

LED 封装用甲基苯基有机硅材料的性能研究*

牟秋红^{1,2}, 刘月涛¹, 彭丹^{1,2}, 李金辉^{1,2}, 王林^{1,2}, 张敏¹

(1. 山东省科学院新材料研究所, 济南 250014; 2. 山东省粘接材料重点实验室, 济南 250014)

摘要: 合成了一系列黏度和苯基含量不同、含乙烯基或氢基的线型和体型甲基苯基有机硅基础聚合物, 并将其组合使用, 获得 3 种折射率 1.54、透光率 (450 nm, 4 mm) 大于 88% 的 LED 封装胶。对封装胶的操作性能、透光性、150℃ 热老化性、紫外光老化性能进行了测试。结果表明: 3 种封装胶的操作性能良好; 且经 150℃ 老化 500 h、1 000 h 或 350 nm 波长紫外光老化 100 h、300 h 后, 其透光率在 400~800 nm 波长范围内变化不大, 具有优异的耐紫外光、耐热老化性能, 各项性能与国外同类产品接近。

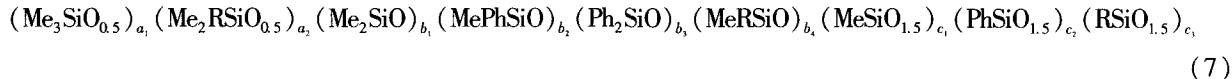
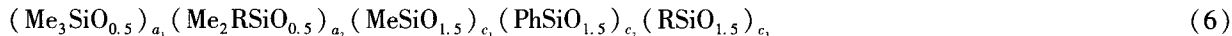
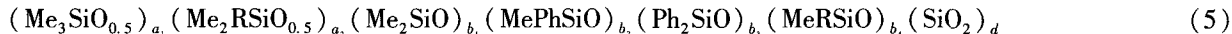
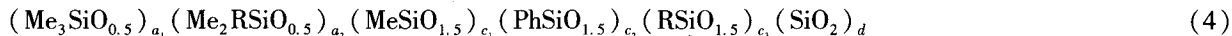
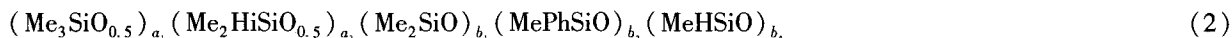
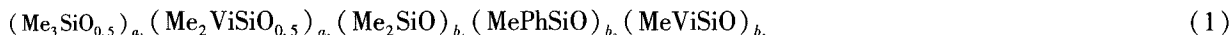
关键词: 甲基, 苯基, 硅橡胶, 硅树脂, LED, 封装

中图分类号: TQ324.2+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2013) 01-0010-05

甲基苯基有机硅聚合物具有优异的耐高低温性、耐辐照性及高折射率, 在航空、航天、船舶、汽车、电子电器、轻工、纺织、石油、化工、建筑、能源、医疗保健等领域广泛应用^[1-2], 也是 LED 封装用硅胶的基础聚合物。含甲基苯基硅氧链节的有机硅产品与含二苯基硅氧链节的有机硅产品相比, 在透明度、高苯基含量产品制备、黏度控制、耐辐照性等方面更具优势; 但受原料的限制, 发展相对落后^[3-4]。近年来, 随着国内苯基单体、中间体生产技术的进一步完善, 该类产品的研究取得了一定进展, 但与

国外产品相比还有一定差距; 因此, 对甲基苯基有机硅聚合物的研发具有积极意义。

本研究小组从甲基苯基烷氧基硅烷的水解反应出发, 制备了甲基苯基环体, 并用其合成了一系列黏度和甲基苯基硅氧链节含量不同、含乙烯基或氢基的线型和体型甲基苯基有机硅基础聚合物。其中含乙烯基的线型甲基苯基有机硅聚合物的结构见式 1, 含氢基的线型甲基苯基有机硅聚合物的结构见式 2, 含乙烯基或氢基的体型甲基苯基有机硅聚合物 MQ、MTQ、MDQ、MT、MDT 的结构分别见式 3~式 7 (式中, R = Vi 或 H)。



本实验将不同种类与配比的含乙烯基和含氢基的线型和体型甲基苯基有机硅基础聚合物、铂催化剂、抑制剂进行调配, 制备了高折射率 LED 用硅橡胶和硅树脂封装材料, 并对材料的性能进行了研究。

甲基苯基二甲氧基硅烷: 仙桃格瑞化学工业有限公司; 苯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅

