

高折射率、长寿命 LED 灌封胶的制备及性能<sup>\*</sup>

叶文波, 汤胜山

(东莞市贝特利新材料有限公司, 广东东莞 523143)

**摘要:**以甲基苯基混合环体、八甲基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷等为原料制得甲基苯基硅油;以苯基三氯基硅烷、二苯基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷和二甲基乙烯基氯硅烷等为原料,制得甲基乙烯基苯基有机硅树脂;以二苯基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、四甲基环四硅氧烷为原料制得苯基交联剂。按甲基乙烯基苯基硅油、甲基苯基乙烯基硅树质量比和  $n\text{Si-H}/n\text{Vi}$  筛选出符合 LED 芯片封装基本要求的灌封胶,其折射率为 1.5441,操作黏度 (25℃) 4 000~5 500 mPa·s,固化后的初始邵尔 D 硬度为 33~37 度,可见光 (550 nm) 透光率大于 85%。耐热老化性能测试研究表明,150℃ 热老化 1 000 h 后,硬度增幅为 5 度,无黄变现象,在 550 nm 的透光率大于 80%。进一步的光通量测试研究表明,点灯测试 1 000 h 后,该灌封胶的光衰 <2%。表明该款灌封胶具有高折射率和较长的应用寿命。

**关键词:**苯基,高折射率,有机硅,耐热老化,光衰

**中图分类号:** TQ333.93 **文献标识码:** A **doi:**10.11941/j.issn.1009-4369.2015.02.004

随着 LED 亮度和功率输出的增加,由于出现变色和降解的问题,尤其是脂环族环氧树脂在暴露于蓝光或紫外光中时倾向于发黄,导致 LED 元件的使用寿命缩短<sup>[1]</sup>,所以传统的以环氧树脂为基体的 LED 灌封胶远不能满足未来 LED 行业发展的需求。

甲基苯基有机硅聚合物与脂环族环氧树脂相比,最突出的优势是具有耐高低温性、耐辐照性及高折射率的特点<sup>[2-3]</sup>。以甲基苯基有机硅聚合物为基础的 LED 封装材料已经成为了国内外研究的热点<sup>[4-6]</sup>。近年来,由于国内 LED 行业的快速发展,促进了国内对甲基苯基有机硅聚合物为基础的 LED 封装材料的研究并取得了一定成果,但是该类产品的稳定性还与国外产品有一定的差距。

本实验以甲基苯基混合环体、八甲基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、四甲基二乙烯基二硅氧烷等为原料制得甲基苯基硅油;以苯基三氯基硅烷、二苯基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷和二甲基乙烯基氯硅烷等为原料,制得甲基乙烯基苯基有机硅树脂;以二苯基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、四甲基环四硅氧烷为原料制得苯基交联剂。以上原料为基础结合铂催化剂、抑制剂调配不同配比的 LED 灌封胶,并对灌封胶的长寿性和稳定性等其它性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

甲基苯基混合环体:自制;苯基三氯基硅烷、二苯基二氯硅烷、二甲基二氯硅烷和二甲基乙烯基氯硅烷:浙江新安化工股份有限公司;二苯基二甲氧基硅烷 [ $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ]、苯基三甲氧基硅烷 [ $\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$ ]:江汉精细化工有限公司;八甲基环四硅氧烷 ( $\text{D}_4$ ):江西星火有机硅厂;四甲基四乙烯基环四硅氧烷 ( $\text{D}_4^{\text{vi}}$ )、四甲基二乙烯基二硅氧烷 (MMH) 和四甲基环四硅氧烷 ( $\text{D}_4^{\text{II}}$ ):上海建橙工贸有限公司;氢氧化钾硅醇盐:自制;有机硅磷酸酯:自制;铂催化剂:Pt 质量分数 1%,贺利氏公司;抑制剂:AR,百灵威公司;三氟甲基磺酸:AR,上海海曲化工有限公司;甲苯:AR,天津福晨化工公司;碳酸氢钠:AR,大茂化工公司。

