

# 高折射率 LED 封装胶的制备及性能研究

高传花, 江 昊, 韩志远, 周光大, 林天翼

(杭州福斯特光伏材料股份有限公司, 杭州 311300)

摘要: 以苯基乙烯基硅树脂、苯基含氢硅树脂、苯基乙烯基硅油等为原料, 制备了一种高性能高折射率 LED 封装硅橡胶, 并与同类产品对比测试了各项性能。结果表明该硅橡胶性能良好、性价比较高。

关键词: LED, 折射率, 封装, 硅橡胶, 黏弹性, 耐疏性

中图分类号: TQ333.93 文献标识码: A doi: 10.11941/j.issn.1009-4369.2016.03.006

发光二极管 (LED) 作为一种新型高效固体光源, 具有长寿、节能、环保等显著优点<sup>[1]</sup>, 是 21 世纪取代钨丝、荧光灯等传统光源最具发展前景的高技术领域之一<sup>[2-3]</sup>。封装对 LED 元件起着机械支撑保护和环境保护的作用, 实现电讯号向光讯号的转变功能。因此封装材料是 LED 芯片各种性能得以顺利实现的重要保证<sup>[4-5]</sup>。

近年来, 随着 LED 功率和亮度要求的不断提高, 对封装材料提出了更高的要求, 除了常规要求具有高折射率、高透光率、耐紫外线、耐热老化外, 还要求低应力、低离子含量及低热膨胀系数等特点<sup>[6]</sup>。目前, 功率型 LED 封装材料市场则主要依赖于进口, 其与国内的封装材料相比, 具有更好的耐冷热冲击性和色温集中性, 如国际三大硅胶企业道康宁、迈图、信越的产品以高折射率有机硅封装材料为主, 在国内的高端封装市场上具有绝对优势<sup>[7]</sup>。随着 LED 封装环节利润的进一步降低, 国产胶水的市场份额处于逐步上升阶段, 尤其是随着技术的进步逐渐具有性价比优势。近年来, 有国内公司推出了高性价比的高折光 LED 封装硅胶, 可以代替日美价格较高的同类产品。本实验以苯基乙烯基硅树脂、苯基含氢硅树脂、苯基乙烯基硅油等为原料, 制备了一种高性能高折射率 LED 封装硅橡胶, 并与同类产品对比测试了各项性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原料及设备

苯基乙烯基硅树脂: 折射率 1.54, 自制;  
苯基含氢硅树脂: 折射率 1.54, 自制; 苯基乙

烯基硅油: 折射率 1.53, 黏度 5 000 mPa·s, 自制; 催化剂 (铂-苯基乙烯基硅油配合物): 折射率 1.53, 铂质量分数  $3\ 000 \times 10^{-6}$ , 上海贺利氏工业技术材料有限公司; 乙炔环己醇: 百灵威公司; 高折射率增粘剂: V05, 江西绿泰科技有限公司;

动态热机械分析仪 (DMA)、热机械分析仪 (TMA)、旋转流变仪: TA 公司; 拉力机: 深圳三思纵横科技有限公司; 冷热冲击试验机: 广州五所环境仪器有限公司; 阿贝折光仪: 上海光学仪器一厂; 硬度计: 温州一鼎仪器制造有限公司; 水汽透过率测定仪: 济南兰光机电技术有限公司。

### 1.2 封装胶样品的制备

将计量好的苯基乙烯基硅树脂和铂催化剂加入真空脱泡杯中混合均匀得 A 组分; 将计量的苯基乙烯基硅树脂、苯基乙烯基硅油、苯基含氢硅树脂、乙炔环己醇和增粘剂加入到真空脱泡杯中混合均匀得 B 组分。由 A、B 组分按质量比 1:5 真空混合均匀得到 F-S207 高折射率封装胶。再于模具中成型, 分别制成 1、2 和 6 mm 厚的胶片, 100℃硫化 1 h 后再于 150℃硫化 3 h。同时, 向封装胶中加入一定量荧光粉, 并封装若干枚 2 835 芯片。将市售国外某公司同类产品 X, 根据推荐比例混合后采用相同方法制样和封装芯片。

