봉지재의 굴절율을 높이기 위해, 봉지재 소재에 높은 굴절율을 갖는 ZnO 등 무기계나노입자를 혼합하여 봉지재의 굴절율을 높이는 연구가 많이 진행되었다.^{4,11)} 무기나노 입자 중 TiO₂는 anatase상의 경우 굴절율이 2.5, rutile상의 경우 굴절율이 2.9로서 높은 굴절율과 가시광선 영역에서 낮은 광흡수율을 가지고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 따라서, 높은 굴절율을 갖는 TiO₂ 나노입자를 LED 봉지재와 혼합하게 되면, 봉지재의 굴절율을 효과적으로 높일 수 있고, 이에 따라 LED의 광추출효율을 향상시킬 수 있다. 하지만, TiO₂의 분산이 제대로 되지 않고 응집되어 있을 경우, LED칩에서 나온 빛은 나노입자에 의해 산란이 되고, 이로 인해 굴절율 상승효과가 저하된다. 일반적으로 가시광 파장 (400~800 nm)의 1/10 이하의 입자크기, 즉 40 nm 이하의 입자크기를 가져야만 산란에 의한 광 손실을 억제시킬 수 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾

본 연구에서는 봉지재의 굴절율을 위한 소재로 TiO₂ 나노입자를 수열합성법으로 합성하였고, 빛의 산란을 억제하기 위해 긴 체인구조를 갖는 vinyl silane을 코팅하여 TiO₂를 분산시켰다. 그 후 분산된 TiO₂ 나노입자는 실리콘 봉지재와 혼합한 후, LED칩 위에 디스펜싱하여 LED 패키지를 제조하였고, TiO₂ 나노입자 유무에 따른 LED의 광효율 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

TiO₂ 나노입자는 수열합성법을 사용하여 제조되어졌다. TiO₂의 전구체로 Alpha Aesar사의 C₁₂H₂₈O₄Ti 화학구조를 갖는 Titanium(IV) isopropoxide (TTIP)를 사용하였다. TTIP는 HCl과 DI water가 1:1로 혼합된 용액에 한 방울씩 떨어뜨려 혼합하였는데, TTIP:HCl:DI water의 부피비는 3:10:10이었다. TTIP, HCl, DI water 혼합용액을 압력용기에 투입하고, 120°C, 6시간 동안 수열합성을 실시하여 TiO₂ 나노입자를 제조하였다. 수열합성 후 5번의 원심분리를 통해 큰 입자를 제거하여 미세한 입자만 걸러내었다. 그 후 분산을 위해, 위의 TiO₂ 나노입자가 혼합된 에탄올 용액을 긴 체인구조를 갖는 trimethoxy(7-octen-1-yl)silane으로 혼합한 후, 100°C에서 24시간 동안 환류냉각기를 이용하여 silane 코팅을 실시하였다. 이때, TiO₂가 혼합된 에탄올 및 trimethoxysilane, DI water의 질량비는 95:1:5이었다. Silane 코팅처리 후 원심분리를 통해 큰 입자를 제거하였고, 그 후 초음파 처리를 통해 분산을 실시

Fig. 1. 2W LED package in this study.

하였다. 합성된 TiO₂ 나노입자는 scanning transmission electron microscope (STEM, JEM-ARM 200F)으로 입자크기와 분산된 정도를 분석하였다. TiO₂ 나노입자의 상(phase)은 Cu K α source의 x-ray diffraction (XRD, X' Pert-Pro MPD)분석으로 판단하였다.

LED 패키지 제조를 위해 TiO₂ 나노입자가 분산된 용액의 용매를 에탄올에서 톨루엔으로 바꾸고, 5 wt%의 TiO₂ 나노입자가 분산된 톨루엔을 실리콘 레진에 혼합하고, 진공상태에서 톨루엔을 증발시켰다. 그 후 TiO₂ 나노입자가 혼합된 실리콘 레진은 다시 경화제와 혼합하였다. LED 패키지의 칩 및 기판의 구조는 이전 연구와 같은 방식으로 제조하였다.¹⁸⁾ LED칩과 기판의 접합은 Au-Sn 열압착 본딩을 통해 접합을 실시하였다. 이때 칩의 접합온도는 300°C 이었다. 그 후 TiO₂가 혼합된 실리콘 봉지재를 접합된 LED에 디스펜싱 하였고, 완성된 LED 패키지는 Fig. 1에 나타내었다. 봉지재에 혼합된 형광체는 yttrium aluminum garnet (YAG, Y₃Al₅O₁₂) 형광체였다.