### 1.2 甲基苯基硅油的合成

将甲基苯基混合环体、 $\text{D}_4$ 、 $\text{D}_4^{\text{vi}}$ 、四甲基二乙烯基二硅氧烷加入反应器中,在 50~55℃、

收稿日期:2014-07-28。

作者简介:叶文波 (1985—),男,工程师。主要从事有机硅聚合物的合成。电话:(0769) 88283318

\* 基金项目:2011 年广东省战略性新兴产业发展专项资金 (LED 产业) 计划项目。

-0.090 ~ -0.095 MPa 下脱水 1 h, 然后升温至 180℃, 加入催化剂氢氧化钾硅醇盐, 180 ~ 185℃ 平衡反应 8 h; 反应完毕, 加入有机硅磷酸酯中和 2 h, 升温脱出低分子物, 过滤即得含乙烯基的线型甲基苯基硅油。

1.3 甲基乙烯基苯基有机硅树脂的合成

在反应器中加入催化剂、二甲苯和水, 冰浴 (<10℃) 搅拌下慢慢滴入不同比例的  $\text{PhSiCl}_3$ 、 $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  和  $\text{ViMe}_2\text{SiCl}$  等单体与二甲苯的混合液, 滴完后 50℃ 反应 2 ~ 3 h; 反应结束后, 静置分层, 分出酸水层, 有机层用水洗至中性; 然后蒸出部分二甲苯, 使得硅树脂含量为 70% ~ 75%, 在 KOH 作用下于 150℃ 缩聚反应 8 h, 水洗过滤脱除低沸点物质得到甲基乙烯基苯基有机硅树脂。

1.4 甲基苯基有机硅交联剂的合成

在反应器中加入三氟甲基磺酸、甲苯和水, MMH, 冰浴 (<10℃) 搅拌下慢慢滴入不同比例的  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{D}_4^{\text{H}}$  等单体与甲苯的混合液, 滴完后 30℃ 反应 2 ~ 3 h; 反应结束后, 静置分层, 分出酸水层, 用碳酸氢钠中和有机层后, 然后水洗至中性; 过滤减压蒸馏得到甲基苯基有机硅交联剂。

1.5 LED 有机硅封装胶的配制

按照线型甲基乙烯基苯基硅油与乙烯基苯基

有机硅树脂的质量比及 Si—H 与 Vi 的量之比, 将线型甲基乙烯基苯基硅油、甲基乙烯基苯基有机硅树脂、甲基苯基有机硅交联剂充分搅拌均匀后, 再添加铂催化剂、抑制剂等助剂, 再搅拌均匀便可配成 LED 封装胶。

1.6 LED 封装胶的性能测试

动力黏度: 采用美国博力飞公司的 HBDV - I + P 型旋转黏度计在  $(25 \pm 0.3)^\circ\text{C}$  维持 40 min 平衡后测试而得; 折射率: 采用上海艾测电子科技有限公司的 A1701149 阿贝折光仪在 25℃ 测试; 硬度: 采用无锡前洲测量仪器厂的 LX - D 和 LX - A 型邵氏橡胶硬度计恒温 25℃ 取 5 个点测试; 透光率: 采用北京普析通用仪器有限责任公司的 U - 1800PC 型紫外 - 可见分光光度计测试; 热老化性能: 采用常州健达干燥设备有限公司的 CT - C - I 型热风循环烘箱, 将灌封胶 150℃ 恒温热老化一定时间, 取出冷却后测其硬度、透光率及观察外观变化; 光通量测试: 采用杭州中为光电公司的 ZWL - 600 快速光电综合测试系统在 25℃ 恒温测试老化前后光通量的变化。

