



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I802109 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：110144140

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 26 日

(51)Int. Cl. : C01G9/02 (2006.01)

C01G23/04 (2006.01)

C08F292/00 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

H01L33/44 (2010.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：陳相睿 CHEN, HSIANG-JUI (TW)；葉翰政 YEH, HAN-CHENG (TW)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

TW I225881

CN 101001924A

CN 104016361A

CN 107583469A

CN 111704748A

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

複合材料、膜材、以及發光裝置

(57)摘要

複合材料包括核心粒子；以及具有雙鍵或環氧基的矽烷耦合劑，接枝至該核心粒子的表面，其中核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為 1:0.4 至 1:0.9。上述複合材料可與自由基起始劑或交聯劑反應形成膜材，且膜材可用於覆蓋發光裝置的發光單元。

A composite material includes a core particle, and a silane coupling agent including a double-bond or an epoxy group grafted onto a surface of the core particle. The core particle includes an oxide of zinc and titanium, and the zinc and titanium have a weight ratio of 1:0.4 to 1:0.9. The composite material may react with a radical initiator or a crosslinker to form a film, and the film can be used to cover a light-emitting element of a light-emitting device.



公告本

I802109

【發明摘要】

【中文發明名稱】複合材料、膜材、以及發光裝置

【英文發明名稱】COMPOSITE MATERIAL, FILM, AND
LIGHT-EMITTING DEVICE

【中文】

複合材料包括核心粒子；以及具有雙鍵或環氧基的矽烷耦合劑，接枝至該核心粒子的表面，其中核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。上述複合材料可與自由基起始劑或交聯劑反應形成膜材，且膜材可用於覆蓋發光裝置的發光單元。

【英文】

A composite material includes a core particle, and a silane coupling agent including a double-bond or an epoxy group grafted onto a surface of the core particle. The core particle includes an oxide of zinc and titanium, and the zinc and titanium have a weight ratio of 1:0.4 to 1:0.9. The composite material may react with a radical initiator or a crosslinker to form a film, and the film can be used to cover a light-emitting element of a light-emitting device.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 複合材料、膜材、以及發光裝置

【英文發明名稱】 COMPOSITE MATERIAL, FILM, AND
LIGHT-EMITTING DEVICE

【技術領域】

【0001】 本揭露關於膜材，更特別關於膜材中所用的複合材料。

【先前技術】

【0002】 純有機高分子難以達成高折射率。無機鍍膜有高折射率，但其低可撓性與高密度($>2.5 \text{ cm}^3$)在後續應用上面臨製程上的困難。綜上所述，目前亟需設計新的膜層組成，以兼具有機材料與無機材料的優點，進而應用於高折射率的膜材上。

【發明內容】

【0003】 本揭露一實施例提供之複合材料，包括：核心粒子；以及具有雙鍵或環氧基的矽烷耦合劑，接枝至核心粒子的表面，其中核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。

【0004】 本揭露一實施例提供之膜材，係由複合材料與自由基起始劑反應而成，其中複合材料包括：核心粒子；以及具有雙鍵的

矽烷耦合劑，接枝至核心粒子的表面，其中核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。

【0005】 本揭露一實施例提供之膜材，係由複合材料與交聯劑反應而成，其中複合材料包括：核心粒子；以及具有環氧基的矽烷耦合劑，接枝至該核心粒子的表面，其中核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。

【0006】 本揭露一實施例提供之發光裝置，包括：發光元件；以及上述之膜材，覆蓋發光元件。

【實施方式】

【0007】 本揭露一實施例提供之複合材料，包括：核心粒子；以及具有雙鍵或環氧基的矽烷耦合劑，接枝至核心粒子的表面。核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。若鋅的比例過高，則易產生沉澱析出，且核心粒子不易保持晶體穩定態。若鈦的比例過高，核心粒子容易在反應過程中快速膠化無法使用。