收稿日期: 2015-11-16。

作者简介: 高传花 (1982—), 女, 高级工程师, 主要从事有机硅高分子材料的制备与应用研究。

E-mail: ch.gao@firstpvm.com。

### 1.3 测试与表征

拉伸强度、拉断伸长率: 按 ASTM D638 塑料拉伸性能的方法测试, 试样哑铃形, 拉伸速率 100 mm/min, 测 5 个样品取平均值为结果; 邵尔 D 硬度: 采用硬度计测定; 折射率: 采用阿贝折光仪测定。模量、玻璃化转变温度: 采用 DMA 测定, 选择伸模式, 升温速率 5℃/min, 频率 1 Hz, 应变 5%; 热膨胀系数: 采用 TMA 测定, 升温速率 5℃/min。应力松弛: 按 ASTM D638 标准, 25℃、拉伸速率 50 mm/min、伸长率 5% 条件下测试。水蒸气透过率: 采用水蒸气透过率仪测定, 样品厚度 2 mm, 40℃, 相对湿度 90%; 耐硫性能: 于 450 mL 广口瓶中放入 1.2 g 硫粉, 分别测定 80℃ × 8 h 和 80℃ × 16 h 后 2835 型 LED 灯珠的光通量与光效保持率; 冷热冲击: 采用冷热冲击试验箱, 先在 -40℃ 保持 30 min, 再程序升温至 105℃ 保持 30 min, 作为一个循环, 分别处理 200 和 500 个循环, 观察是否有开裂和死灯现象。

## 2 结果与讨论

表 1 是 F-S207 与产品 X 的部分性能测试结果。

表 1 LED 封装硅橡胶的性能

| 测试项目  | 产品 X  | F-S207 |
|---|-------|--------|
| 混合后黏度/mPa·s   | 5 700 | 4 200  |
| 折射率   | 1.54  | 1.54   |
| 邵尔 D 硬度/度   | 45    | 45     |
| 热膨胀系数/ $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$                      | 265   | 260.5  |
| 玻璃化转变温度/℃   | 35.6  | 36.3   |
| 拉伸强度/MPa  | 2.3   | 2.3    |
| 拉断伸长率/%   | 42.2  | 36.3   |
| 水汽透过率/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ | 3.3   | 3.6    |

由表 1 可知, 2 种产品性能相近。

### 2.1 黏度温度系数

苯基硅树脂因含大量苯基, 位阻较甲基硅树脂大很多, 升温时苯基妨碍了螺旋结构形成, 链解缠速度大于恢复速度, 导致黏度随温度剧烈变化, 且苯基含量增大, 黏度温度系数变大。同等折射率的封装胶, 黏度温度系数越小, 黏度随温度变化越小。当混合了荧光粉的封装胶封装芯片后, 由于荧光粉密度较大 (约为  $4.8 \text{ g/cm}^3$ ),

苯基硅树脂密度较小 (约为  $1.2 \text{ g/cm}^3$ ), 在点胶后静置时, 荧光粉有沉降。特别是封装后升温硫化过程中, 硅橡胶黏度随温度升高而减小, 使荧光粉沉降速度加快。而黏度温度系数小的产品, 升温时黏度变化小, 荧光粉沉降慢, 分布更均匀, 使灯珠有更好的性能。

图 1 是 F-S207 与产品 X 的黏度-温度曲线, 鉴于 80℃ 以上封装胶将发生交联, 试验温度选择 25~90℃; 图 2 是 F-S207 与产品 X 在 25℃ 时的黏度-时间曲线, 其反映的是封装胶的室温可操作时间。

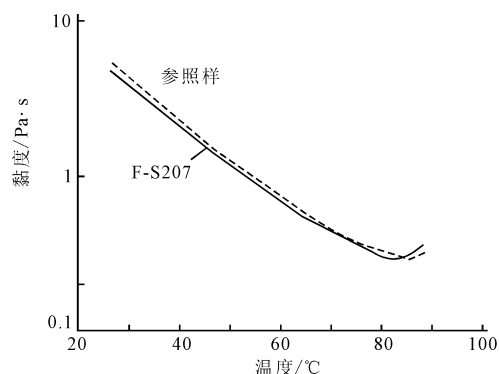


图 1 LED 封装胶的黏度-温度曲线

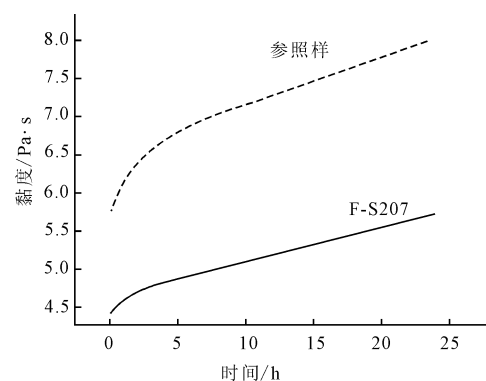


图 2 LED 封装胶 25℃ 时的黏度-时间曲线

由图 1、图 2 可知, 根据阿伦尼乌斯方程进行曲线拟合, 可算得 F-S207 的黏度温度系数为 5 912 K, 产品 X 为 6 049 K, 表明 F-S207 黏度对温度的稳定性稍好, 其中的荧光粉沉降速度更慢, 产品色温集中性好; 此外, F-S207 的常温可操作时间较长, 配荧光粉和点胶过程中流动性更佳, 而 80℃ 以上可快速硫化, 满足点胶需求。