LED 패키지의 광효율은 적분구에서 측정하였다. 광효율 측정시 전류 및 전압은 350 mA, 3~3.5 V으로 구동하였다. 굴절율은 Si wafer 위에 TiO₂ 나노입자가 포함된 실리콘을 스핀 코팅하여 Ellipsometer (Woollam M2000)로 평가하였다. 투과율은 마찬가지로 유리 기판에 스핀 코팅하여 UV-Vis spectrophotometer (UV-2450 Shimadzu Co.)으로 관찰하였고, 파장범위는 300~900 nm였다. LED 단면 미세구조는 scanning electron microscope (SEM, Inspect F FEI)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 수열합성으로 제조된 TiO₂ 나노입자의 XRD 결과이다. TiO₂는 rutile, anatase, brookite의 세 가지 상이 있는데, 이 중 rutile은 UV 에 대한 높은 흡수율과 변색에 대한 저항 능력이 뛰어난 소재로 알려져 있다. 특히, rutile의 굴절율은 2.9로 anatase의 2.5에 비해 높아, LED 봉지재와 혼합했을 때 굴절율을 보다 효과적으로 높일 수 있는 상이다.¹¹⁾ 본 연구에서 XRD 피크 분석결과, 수열합성된 TiO₂나노입자는 단일상이 아니고, anatase와 rutile 두 개의 상이 같이 존재하고 있었다. Liu 등은 rutile 상의

Fig. 2. XRD plots of as-synthesis TiO₂ nanoparticles.

분율을 anatase보다 많게 하려면 수열합성시 HCl의 몰 비가 6M 이상이 되어야 한다고 보고하였다.¹⁹⁾ 또한, Ida 등은 TiO₂ 나노입자 합성시 주어지는 온도와 압력에 따라서 anatase, rutile상 생성에 영향을 준다고 보고하였다.²⁰⁾ 본 연구에서는 HCl의 몰비가 6M이상이었으나, 실제

(a)

(b)

Fig. 3. TEM micrographs of TiO₂ nanoparticles: (a) before silane treatment and (b) after silane treatment.

(a)

(b)

Fig. 4. (a) refractive index and (b) transmittance of TiO₂-dispersed silicone.

anatase상이 rutile보다 많은 것으로 판단되었고, 향후에는 압력 변수 조절을 통해 rutile상을 증가시켜야 할 것으로 판단된다.

Fig. 3는 vinyl silane 코팅으로 분산처리 전후의 TiO₂ 나노입자의 TEM 이미지이다. Fig. 3(a)는 vinyl silane 코팅 전 합성된 TiO₂ 나노입자를 보여주고 있으며, 대부분 응집되어 있는 모습을 볼 수 있었다. Fig. 3(b)는 vinyl silane 코팅 후 TiO₂ 나노입자의 TEM 이미지이며, 단일입자로 분산이 잘되어 있는 모습을 볼 수 있다. TiO₂의 입자 크기는 10~40 nm 정도였으나, 100 nm 정도의 막대모양의 나노입자들도 관찰되었다. 이러한 긴 막대모양의 나노입자로 인해 빛의 산란을 가져와 광추출효율의 저하가 발생될 것으로 판단된다.

실리콘 봉지재 내의 TiO₂ 나노입자의 분율에 따른 굴절율과 투과율을 Fig. 4에 나타내었다. TiO₂가 혼합된 실리콘은 분율이 증가할수록 굴절률이 증가하였는데, 450 nm 파장에서 순수한 실리콘은 1.56이었고, TiO₂가 5 wt% 혼합된 실리콘은 굴절율이 1.63, 10 wt%가 혼합된 실리콘은 굴절율이 1.67이었다. 반면, 투과율은 TiO₂의 분율이 증가함에 따라 감소하는데, 그 이유는 Fig. 3(b)의 긴 나노입자처럼, TiO₂ 분율이 증가하면서 빛의 산란을 일으키는 큰 입자들이 더 많이 포함되기 때문이다. 실리콘 내의 TiO₂ 나노입자의 분율이 증가하면서 굴절률이 증가하

Fig. 5. Schematics of LED packages: (a) type A, (b) type B and (c) type C.

는데, 혼합 법칙 (rule of mixture)을 적용하여 100%까지 외삽하여 보면, TiO_2 분율이 100%에 가까워지면 굴절율은 2.6정도가 될 것으로 예상되었다. Fig. 2의 XRD 결과에서처럼 합성된 TiO_2 는 anatase와 rutile의 두 상이 같이 존재하고 있으므로, TiO_2 가 100%가 될 때 굴절율은 2.5~2.9사이 값으로 판단된다.