【0008】 在一實施例中，核心粒子係由鋅源水解形成氧化鋅後，與鈦源進行縮和反應以形成核心粒子。核心粒子主要含有鈦、鋅、與氧如鈦與鋅的氧化物，其表面具有多個羥基。接著取具有雙鍵或環氧基的矽烷耦合劑與核心粒子反應，使矽烷的Si-O-烷基與核心粒子表面的-OH反應形成Zn/Ti-O-Si鍵與烷基醇，即矽烷耦合劑接枝至核心粒子的表面上。值得注意的是，上述反應僅為形成複

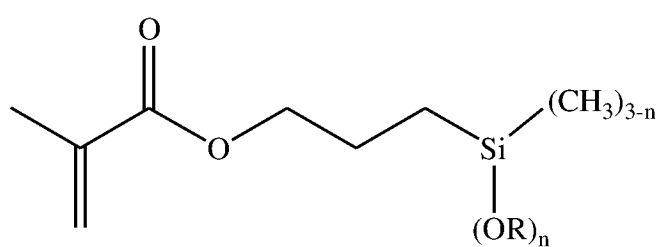
合粒子的方法之一而非唯一方法。本技術領域中具有通常知識者自可採用適當的試劑形成上述複合材料。

【0009】 在一些實施例中，鋅源可為醋酸鋅、高氯酸鋅、或溴化鋅。在一些實施例中，鈦源可為異丙醇鈦、四氯化鈦、或丁醇鈦。

【0010】 在一些實施例中，核心粒子中鋅與鈦的重量總和與具有雙鍵或環氧基的矽烷耦合劑的重量比為1:0.1至1:3或1:0.1至1:1.5。若矽烷耦合劑的比例過低，則無法成膜。若矽烷耦合劑的比例過高，則形成的膜層之折射率不足(如小於1.7)。

【0011】 在一些實施例中，核心粒子的平均粒徑為10 nm至80 nm或15 nm至55 nm。若核心粒子的平均粒徑過小，則膜層較無法產生高折率效果。若核心粒子的平均粒徑過大，則膜層穿透度會低於90%無法提升取光效果。

【0012】 在一些實施例中，具有雙鍵的矽烷耦合劑包括3-三甲氧基矽烷丙烯酸丙酯、3-(三乙氧基矽基)丙基異氰酸、或



，其中R為甲基或乙基，且n=1-3。在一些實施例中，具有環氧基的矽烷耦合劑包括3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己烷基)乙基三甲氧基矽烷、或2-(3,4-環氧環己烷基)乙基三乙氧基矽烷。

【0013】 本揭露一實施例提供之膜材，係由複合材料與自由基起始劑反應而成，其中複合材料包括：核心粒子；以及具有雙鍵的矽烷耦合劑，接枝至核心粒子的表面，其中核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。自由基起始劑的用量可為催化量。舉例來說，複合材料與自由基起始劑的重量比可為1:0.09至1:0.13。自由基起始劑可為熱起始劑或光起始劑，其照光或加熱後可產生自由基使矽烷耦合劑的雙鍵交聯。在一些實施例中，上述膜材的厚度介於4微米至12微米之間或5微米至8微米之間，折射率介於1.7至2.5之間，且穿透度介於90%至100%之間。若膜材的厚度過小，則無法有效保護其覆蓋的元件。若折射率過小，則無法避免在覆蓋高折射率的元件時，因折射率的差異而造成的光損耗。若膜材的穿透度過低，則不適於作為透光的保護層(如覆蓋發光裝置的保護層)。

【0014】 本揭露一實施例提供之膜材，係由複合材料與交聯劑反應而成，其中複合材料包括：核心粒子；以及具有環氧基的的矽烷耦合劑，接枝至該核心粒子的表面，其中核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。交聯劑可使矽烷耦合劑的環氧基開環，以達交聯效果。在一些實施例中，複合材料與交聯劑的重量比為1:0.09至1:0.13之間。若交聯劑的用量過低，在反應過程中無法合成設計之結構。若交聯劑的用量過高，則會大幅降低折射率。在一些實施例中，交聯劑係C₂-C₆之胺化合物、C₂-C₆之醇化合物、或C₂-C₆之酸化合物。在一些實施例中，交聯劑係