### 2.2 玻璃化转变温度与模量

因高折射率体系中苯基的影响, 硅橡胶的玻璃化转变温度约在 30℃, 其高低可反映树脂结

构。若有较多二苯基,则旋转位阻大,玻璃化转变温度高;而无定型成分较多时,交联度不大,玻璃化转变温度低。图3是F-S207与产品X的玻璃化转变温度( $\tan \delta$ 峰值表示)曲线。

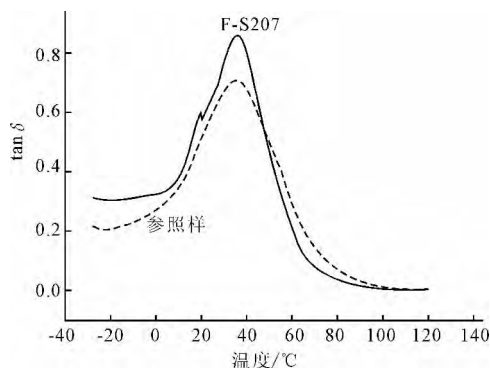


图3 LED封装胶的玻璃化转变温度

由图3可知,F-S207的玻璃化转变温度为36.3°C,产品X的为35.6°C,差别不大。封装胶的玻璃化转变温度可反映封装好的灯珠的耐冷热冲击性能:玻璃化转变温度过高,则低温时易开裂;而太低,则因高温时弹性大,冷热循环时易产生内应力,应力太大易造成金线断裂,引起死灯等。因高折射率封装胶的玻璃化转变温度在0°C以上,当温度降至玻璃化转变温度以下时,硅橡胶模量会急剧变化,产生很大的内应力,经历冷热冲击时会开裂,影响灯珠光通量和寿命,因此要求低温范围内模量不能剧烈变化。图4是2种LED封装胶的模量。