2 结果与讨论

2.1 LED 灌封胶的基础配方

表 1 为灌封胶的配方及黏度和硬度参数。

表 1 灌封胶的配方及黏度和硬度参数								
$n\text{SiH}/n\text{Vi}$	$m$ 甲基乙烯基苯基硅油: $m$ 苯基乙烯基有机硅树脂							
	10/90		20/80		30/70		40/60	
	黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	邵尔硬度/ 度	黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	邵尔硬度/度	黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	邵尔硬度/ 度	黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	邵尔硬度/ 度
0.7/1.0	16 050	32(A)	14 700	25(A)	13 450	17(A)	12 099	15(A)
0.8/1.0	15 240	47(A)	13 500	50(A)	11 000	32(A)	10 786	23(A)
0.9/1.0	12 774	27(D)	11 560	28(D)	8 900	50(A)	8 006	46(A)
1.0/1.0	90 040	47(D)	8 790	38(D)	6 033	26(D)	5 670	56(A)
1.1/1.0	8 300	60(D)	6 054	45(D)	4 805	35(D)	3 700	60(A)
1.2/1.0	60 970	65(D)	5 800	56(D)	3 380	48(D)	3 560	45(A)
1.3/1.0	54 030	48(D)	4 489	44(D)	2 700	55(A)	2 479	31(A)
1.4/1.0	4 300	31(D)	3 389	32(D)	1 700	23(A)	1 058	14(A)
1.5/1.0	32 800	48(A)	2 890	50(A)	1 550	10(A)	890	4(A)

由表 1 可见, 在同样的  $n\text{Si—H}/n\text{Vi}$  下, 随着苯基乙烯基苯基有机硅树脂的质量比减少, 即灌封胶的补强成分减小, 灌封胶的黏度和硬度呈现下降的趋势。在相同的甲基乙烯基苯基硅油和

苯基乙烯基有机硅树脂的质量比情况下, 随着  $n\text{Si—H}/n\text{Vi}$  的增加, 灌封胶的黏度呈现下降趋势, 这是因为苯基有机硅交联剂同时起到稀释成分的作用, 苯基有机硅交联剂量增加, 必然会降

低灌封胶的黏度。另外，随着  $n\text{Si—H}/n\text{Vi}$  的增加，灌封胶的硬度先呈现上升后下降的变化趋势，这是因为，随着  $n\text{Si—H}/n\text{Vi}$  的增加，灌封胶体系的交联密度增加，硬度上升，而后苯基有机硅交联剂量增加，未交联的交联剂起到了增塑的作用，导致灌封胶硬度降低。在 LED 芯片封装过程中，要求胶料混合均匀后的具有适合的操作黏度和胶料固化具有适合的初始硬度，根据表 1 筛选出较优配方。较佳的配方为甲基乙烯基苯基硅油与甲基苯基乙烯基硅树脂质量比 30:70， $n\text{SiH}/n\text{Vi}$  为 1.1:1.0。

通过进一步的测试，灌封胶与市售国外某灌封胶的物理参数对比见表 2。

表 2 灌封胶与市售国外品牌灌封胶的参数对比		
项目	灌封胶	市售产品
黏度(25℃)/mPa·s	4 000 ~ 5 500	4 500
邵尔 D 硬度/度(150℃/3h)	33 ~ 37	35
折射率(25℃)	1.5441	1.5420
透光率(500 nm)/%	>85%	>88%
外观(150℃/3h)	无色透明	无色透明
伸长率/%	56.6	62.0%
拉伸强度/MPa	6.43	6.89

由表 2 可见，自制的高折射率灌封胶的综合性能基本与国外某品牌相当。

2.2 封装胶的热老化性能

LED 芯片封装好后，点灯发光会散发出大量的热量。为此设计了 150℃ 热烘烤试验是模拟 LED 在实际应用中的耐热性能，用来考察该款灌封胶的耐热老化性能。图 1 是 150℃ 热老化时间对封装胶硬度的影响。