$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ ，且 n 為2到4。在一些實施例中，上述膜材的厚度介於4微米至12微米之間或5微米至8微米之間，折射率介於1.7至2.5之間，且穿透度介於90%至100%之間。若膜材的厚度過小，則無法有效保護其覆蓋的元件。若折射率過小，則無法避免在覆蓋高折射率的元件時，因折射率的差異而造成的光損耗。若膜材的穿透度過低，則不適於作為透光的保護層(如覆蓋發光元件的保護層)。

【0015】 本揭露一實施例提供之發光裝置，包括：發光元件；以及上述之膜材，覆蓋發光元件。由於本揭露實施例的膜材具有足夠的厚度、折射率、與透光度，因此可有效保護發光元件。在一些實施例中，發光元件可為發光二極體，比如有機發光二極體和無機發光二極體或其他合適的發光二極體。由於發光元件的材料折射率一般大於2，若覆蓋發光元件的膜材之折射率過小(比如小於1.7)，則折射率差異會造成光損耗。值得注意的是，雖然本揭露的膜材主要應用於保護發光裝置中的發光元件，但應理解膜材亦可用保護發光單元以外的其他單元，而不限於發光裝置。

【0016】 綜上所述，本揭露的有機-無機複合材料可同時包含有機分子輕量、可撓曲、高耐衝擊性、與製程方便，以及無機材料高折射率($n=2.0\sim 2.5$)、高耐化性、與高耐熱性等優點。透過複合材料設計，可經由表面官能基的修飾改質調控折射率並維持高穿透度。簡言之，本揭露提供的材料組成在薄膜上具高穿透與高折射率，且具有一定膜厚以達保護元件的效果。

【0017】 為讓本揭露之上述內容和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

[實施例]

【0018】 在以下實施例中，膜材的穿透度的量測以紫外線/可見光分光光譜儀為量測機台，波段定義550nm為基準點所得之數值，折射率的量測以薄膜分析儀(N & K analyze)為量測機台。粒徑量測：多檢體奈米粒徑量測系統(Otsuka nanoSAQLA)，量測範圍：0.6nm~10 μ m，精確度： $\pm 2\%$ 以內。

【0019】 實施例1

取5 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.9 g的乙醇胺，加熱至80℃溶解後反應5分鐘。接著加入10 g的異丙醇鈦與0.25 g異戊二酮，在80℃下反應8小時以形成核心粒子，其含有鈦與鋅的氧化物，且鋅與鈦的重量比例為1:0.6。之後添加0.9 g的3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷進行表面改質。核心粒子中鋅與鈦的重量總和與3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷之重量比例為1:1.25，使矽烷的Si-O-CH₃與核心粒子表面的-OH反應形成Zn/Ti-O-Si鍵與甲醇，即矽烷接枝至核心粒子表面，其粒徑平均為53.1nm。接著將上述溶液旋轉塗佈於玻璃上。以80℃烘烤5分鐘後，再加熱至150℃烘烤5分鐘以形成膜材。膜材的厚度為8微米，折射率為1.8，且穿透度為93.4%。

【0020】 實施例2

取5 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.9 g的乙醇胺，加熱至80℃溶解後反應5分鐘。接著加入10 g的異丙醇鈦與0.25 g異戊二酮，在80℃下反應8小時以形成核心粒子，其含有鈦與鋅的氧化物，且鋅與鈦的重量比例為1:0.6。之後添加0.3 g的3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷進行表面改質。核心粒子中鋅與鈦的重量總和與3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷之重量比例為1:0.42，使矽烷的 Si-O-CH_3 與核心粒子表面的-OH反應形成 Zn/Ti-O-Si 鍵與甲醇，即矽烷接枝至核心粒子表面，其平均粒徑為35.1 nm。接著將上述溶液旋轉塗佈於玻璃上。以80℃烘烤5分鐘後，再加熱至150℃烘烤5分鐘以形成膜材。膜材的厚度為6微米，折射率為1.9，且穿透度為93.8%。