1 实验

1.1 主要原料

收稿日期: 2012-08-02。

作者简介: 牟秋红 (1978—), 女, 博士, 主要从事有机硅高分子材料研发工作。E-mail: kinglmq@163.com。

* 基金项目: 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目 (BS2012CL031)。

烷、二甲基二甲氧基硅烷: 曲阜万达化工有限公司; 正硅酸乙酯: 荆州市江汉精细化工有限公司; 八甲基环四硅氧烷 (D_4): 美国道康宁公司; 四甲基四乙基环四硅氧烷 (D_4^{Vi})、六甲基二硅氧烷: 上海建橙工贸有限公司; 四甲基四氢环四硅氧烷 (D_4^H): 浙江润禾有机硅材料有限公司; 四甲基二乙基二硅氧烷、四甲基二氢基二硅氧烷: 磐石市大田化工助剂研究所; 甲苯、无水氯化钙、乙酸、乙醇、三氟甲磺酸、强酸性阳离子交换树脂: 工业品, 使用前均经过处理, 市售; 抑制剂: AR, 百灵威公司; 甲基苯基环硅氧烷: 自制^[5]; Pt 催化剂: 自制^[6]; 四甲基氢氧化铵硅醇盐: 自制^[1]。

1.2 有机硅基础聚合物的合成

1.2.1 线型甲基苯基有机硅聚合物的合成

将甲基苯基环硅氧烷、 D_4 、 D_4^{Vi} 、四甲基二乙基二硅氧烷加入反应器中, 在 40°C 、 $1.3 \sim 1.6 \text{ kPa}$ 下脱水, 然后加入催化剂四甲基氢氧化铵硅醇盐, $90 \sim 110^\circ\text{C}$ 平衡反应 5 h; 反应完毕, 升温破坏催化剂, 脱出低分子物, 即得含乙烯基的线型甲基苯基有机硅聚合物。

将 D_4^H 、四甲基二氢基二硅氧烷、甲基苯基环体和 D_4 在阳离子交换树脂催化下于 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 反应 5 h, 过滤除去催化剂, 即得含氢基的线型甲基苯基有机硅聚合物。

1.2.2 体型甲基苯基有机硅聚合物的合成

体型甲基苯基有机硅聚合物的结构虽然不同, 但合成方法相近, 基本上都是采用共水解缩聚法^[1]。在反应器中加入催化剂、甲苯和水, 室温搅拌下慢慢加入不同比例的 $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{Me}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{Ph}_2(\text{OMe})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 等单体与甲苯的混合液, 滴完后回流反应 4 ~ 5 h; 反应结束后, 静置分层, 分出酸水层, 有机层用水洗至中性; 然后蒸出部分溶剂, 在碱性催化剂作用下于 $118 \sim 120^\circ\text{C}$ 缩聚反应 5 ~ 6 h, 得到一系列含乙烯基或氢基的 MDT、MTQ、MDQ、MT、MQ 结构的体型甲基苯基有机硅聚合物。

1.3 LED 封装胶的配制

将不同种类与配比的线型和体型甲基苯基有机硅聚合物组合使用, 再添加铂催化剂、抑制剂, 便可配成 LED 封装胶。典型配方如表 1 所示。

表 1 LED 封装胶的配方

组分名称	各组分质量分数/%		
	1#配方	2#配方	3#配方
线型甲基苯基有机硅聚合物	75	50	30
MDT	0	25	10
MTQ	0	0	10
MDQ	0	25	20
MT	0	0	30
MQ	25	0	0
Pt 催化剂	0.25	0.3	0.3
抑制剂	0.25	0.2	0.2

1.4 LED 封装胶的性能测试

黏度: 采用美国 BROOKFIELD 公司的 DV-II + P 型旋转黏度计测试; 折射率: 采用上海艾测电子科技有限公司的 A1701149 阿贝折光仪测试; 硬度: 采用乐清市海宝仪器有限公司 LX-D、LX-A 型邵氏硬度计测试; 透光率: 采用日本岛津公司的 UV1750 分光光度计测试; 热老化性能: 将封装胶置于重庆四达实验仪器有限公司的 CTP404FA 高低温试验箱中, 150°C 热老化一定时间, 取出冷却后测其硬度、透光率; 紫外光老化性能: 采用北京恒泰丰科试验设备有限公司的 HT/Z-UV 紫外老化试验箱进行。

2 结果与讨论

2.1 封装胶的操作性能

在 LED 芯片封装过程中, 要求胶料混合均匀后的黏度至少应在 3 h 之内基本不变化, 以保证胶料具有足够的操作时间。封装胶的黏度随放置时间的变化如图 1 所示。