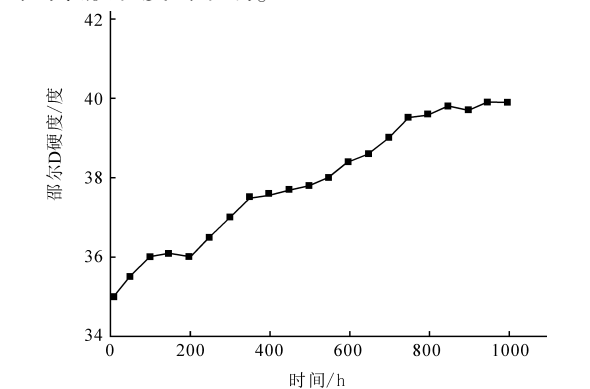


图 1 150℃ 热老化时间对灌封胶硬度的影响

由图 1 可见，热老化后的前 200 h，灌封胶的硬度增幅较大而后出现小幅下降；从 300 h 后开始，硬度依然增加。老化 1 000 h 后该款灌封胶的硬度从初始的 35 度增加到 40 度，说明热老化时间对此灌封胶的硬度影响很小。出现硬度增幅是由于早期空间位阻的缘故，可交联基团没有完全发生反应，导致随着热老化时间的递增，残留的可交联发生缓慢的加成反应，导致胶料发生深层次的交联，以至于硬度出现增幅现象。

表 3 是 150℃ 热老化时间对 LED 灌封胶外观的影响。

表 3 150℃ 热老化时间对 LED 灌封胶外观的影响					
烘烤时间/h	24	48	96	200	250
外观	无色	无色	无色	无色	无色

由表 3 可见，150℃ 烘烤至 280 h 后灌封胶的外观仍然无变化，说明灌封胶具有良好的耐热黄变性。

可见光透过率也是衡量灌封胶实际应用的一个重要指标。因此，考察了灌封胶经 150℃ 热老化前后透光率在 300 ~ 800 nm 波长范围内的变化，结果如图 2 所示。

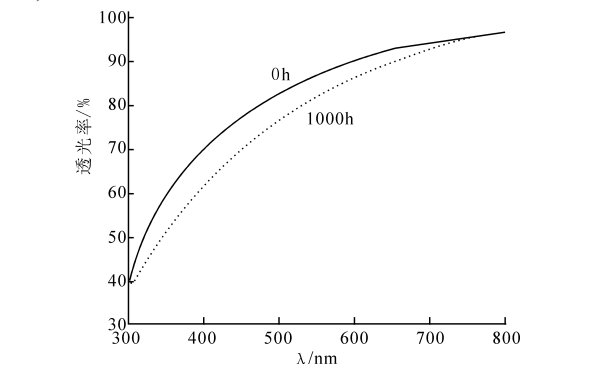


图 2 150℃ 热老化前后在 300 ~ 800 nm 的透光率

由图 2 可见，老化前在 300 ~ 500 nm 波长范围内的透光率小于 85%，在 500 ~ 800 nm 波长范围内透光率大于 85%。老化 1 000 h 后，在 300 ~ 800 nm 波长范围内的透光率则整体略有下降，热老化后基本保持在 80% 以上的透光率。从老化前后，可见光变化情况来，表明灌封胶具有优异的耐热老化性能。

2.3 LED 灌封胶的光学性能

为了能直接测试该款灌封胶的光学性能，将此胶灌封在 0.5W 5730 规格贴片上，在 150 mA/1000 h、

25℃条件下进行点灯测试,平均间隔 20 h 测试光通量,考察该款灌封胶的光衰情况。前 300 h 光通量出现波动,可能是由于测试环境和测试人为等因素造成的误差,也可能是因为胶点灯受热发生深层次的固化,导致光通量波动。300 h 后光通量波动幅度比较小,可能是胶后期受热没有进一步的效联反应,胶体内部结构趋于稳定,对光通量的影响作用变小。