【0021】 實施例3

取5 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.9 g的乙醇胺，加熱至80℃溶解後反應5分鐘。接著加入10 g的異丙醇鈦與0.25 g異戊二酮，在80℃下反應8小時以形成核心粒子，其含有鈦與鋅的氧化物，且鋅與鈦的重量比例為1:0.6。之後添加0.15 g的3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷進行表面改質。核心粒子中鋅與鈦的重量總和與3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷之重量比例為1:0.2，使矽烷的 Si-O-CH_3 與核心粒子表面的-OH反應形成 Zn/Ti-O-Si 鍵與甲醇，即矽烷接枝至核心粒子表面，其粒徑平均為28.9 nm。接著將上述溶液旋轉塗佈於玻璃上。以80℃烘烤5分鐘後，再加熱至150℃烘烤5

分鐘以形成膜材。膜材的厚度為5微米，折射率為2.23，且穿透度為96.7%。

【0022】 由實施例1至3可知，矽烷耦合劑越多(即複合粒子的有機比例越高)，則膜材的折射率越低，但膜材厚度越大。

【0023】 實施例4

取4 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.4g的乙醇胺，加熱至80℃溶解後反應5分鐘。接著加入11 g的異丙醇鈦與0.275g異戊二酮，在80℃下反應8小時以形成核心粒子，其含有鈦與鋅的氧化物，且鋅與鈦的重量比例為1:0.87。之後添加0.15g的3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷進行表面改質。核心粒子中鋅與鈦的重量總和與3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷之重量比例為1:0.23，使矽烷的Si-O-CH₃與核心粒子表面的-OH反應形成Zn/Ti-O-Si鍵與甲醇，即矽烷接枝至核心粒子表面，其粒徑平均為45.8nm。接著將上述溶液旋轉塗佈於玻璃上。以80℃烘烤5分鐘後，再加熱至150℃烘烤5分鐘以形成膜材。膜材的厚度為6微米，折射率為1.95，且穿透度為96.2%。

【0024】 實施例5

取6 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.6 g的乙醇胺，加熱至80℃溶解後反應5分鐘。接著加入9 g的異丙醇鈦與0.21 g的異戊二酮，在80℃下反應8小時以形成核心粒子，其含有鈦與鋅的氧化物，且鋅與鈦的重量比例為1:0.48。之後添加0.15 g的3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷進行表面改質，其核心粒子中鋅與鈦的重量總

和與3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷之重量比例為1:0.19，使矽烷的 Si-O-CH_3 與核心粒子表面的 -OH 反應形成 Zn/Ti-O-Si 鍵與甲醇，即矽烷接枝至核心粒子表面，其粒徑平均為 27.8 nm 。接著將上述溶液旋轉塗佈於玻璃上。以 80°C 烘烤5分鐘後，再加熱至 150°C 烘烤5分鐘以形成膜材。膜材的厚度為7微米，折射率為1.82，且穿透度為94.9%。

【0025】 比較例1

取10 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.9 g的乙醇胺，加熱至 80°C 溶解後反應5分鐘。接著加入5 g的異丙醇鈦與0.20g異戊二酮，在 80°C 下反應，鋅與鈦的重量比例為1: 0.15。一開始反應即固化無法攪拌。由上述可知，鋅的比例過高即無法形成核心粒子。

【0026】 比較例2

取3 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.2 g的乙醇胺，加熱至 80°C 溶解後反應5分鐘。接著加入12 g的異丙醇鈦與0.30 g異戊二酮，在 80°C 下反應，鋅與鈦的重量比例為1:1.2。反應過程中即沉澱析出固體。由上述可知，鈦的比例過高即無法形成核心粒子。

【0027】 比較例3

取5 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.9 g的乙醇胺，加熱至 80°C 溶解後反應5分鐘。接著加入10 g的異丙醇鈦與0.25 g異戊二酮，在 80°C 下反應8小時以形成核心粒子，其含有鈦與鋅的氧化物，且鋅與鈦的重量比例為1:0.6。將上述溶液旋轉塗佈於玻璃上。以 80°C