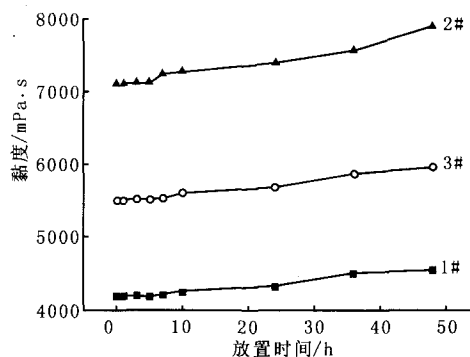


图 1 封装胶的时间—黏度曲线

从图 1 可以看出, 胶料黏度在 24 h 内基本没有变化; 24 h 之后胶料黏度有所增加, 但仍

有良好的流动性能。由此可见,封装材料具有足够的操作时间。

由于胶料灌封前需要进行真空脱泡处理,这个过程可能会导致胶料温度上升至 30 ~ 40℃;且 LED 封装后需在 60 ~ 80℃ 让胶料与支架芯片

等浸润一定时间,以便增加界面粘接力。因此,需要考察一定温度下胶料黏度随放置时间的变化。将胶料分别放入 40、60、80℃ 的烘箱中,每隔一定时间取出,进行带温黏度测试,结果见表 2。

表 2 一定温度下胶料黏度随放置时间的变化

放置时间/h	40℃ 黏度/Pa·s			60℃ 黏度/Pa·s			80℃ 黏度/Pa·s		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
初期	3.50	6.40	4.90	2.40	5.30	4.70	2.10	4.80	3.30
1	3.50	6.40	4.85	2.55	5.48	4.75	2.18	4.85	3.39
3	3.51	6.38	4.85	2.54	5.66	4.79	2.59	4.98	4.87
5	3.48	6.35	4.88	2.69	5.65	4.89	3.89	5.68	6.23
7	3.45	6.40	4.90	2.71	5.78	4.97	4.96	7.20	7.88
10	3.50	6.42	4.97	2.77	5.95	5.11	5.26	8.90	9.20
24	3.60	6.49	5.07	3.71	6.56	5.99	固化	固化	固化
36	3.62	6.60	5.16	固化	固化	6.28	-	-	-
48	3.78	6.99	5.37	-	-	固化	-	-	-

从表 2 可以看出,随着温度升高,封装胶的黏度保持不变的时间越来越短;但在 40℃ 下、10 h 内以及 60 ~ 80℃ 之间、1 h 内,封装胶的黏度基本不变,完全满足工艺对胶料操作性能的要求。

2.2 封装胶的性能

按照表 1 配方配制封装胶,在 150℃ × 1 h 条件下固化后测试性能,并与国外同类产品进行对比,结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,自制封装胶的各项性能与国外同类产品接近,经部分用户试用反映良好。

表 3 自制封装胶与国外同类产品的性能比较

项目	OE6551	1 [#]	OE6636	2 [#]	OE6650	3 [#]
A 胶黏度/B 胶黏度/mPa·s	4 600/5 200	4 500/50 000	13 000/5 100	12 000/5 000	13 000/4 800	13 000/4 500
A、B 胶混合后黏度/mPa·s	4 400	4 200	7 500	7 100	6 000	5 500
折射率(25℃)	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
透光率(450 nm,4 mm)/%	90	90	90	90	88	88
硬度/度	53A	50A	33D	35D	55D	50D

2.3 封装胶的热老化性能

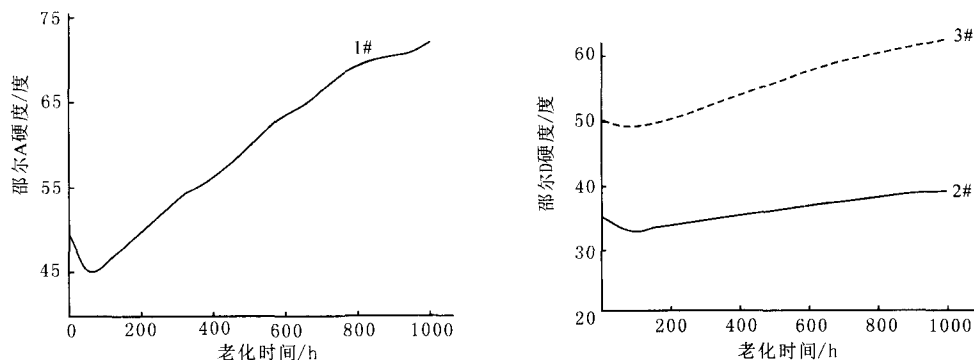
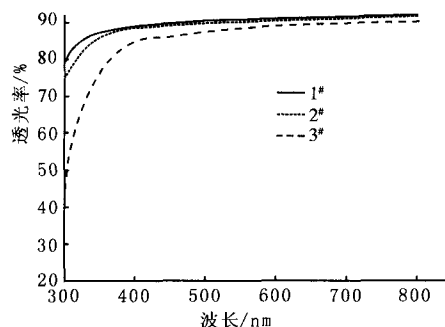