图3 为点灯时间对灌封胶光通量的影响。

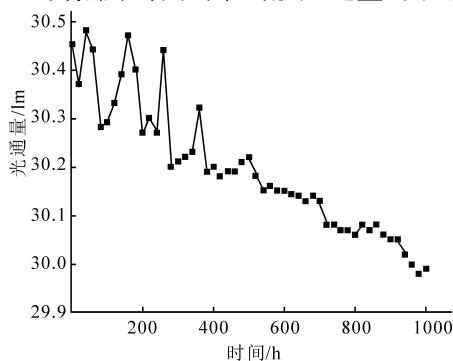


图3 点灯时间对灌封胶光通量的影响

由图3可见,灌封胶在点灯测试时,光通量呈降低的趋势,但 1 000 h 后,光通量减小的幅度不超过 2.0%,说明灌封胶的光衰非常小。

### 3 结论

按甲基乙烯基苯基硅油、甲基苯基乙烯基硅树的质量比和  $n\text{Si-H}/n\text{Vi}$ ,筛选出了以甲基乙烯

基苯基硅油、甲基苯基乙烯基硅树脂和苯基交联剂等聚合物为基础的 LED 灌封胶,其折射率 1.5441,操作黏度(25℃)4 000 ~ 5 500 mPa·s,固化后初始邵尔 D 硬度 33 ~ 37 度,可见光(550 nm)透光率为大于 85%。150℃热老化 1 000 h 后,硬度增加 5 度,无黄变现象,在 550 nm 的透光率大于 80%。通过进一步的光通量测试研究表明,点灯测试 1 000 h 后,灌封胶的光衰低于 2%,此灌封胶具有高折射率和较长的应用寿命。

### 参考文献

- [1] 浜本佳英,柏木努. 用于封装光学半导体元件的树脂组合物:CN,101880461B[P]. 2013-09-18.
- [2] 幸松民,王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,1999:379-380.
- [3] 冯圣玉,张洁,李美江,等. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004:61;157-159.
- [4] JOHN S R, COHOES N Y. Process the production of octaphenylcyclotetrasiloxane: US,5739370[P]. 1998-04-14.
- [5] MAASS G, LUCKING H J, BRANDLE K, et al. Preparation of polydiorganosiloxanes having terminal triorganosilyl groups: US,4439592[P]. 1984-03-27.
- [6] 来国桥,幸松民,王一璐,等. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,2009:538.

## Preparation and Properties of High Refractive Index LED Encapsulation Rubber with Long Life

YE Wen-bo, TANG Sheng-shan

(Dongguan Betterly New Materials Co., Ltd., Dongguan 523143, Guangdong)

**Abstract:** Phenyl methyl silicone fluid was prepared with methylphenyl cyclics mixture, octamethyl cyclotetrasiloxane, tetramethyl tetravinyl cyclotetrasiloxane, tetramethyl divinyl disiloxane. Then methyl vinyl phenyl silicone resin was prepared with phenyl trichlorosilane, diphenyl dichlorosilane, dimethyl dichloride silane and dimethyl vinyl chlorosilane. At last, the phenyl crosslinkers were prepared with diphenyl dimethoxy silane, phenyl trimethoxy silane, and tetramethyl cyclotetrasiloxane. By varying the mass ratios of vinyl methyl phenyl silicone oil and methyl vinyl phenyl silicone resin and Si-H/Vi molar ratio, the optimal composition meeting LED chip packaging was selected. The material has a viscosity of 4000-5500 mPa·s (25℃), a refractive index of 1.5441, an initial degree of hardness shore D 33-37° after curing, the visible light transmittance (550nm) over 85%. Research of the heat aging testing shows that after thermal aging for 1000 hours

at 150 °C, the hardness increased Shore D for 5 degree, without yellowing, and the transmittance in 550nm is over 80%. The luminous flux test shows that after UV aging for 1000 hours, the luminance decreases less than 2%, which means the encapsulation gum shows excellent properties of high refractive index and with long life.

**Keywords:** phenyl, high refractive index, silicone, thermal aging, luminance decrease

## 研发动态

### 瓦克展出化妆品用有机硅弹性体凝胶

瓦克化学在 4 月 14 ~ 16 日于西班牙巴塞罗那举行的 2015 年欧洲化妆品原料展 (in - cosmetics) 上展示两种新的有机硅弹性体凝胶——BELSIL® EG1 和 BELSIL® REG102。