℃ 烘烤5分鐘後，再加熱至150℃ 烘烤5分鐘，但碎裂而無法成膜。
由比較例3可知，無矽烷耦合劑改質的核心粒子無法成膜。

【0028】 比較例4

取5 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.9 g的乙醇胺，加熱至80℃ 溶解後反應5分鐘。接著加入10 g的異丙醇鈦與0.25 g異戊二酮，在80℃ 下反應8小時以形成核心粒子，其含有鈦與鋅的氧化物，且鋅與鈦的重量比例為1:0.6。之後添加3 g的3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷進行表面改質，使矽烷的 Si-O-CH_3 與核心粒子表面的 -OH 反應形成 Zn/Ti-O-Si 鍵與甲醇，即矽烷接枝至核心粒子表面。核心粒子中鋅與鈦的重量總和與3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷之重量比例為1:4.2。接著將上述溶液以形成塗料，旋轉塗佈於玻璃上。以80℃ 烘烤5分鐘後，再加熱至150℃ 烘烤5分鐘以形成膜材。膜材的厚度為15微米，折射率為1.52，且穿透度為92.2%。由比較例4可知，矽烷耦合劑過多則膜材折射率不足。

【0029】 比較例5

取15 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.9 g的乙醇胺加熱至80℃ 溶解後反應8小時以形成核心粒子，其含有鋅的氧化物。將上述溶液旋轉塗佈於玻璃上。以80℃ 烘烤去除溶劑後，再加熱至150℃ 烘烤5分鐘形成膜材。膜材的厚度小於5微米，折射率為1.6，且穿透度為>97%。由比較例5可知，無矽烷耦合劑改質的氧化鋅核心粒子所形成的膜材折射率與厚度不足。

【0030】 比較例6

取15 g的異丙醇鈦、0.3 g的異戊二酮、20 g的乙醇、與1.9 g的乙醇胺升溫至80℃反應8小時以形成核心粒子，其含有鈦的氧化物。將上述溶液旋轉塗佈於玻璃上。以80℃烘烤去除溶劑後，再加熱至150℃烘烤5分鐘，其為白色粉狀無法成膜。由比較例6可知，無矽烷耦合劑改質的氧化鈦核心粒子無法成膜。

【0031】 比較例7

取7 g的醋酸鋅、20 g的異丙醇、與1.9 g的乙醇胺，加熱至80℃溶解後反應5分鐘。接著加入8 g的異丙醇鈦與0.22 g異戊二酮，在80℃下反應，鋅與鈦的重量比例為1: 0.36。反應過程中即沉澱析出固體。由上述可知，鋅的比例過高即無法形成核心粒子。

【0032】 雖然本揭露已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本揭露，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本揭露之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本揭露之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種複合材料，包括：