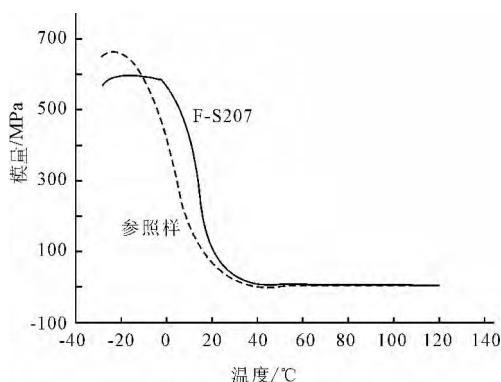


图4 LED封装胶的模量

由图4可知,F-S207的低温范围模量变化不大,只增加了1个数量级,与产品X的模量变化相似,可靠性好。

### 2.3 挥发分与透光率

挥发分表征了硫化后封装硅橡胶的热稳定性,图5是2种封装胶的空气氛围的热失重曲线。

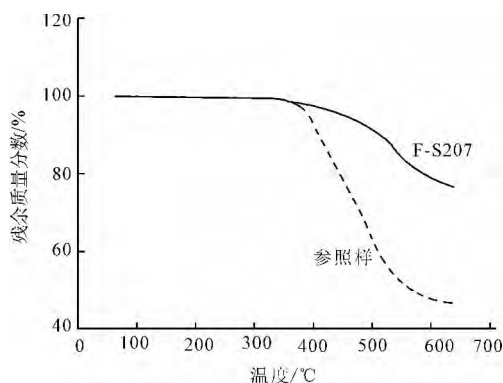


图5 LED封装胶的热失重曲线

由图5可知,低于380°C时,2种硅橡胶的热稳定性都较好;温度超过380°C后,F-S207的热稳定性更佳。

LED灯珠工作中会产生热量,若封装胶耐热性不好,则会降低透明度甚至黄变,最终降低光效。图6是2种硅橡胶的透光率与150°C×48h后透光率测定结果。

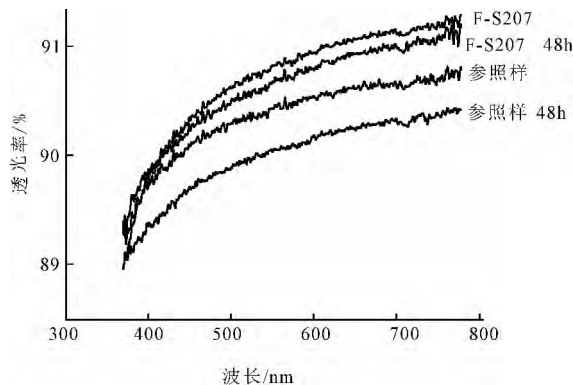


图6 LED封装胶的透光率

由图6可知,F-S207在150°C×48h处理前后的透光率均较高,较产品X更好,且450nm处透光率高于90%,能很好保障光效。

### 2.4 应力松弛与热膨胀系数

应力松弛是在固定应变下应力随时间延长不断减小的过程,表征了硅橡胶的尺寸稳定性,反映交联后无定型区域中分子链段运动情况和化学键断裂等。有机硅大分子因其黏弹特性,应力松弛明显,因此其研究非常重要。将试样拉伸5%后保持应变固定,记录过程中的应力,结果见图7。

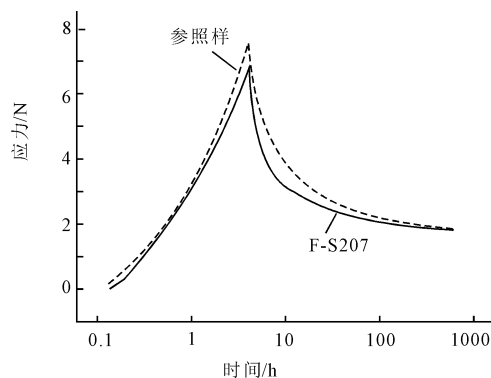


图 7 LED 封装胶的应力松弛

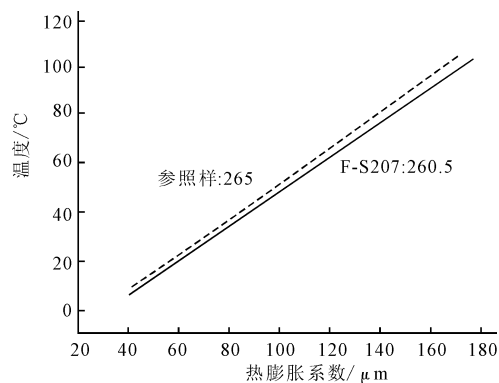


图 8 LED 封装胶的热膨胀系数

由图 7 可知, F-S207 的应力松弛与产品 X 接近, 性能良好。

因 LED 使用过程中会经历周期性通、断电和周期性环境温度变化, 使芯片焊点和封装材料经历温度循环变化过程, 而粘合在一起的封装材料、芯片和基板间会因热膨胀不同而产生膨胀失配, 在高折射率封装材料内部产生周期性应力应变过程, 导致封装硅橡胶与焊点中裂纹的萌生和扩展, 最终使封装失效, 破坏芯片。图 8 是 2 种硅橡胶的热膨胀系数。

由图 8 可知, 2 者的热膨胀系数均较小, 表明其均有良好的承受温度变化的能力。

## 2.5 耐硫性与耐冷热冲击性

如果环境中存在硫或其它卤素, LED 支架所镀的银极易与其反应, 使灯珠功能区发黑, 光通量下降, 色温漂移; 且功能区银层变为硫化银后, 金球与功能区接触力下降, 易造成死灯现象, 故耐硫性是 LED 灯珠的重要指标。分别采用 2 种硅橡胶封装相同的 2835 芯片后测试光通量和光效的保持率;  $-40^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$  后程序升温至  $105^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$  为 1 个耐冷热冲击循环。表 2 是 2 种硅橡胶封装的 2835 灯珠耐硫性和冷热冲击性测试结果。

表 2 LED 封装硅橡胶的耐硫性和耐冷热冲击性

| 项目  | 产品 X       |           | F-S207     |           |
|---|------------|-----------|------------|-----------|
|   | 平均光通量保持率/% | 平均光效保持率/% | 平均光通量保持率/% | 平均光效保持率/% |
| 耐硫 $80^{\circ}\text{C} \times 8 \text{ h}$  | 46.91      | 46.62     | 50.45      | 50.84     |
| 耐硫 $80^{\circ}\text{C} \times 16 \text{ h}$ | 43.85      | 44.18     | 49.14      | 49.38     |
| 冷热冲击 200 循环                                 | 通过         |           | 通过         |           |
| 冷热冲击 500 循环                                 | 通过         |           | 通过         |           |