TiO_2 가 분산된 실리콘 봉지재는 3가지 구조로 LED 패키지에 디스펜싱 하였는데, 그 모식도를 Fig. 5에 나타내었다. Type A와 B는 TiO_2 나노입자가 포함되지 않은 패키지이다. Type A는 실리콘에 형광체가 골고루 혼합되어 있는 상태로 이를 LED에 도포한 패키지이다. Type B는 형광체가 혼합된 실리콘을 500 μm 정도 먼저 디스펜싱한 후 그 위에 다시 순수한 실리콘 레진을 디스펜싱한 구조이다. Type C는 TiO_2 나노입자가 포함된 실리콘을 먼저 디스펜싱하고, 그 후 형광체가 포함된 실리콘을 디스펜싱한 후, 마지막으로 실리콘 레진을 디스펜싱한 3층 구조를 갖는 LED이다. 이때, TiO_2 나노입자가 포함된 실리콘의 두께는 약 10 μm 이었다. Fig. 6은 봉지재 구조에 따른 LED 패키지의 단면 SEM이다.

봉지재 구조에 따른 광효율을 적분구에서 관찰하였으며, 이때 측정된 각각의 광효율을 Table 1에 나타내었다. 여기서 봉지재 구조에 따라 광효율이 크게 다른 것을 확인할 수 있었다. Type A와 B의 경우 형광체 분포 형태에 따른 LED 패키지의 광효율 변화를 비교하기 위함이었으며, Type B와 같이 형광체 층과 실리콘 층이 분리되어

Fig. 6. Cross sectional SEM micrographs of LED packages: (a) type A, (b) type B and (c) type C.

Table 1. Light efficiency of LED package with varying encapsulant structure.

Type	Flux [lm]	Efficiency
A	96.9	99.8
B	108.2	111.5
C	115.7	128.6

있는 경우가 Type A의 형광체와 실리콘이 같이 혼합되어 있는 경우보다 약 11% 광효율이 높은 111.5 lm/W 인 것을 확인할 수 있었다. Type C의 경우 Type B처럼 순수 실리콘 층과 형광체 층을 나누어 광효율 향상을 꾀하였

고, 형광체 층 밑에 LED와 봉지재간 계면에 TiO₂ 나노입자 층을 삽입하여, 굴절을 차를 줄여 광추출효율을 늘리고자 하였다. 측정 결과 Type C의 경우 광효율 128.6 lm/W 으로 TiO₂ 나노입자를 적용하지 않았던 Type B보다 약 13% 향상을 보였다. 따라서, 봉지재 내에 TiO₂ 나노입자의 분산은 굴절율을 향상시켜 LED 광효율을 향상시키며, 더 작은 입자로 분산시킬 수 있다면 더 높은 굴절율 및 투과율을 갖을 수 있음을 예상할 수 있었다.