图 2 150℃ 热老化时间对封装胶硬度的影响

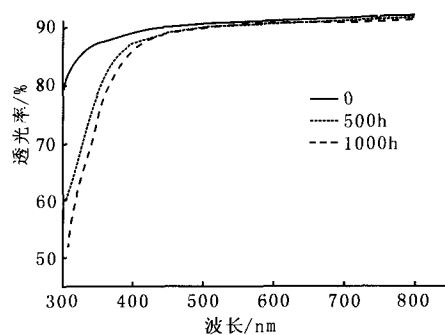
150℃热老化试验是模拟LED在实际应用中的耐热性能。图2是150℃热老化时间对封装胶硬度的影响曲线。

从图2可以看出,热老化前100 h,封装胶的硬度出现小幅下降;从200 h开始,硬度开始增加。老化1 000 h后1[#]配方胶的硬度从开始时的50度增加到70度。分析认为:1[#]配方中线型柔性分子链的比例大,随着老化时间的延长,交联密度明显增加,因此硬度增加明显;而2[#]、3[#]配方以体型结构聚合物为主,热老化对交联密度的影响较小,因此硬度变化不大。

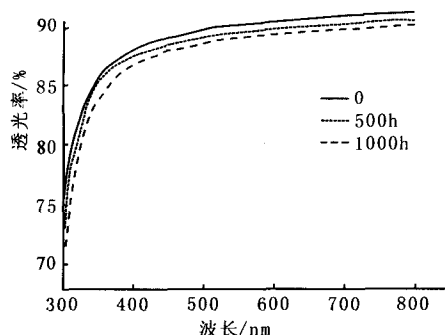
目前使用的LED光源波长基本都在400 nm以上(如常用的白光光源波长 465 ± 10 nm);因此,考察了封装胶经150℃热老化前后的透光率在300~800 nm波长范围内的变化,结果见图3。



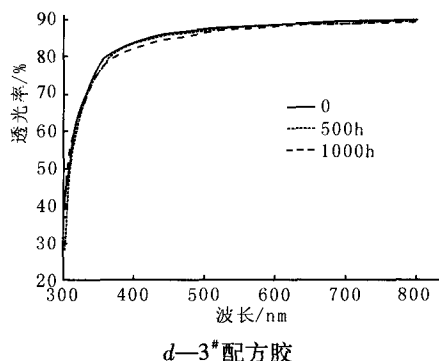
a—老化前



b—1[#]配方胶



c—2[#]配方胶

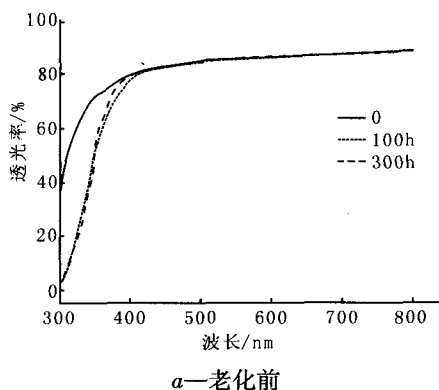


d—3[#]配方胶

图3 150℃热老化对封装胶透光率的影响

由图3a可以看出,热老化前,3种配方胶在300~400 nm波长范围内的透光率差别明显,但在400~800 nm波长范围内的透光率接近,3[#]配方胶的透光率略低。从图3b~3d可以看出,在150℃老化500 h、1000 h后,1[#]配方胶在300~400 nm波长范围内的透光率明显下降,400~800 nm范围的透光率与老化前接近;2[#]配方胶在300~800 nm波长范围内的透光率则整体略有下降,但经1 000 h热老化后基本保持在85%以上;3[#]配方胶的透光率变化不大。以上结果充分说明,3种配方胶都具有优异的耐热老化性能。