一核心粒子；以及

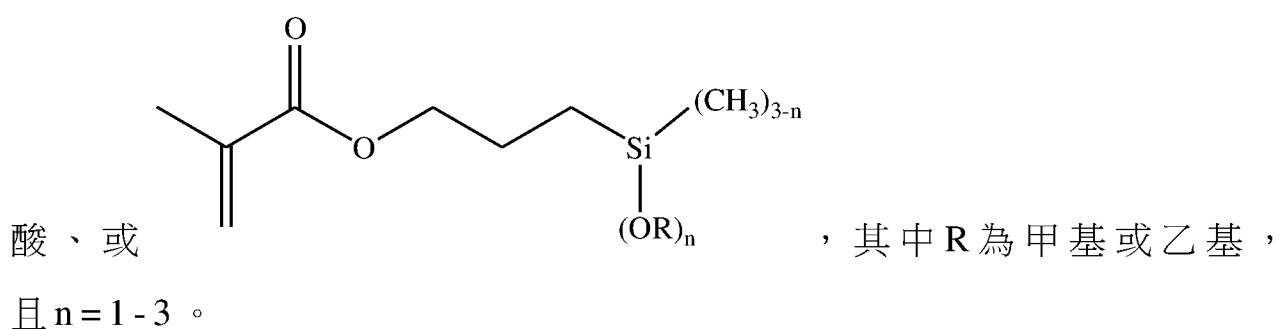
一具有雙鍵或環氧基的矽烷耦合劑，接枝至該核心粒子的表面，

其中該核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。

【請求項2】如請求項1之複合材料，其中該核心粒子中鋅與鈦的重量總和與該具有雙鍵或環氧基的矽烷耦合劑的重量比為1:0.1至1:3。

【請求項3】如請求項1之複合材料，其中該核心粒子的平均粒徑為10 nm至80 nm。

【請求項4】如請求項1之複合材料，其中該具有雙鍵的矽烷耦合劑包括3-三甲氧基矽烷丙烯酸丙酯、3-(三乙氧基矽基)丙基異氰



【請求項5】如請求項1之複合材料，其中該具有環氧基的矽烷耦合劑包括3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己烷基)乙基三甲氧基矽烷、或2-(3,4-環氧環己烷基)乙基三乙氧基矽烷。

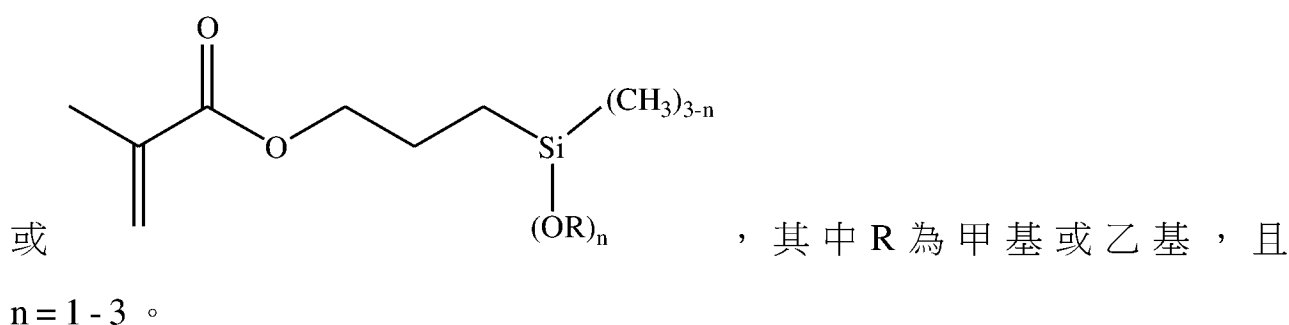
【請求項6】一種膜材，係由一複合材料與一自由基起始劑反應而成，其中該複合材料包括：

一核心粒子；以及

一具有雙鍵的矽烷耦合劑，接枝至該核心粒子的表面；

其中該核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。

【請求項7】如請求項6之膜材，其中該具有雙鍵的矽烷耦合劑包括3-三甲氧基矽烷丙烯酸丙酯、3-(三乙氧基矽基)丙基異氰酸、



【請求項8】如請求項6之膜材，具有厚度介於4微米至12微米之間，折射率介於1.7至2.5之間，且穿透度介於90%至100%之間。

【請求項9】一種膜材，係由一複合材料與一交聯劑反應而成，其中該複合材料包括：

一核心粒子；以及

一具有環氧基的矽烷耦合劑，接枝至該核心粒子的表面；

其中該核心粒子包括鋅與鈦的氧化物，且鋅與鈦的重量比為1:0.4至1:0.9。

【請求項10】如請求項9之膜材，其中該具有環氧基的矽烷耦合劑包括3-縮水甘油醚氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙

基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己烷基)乙基三甲氧基矽烷、或2-(3,4-環氧環己烷基)乙基三乙氧基矽烷。

【請求項11】如請求項9之膜材，其中該複合材料與該交聯劑的重量比為1:0.09至1:0.13之間。

【請求項12】如請求項9之膜材，其中該交聯劑係C₂-C₆之胺化合物、C₂-C₆之醇化合物、或C₂-C₆之酸化合物。

【請求項13】如請求項9之膜材，其中該交聯劑係HO-(CH₂)_n-NH₂，且n為2到4。

【請求項14】如請求項9之膜材，具有厚度介於4微米至12微米之間，折射率介於1.7至2.5之間，且穿透度介於90%至100%之間。

【請求項15】一種發光裝置，包括：

一發光元件；以及

請求項6或9之膜材，覆蓋該發光元件。