4. 결 론

LED 패키지에 TiO₂ 나노입자가 분산한 봉지재를 적용하였고, LED의 광학적 특성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 수열합성 후의 TiO₂ 나노입자는 큰 입자로 응집되어 있었으며, 이를 vinyl silane으로 코팅하면, 입자 크기가 10~40 nm으로 분산됨을 알 수 있었다. 실리콘내의 TiO₂ 나노입자의 분율이 증가함에 따라 굴절률은 증가하지만, 동시에 투과율은 감소하였다. 광효율은 형광체와 실리콘 층이 분리되어 있는 다층 봉지재 구조를 갖는 것이 광효율 향상에 도움이 되는 것을 확인하였다. TiO₂ 나노입자 봉지재를 적용하면, 광효율이 13% 이상 향상됨을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 국제공동기술개발사업 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Y. Koo, G. Kim and S. E. Kim, "Developing Low Cost, High Throughput Si Through Via Etching for LED Substrate", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 19(4), 19 (2012).
2. H. W. Shin, H. S. Lee, J. O. Bang, S. Yoo, S. B. Jung and K. D. Kim, "Variation of Thermal Resistance of LED Module Embedded by Thermal Via", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 17(4), 95 (2010).
3. Y. Zhou, N. Tran, Y. C. Lin, Y. Z. He and F. G. Shi, "One-Component, Low-Temperature, and Fast Cure Epoxy Encapsulant with High Refractive Index for LED Applications", *IEEE Trans Adv. Packag.*, 31, 484 (2008).
4. T. Fujii, Y. Gaou, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars and S. Nakamura, "Increase in The Extraction Efficiency of GaN-Based Light-Emitting Diodes Via Surface Roughening", *Appl. Phys. Lett.*, 84, 855 (2004).
5. P. Tao, A. Viswanath, Y. Li, R. W. Siegel, B. C. Benicewicz, and L. S. and Schadler, "Bulk Transparent Epoxy Nanocomposites Filled with Poly(Glycidyl Methacrylate) Brush-Grafted TiO₂ Nanoparticles", *Polymer*, 54, 1639 (2013).
6. C. L. Lu and B. Yang, "High Refractive Index Organic Inorganic Nanocomposites: Design, Synthesis and Application", *J. Mater. Chem.*, 19, 2884 (2009).
7. P. Tao, Y. Li, A. Rungta, A. Viswanath, J. N. Gao, B. C. Benicewicz, R. W. Siegel and L. S. Schadler, "TiO₂ Nanocomposites with High Refractive Index and Transparency", *J. Mater. Chem.*, 21, 18623 (2011).
8. S. Lee, H. J. Shin, S. M. Yoon, D. K. Yi, J. Y. Choi and U. Paik, "Refractive Index Engineering of Transparent ZrO₂-Polydimethylsiloxane Nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 18(15), 1751 (2008).
9. F. W. Mont and E. F. Schubert, "High Refractive Index TiO₂ Nanoparticle Loaded Encapsulants for Light-Emitting Diodes", *J. Appl. Phys.*, 103, 083120 (2008).
10. M. Ma, F. W. Mont, X. Yan, J. Cho, E. F. Schubert, G. B. Kim and C. Sone, "Effects of The Refractive Index of The Encapsulant on The Light-Extraction Efficiency of Light-Emitting Diodes", *Optics Express*, 19(19), A1135 (2011).
11. Y. Liu, Z. Y. Lin, X. Y. Zhao, K. S. Moon, S. Yoo and C. P. Wong, "ZnO Quantum Dots-Filled Encapsulant for LED Packaging", *Proc. 62nd IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, San Diego, 2140, IEEE Components, Packaging and Manufacturing Technology Society (CPMT) (2012).
12. G. J. Ruiterkamp, M. A. Hempenius, H. Wormeester and G. J. Vancso, "Surface Functionalization of Titanium Dioxide Nanoparticles with Alkanephosphonic Acids for Transparent Nanocomposites", *J. Nanoparticle Res.*, 13(7), 2779 (2011).
13. R. J. Nussbaumer, W. R. Caseri, P. Smith and T. Tervoort, "Polymer-TiO₂ Nanocomposites: A Route Towards Visually Transparent Broadband UV Filters and High Refractive Index Materials", *Macromolecular Mater. Eng.*, 288(1), 44 (2003).
14. B. T. Liu, S. J. Tang, Y. Y. Yu and S. H. Lin, "High-Refractive-Index Polymer/Inorganic Hybrid Films Containing High TiO₂ Contents", *Colloid. Surf. A*, 377(1-3), 138-143 (2011).
15. Y. Yang, W. N. Li, Y. S. Luo, H. M. Xiao, S. Y. Fu and Y. W. Mai, "Novel Ultraviolet-Opaque, Visible-Transparent and Light-Emitting ZnO-QD/Silicone Composites with Tunable Luminescence Colors", *Polymer*, 51(12), 2755-2762 (2010).
16. Y. Yang, Y. Q. Li, H. Q. Shi, W. N. Li, H. M. Xiao, L. P. Zhu, Y. S. Luo, S. Y. Fu and T. X. Liu, "Fabrication and Characterization of Transparent ZnO-SiO₂/Silicone Nanocomposites with Tunable Emission Colors", *Composites B*, 42(8), 2105 (2011).
17. Y. Yang, Y. Q. Li, S. Y. Fu and H. M. Xiao, "Transparent and Light-Emitting Epoxy Nanocomposites Containing ZnO Quantum Dots as Encapsulating Materials for Solid State Lighting", *J. Phys. Chem. C*, 112(28), 10553 (2008).
18. T. Y. Lee, M. S. Kim, E. S. Ko, J. H. Choi, M. G. Jang, M. S. Kim and S. Yoo, "Properties of High Power Flip Chip LED Package with Bonding Materials", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(1), 1 (2014).
19. Y. Liu, Z. Lin, X. Zhao, C. C. Tuan, K. S. Moon, S. Yoo, J. Choi and C. P. Wong, "High Refractive Index and Transparent Nanocomposites as Encapsulant for High Brightness LED Packaging", *IEEE Trans. Adv. Packag.*, will be published.
20. J. Ida, T. Honma, S. Hayashi, K. Nakajima, E. Wada and A. Shimizu, "Pressure Effect on Low-Temperature TiO₂ Synthesis", *J. Phys.*, 215(1), 1 (2010).