紫外光老化试验是模拟LED在实际应用中的耐紫外光老化性能。图4是3[#]配方胶经350 nm波长紫外光老化100 h、300 h后的透光率变化。



a—老化前

图4 350 nm紫外光老化对3[#]封装胶透光率的影响(厚度4mm)

从图4可以看出,3[#]配方胶经350 nm紫外光老化100 h、300 h后的透光率在300~400 nm波长范围显著下降;波长大于400 nm后与老化前相比变化不明显。说明该封装胶同时具有优异的耐热和耐紫外光老化性能。

3 结论

以线型和体型的甲基苯基有机硅聚合物为基础原料配制的胶料具有较高的折射率 (25℃ 下 1.54) 和透光率 (450 nm、4 mm 下大于 88%), 且操作性能良好, 可用作 LED 封装材料; 且经 150℃ 老化 500 h、1 000 h 或 350 nm 波长紫外光老化 100 h、300 h 后, 其透光率在 400 ~ 800 nm 波长范围内变化不大, 具有优异的耐热和耐紫外光老化性能。

参考文献

- [1] 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.
- [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, 2008: 379.
- [3] 章基凯, 刘佩华. 世界有机硅技术发展趋势及下游产品研究方向探索[J]. 精细与化学专用品, 2008, 16 (8): 11-19.
- [4] 来国桥. 高性能含甲基苯基硅氧链节有机硅材料的研究及应用[J]. 精细与化学专用品, 2008, 16 (11): 22-27.
- [5] 牟秋红, 李金辉, 律微波. 一种环硅氧烷的制备方法: CN, 101781328B[P]. 2012-7-11.
- [6] 黄文润. 加成型液体硅橡胶用铂配合物催化剂有机硅材料[J]. 有机硅材料, 2005, 19 (6): 37-45.

Study on Properties of Methylphenyl Silicone Materials for LED Packaging

MU Qiu-hong^{1,2}, LIU Yue-tao¹, PENG Dan^{1,2}, LI Jin-hui^{1,2}, WANG Lin^{1,2}, ZHANG Min¹

(1. New Material Research Institute of Shandong Academy of Science, Jinan 250014, Shandong;

2. Key Laboratory for Adhesion & Sealing Materials of Shandong Province, Jinan 250014, Shandong)

Abstract: A series of linear and body methylphenyl silicone base polymer with different viscosities and phenyl contents, vinyl or hydrogen group were synthesized. After being used in combination, 3 kinds of LED packaging silicone gum with a refractive index of 1.54 and transmittance (450 nm, 4 mm) >88% were obtained. Results showed that 3 packaging gums showed good performance and transmittance. After 150℃ thermal aging for 500 h, 1 000 h or 350 nm UV aging for 100 h, 300 h, the transmittance had little change within the range of 400 ~ 800 nm wavelength. The packaging gums showed excellent UV aging and thermal aging properties, and their performance was close to the similar foreign products.

Keywords: methyl, phenyl, silicone rubber, silicone resin, LED, packaging

研发动态

氰酸酯/环氧树脂/苯基三硅羟基倍半硅氧烷复合材料

南京信息职业技术学院的赵春宝等人将苯基三硅羟基倍半硅氧烷 (T 7) 引入氰酸酯树脂 (CE) 和环氧树脂 (EP) 复合体系, 制备了一系列 CE/EP/T 7 复合材料。研究表明, T 7 能均匀分散于复合材料中, 并参与复合体系的固化反应; T 7 的加入有助于提高复合材料的储能模量和玻璃化转变温度 (T_g), 当 T 7 质量分数为 10% 时, 复合材料的 T_g 提高约 6℃; 含 T 7 的复合材料仍保持了优异的热稳定性, 且在高温阶段

的热分解残余质量随着 T 7 含量的增加而增大, 有利于提高氰酸酯基复合材料的阻燃性能。

硅橡胶复合绝缘子的耐低温性能

大连电瓷集团股份有限公司的任贵清等人研究了硅橡胶及其输电线路用硅橡胶复合绝缘子在低温下的机械强度及电气性能。结果表明: 硅橡胶在 -60℃ 下经过 96 h 后, 其机械扯断强度、扯断伸长率、撕裂强度、体积电阻率、电气强度、耐漏电起痕及电蚀损性能和憎水性均未发生明显变化; 硅橡胶复合绝缘子在施加 50% 额定机械负荷、-60℃ 下经过 96 h 后, 其机械破坏强度没有发生明显变化, 能够满足我国西北高海拔地区对复合绝缘子低温性能的要求。