这两种产品能赋予护肤及彩妆制剂特别的质地,使皮肤如丝绒般柔滑,并使配方产品很好地分布在皮肤上。同常见的有机硅弹性体凝胶相比,BELSIL® EG1 和 BELSIL® REG102 的质感性能都得到了优化。此外,这两种新产品还拥有出色的剪切稀化效应:它们在静止状态下具有抗下垂性,在剪切力的作用下却能获得流动性和高度的铺展能力,使制剂能够更好地分布在皮肤上。两种凝胶均含有二甲基环五硅氧烷(D<sub>5</sub>)作为液态成分,是化妆品工业常用挥发性硅油,D<sub>5</sub>在使用后会挥发,只有弹性体会附着在皮肤之上,配方开发商因此在使用后还能自由调节涂抹在皮肤上时所需要的黏稠度。BELSIL® EG1 以一种传统的加成交联型有机硅弹性体为基础,而 BELSIL® REG102 则基于一种通过硅树脂段三维交联而成的特种有机硅。BELSIL® REG102 的硅树脂弹性体拥有能使皮肤获得舒适触感的软性有机硅环,同时具硅树脂良好的成膜性能,该性能组合使 BELSIL® REG102 得以成为一种应用于众多护肤和彩妆产品的多功能活性成分。该凝胶能够形成一层憎水性薄膜,薄膜能很好地附着在皮肤上,却没有粘糊糊的不适感。

BELSIL® EG1 中的固体凝胶组分是一种不具备有机硅树脂结构特征的有机硅弹性体。EL-SIL® EG1 是瓦克专门面向对耐水性和耐迁移性要求不高的化妆品研发而成的产品,无论是在改善护理霜,还是睫毛膏、洁肤产品或走珠香体液的流变性能和皮肤触感时,BELSIL® EG1 都是最为理想的助剂。BELSIL® REG102 因为具有良好

的成膜性和附着力,可用来改善化妆品的耐水性和耐迁移性,使制剂的效用更为持久,使唇膏不会掉色,化妆品不会染脏衣服,防晒霜的防护作用不会因为沾水而受到影响,使保湿剂和晚霜能够赋予皮肤极为舒适的丝滑感,护肤功效和舒适的质感均持续更久。

(王芸菲)

### 瓦克与 INPRO 公司携手开发新型有机硅胶粘剂

瓦克 2015 年 2 月 5 日宣布,与 INPRO 汽车产业先进生产系统创新有限公司携手,成功开发出一种新的用于安装发动机机油盘的有机硅胶粘剂 ELASTOSIL® RT779。

ELASTOSIL® RT779 是供粘结铝质及聚酰胺机油盘使用的 ELASTOSIL® 76540 有机硅胶粘剂的后续研发产品,与上一代产品相比,其加工性能、储存期限,以及对高温机油和机械负荷的抗耐性更加优异。这种自粘型缩合交联式双组分硅橡胶具有优异的流变性能,在具有稳定性的同时,还能在剪切力的作用下降低黏度,获得流动性,可简便地使用双组分混合及计量设备进行施工。此外,ELASTOSIL® RT779 硫化迅速,即使产品存储时间较长,有效使用时间仍可保持在 5 ~ 10 min 内。硫化剂组分的储存期限也得到明显改善。这种胶粘剂不需要界面剂也能长期极其稳固地附着于铝质和聚酰胺基材,安装仅 20 min 后便能够获得可继续加工发动机和机油盘的粘合强度,从而大大缩短生产工艺周期。产品完全硫化后,粘合强度则高于 0.25 MPa。由于粘接界面有几千 mm<sup>2</sup> 之大,用 ELASTOSIL® RT779 粘结的发动机机油盘即使多年后,仍能承载 100 kg 以上的质量。这一特性使 ELASTOSIL® RT779 不仅能够满足而且超出任何在固定此类部件时所必须遵循的生产标准。在使用瓦克的新产品后,机油盘的安装和密封可一步完成,从而明显缩短装配时间,并大大减少曲轴箱在传统装配工艺中所需要的螺栓和钻孔数量。

(王芸菲)

# 高折射率、长寿命 LED 灌封胶的制备及性能

作者: [叶文波](#), [汤胜山](#), [YE Wen-bo](#), [TANG Sheng-shan](#)  
作者单位: [东莞市贝特利新材料有限公司, 广东东莞, 523143](#)  
刊名: [有机硅材料](#)   
英文刊名: [Silicone Material](#)  
年, 卷(期): 2015(2)

引用本文格式: [叶文波](#). [汤胜山](#). [YE Wen-bo](#). [TANG Sheng-shan](#) [高折射率、长寿命 LED 灌封胶的制备及性能](#) [期刊论文] - [有机硅材料](#) 2015(2)