由表 2 可知, F-S207 封装的 LED 灯珠, 耐硫性较好, 8 h 后光通量与光效比产品 X 的高 3%, 16 h 后高约 6%; 而 200、500 个冷热冲击循环后, 2 种封装胶的 LED 灯珠均未无开裂和死灯现象。

## 3 结论

比苯基乙烯基硅树脂, 苯基含氢硅树脂、苯基乙烯基硅油为原料制得 LED 封装胶 F-S207, 并与同类产品 X 的性能对比, 表明 2 种封装胶性能相近, 且 F-S207 性价比更高。

## 参考文献

- [1] 杨雄发, 伍川, 董红, 等. LED 封装用液体交联剂的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(2): 131-137.
- [2] GOTO T, TABEI E, YAMAMOTO A. Curable silicone resin composition: US 7294682 [P]. 2007-11-13.
- [3] NAKAZAWA K, TSUKUBA I P. Encapsulating composition for LED: WO 107458A2 [P]. 2004-12-09.
- [4] MIYOSHI K. LED devices and silicone resin composition there for: US 0212008A1 [P]. 2005-09-29.
- [5] MIYOSHI K. Silicone resin composition for LED de-

vices: EP 1424363A1 [P]. 2004-02-06.

[6] 高南, 刘伟区, 闫振龙, 等. 功率型 LED 封装用高分子材料的研究进展 [J]. 广州化学 2012, 37(2): 39-45.

[7] 刘光华, 陈健军, 陈何国, 等. LED 用高折射率有机硅封装材料的应用与研究进展 [J]. 中国胶粘剂 2013, 22(6): 50-55.

## Preparation and Properties of High Performance and High Refractive Index Silicone Encapsulant for LED

GAO Chuan-hua, JIANG Hao, HAN Zhi-yuan, ZHANG Li-an, ZHOU Guang-da, LIN Tian-yi  
(Hangzhou First PV Material Co., Ltd., Hangzhou 311300, Zhejiang)

**Abstract:** A high-performance silicone encapsulant with high refractive index for LED was prepared. Then the encapsulant was compared various performance with the similar products. Results showed that the encapsulant had excellent performance, with good price advantage.

**Keywords:** LED, refractive index, encapsulant silicone rubber, viscoelasticity, sulfur tolerance

### 2016 年第十八届中国有机硅学术交流征文通知

中国有机硅学术交流会是由中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会主办, 国家有机硅工程技术研究中心和中蓝晨光化工研究设计院有限公司共同承办的我国规模最大的有机硅行业学术和信息交流盛会, 第十八届中国有机硅学术交流会定于 2016 年三季度召开。为此, 有机硅专业委员会秘书处特向国内外从事有机硅及相关行业科研、生产和应用的单位及个人征集论文, 敬请赐稿。

#### 一 征集论文内容:

1. 有机硅单体、中间体及聚合物的合成技术;
2. 有机硅新产品、新工艺、新技术、新设备的开发;
3. 有机硅产品的应用;
4. 新的分析、测试方法研究及其应用;
5. 有机硅生产过程自动控制技术;
6. 有机硅生产中安全、环保及清洁生产技术;
7. 有机硅副产物综合利用技术;
8. 有关上述内容的基础理论研究、综述及专论等;
9. 国内外有机硅研究发展的新动向、新理论及新技术;
10. 国外有机硅考察和国际学术交流会的信息和情况介绍。

#### 二 稿件要求:

1. 应征论文应未在全国公开刊物或全国性学术会议上发表过, 对确有创意的 1~3 项内容, 作者在原文基础上, 作适量补充后亦可应征;

2. 应征论文请注明单位名称、邮编、通讯地址和作者姓名、联系电话;
3. 文字简明扼要, 重点突出, 技术性强, 字数不超过 4000 字;
4. 秘书处将入选论文编印成论文集, 从论文集中筛选出的优秀论文在大会上交流。

#### 三 截稿日期: 2016 年 6 月 15 日

#### 四 稿件请寄:

中蓝晨光化工研究设计院有限公司 硅协秘书处收

地址: 成都市人民南路四段 30 号 邮编: 610041 电话: (028) 85559413 联系人: 罗彬, 张昕

传真: (028) 85565020 E-mail: cn\_silicone@163.com

五 会议日期和地点: 暂定 2016 年三季度召开, 具体日期和地点另行通知。

六 其他事项: 凡需在论文集上刊登广告和/或在会议期间做宣传推广的企业, 请提前与秘书处联系。

中国氟硅有机材料工业协会  
有机硅专业委员会秘书处