

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.02.003

LED 有机硅封装材料的研究进展

高 健, 廖进彬, 蔡淑容

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 有机硅封装材料具有较好的绝缘性能、耐候性能、耐紫外线性能及较高的透光率和折射率等, 其固化时应力较小, 不易发生黄变, 可有效延长LED的使用寿命, 是较为理想的LED封装材料。综述了有机硅改性环氧树脂类封装材料和有机硅类封装材料的研究进展, 并展望了其未来的研究方向。

关键词: LED; 封装材料; 环氧树脂; 有机硅

中图分类号: TQ433.4+38

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)02-0010-05

Research Progress on Silicone Encapsulation Materials for LED

Gao Jian, Liao Jinbin, Cai Shurong

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract : Silicone materials possess attributes of superior insulation, weather and UV resistance, showing high transmittance, high refractive index and yellow resistance, which make it suitable for encapsulation of LED. The research progress of silicone modified epoxy resin encapsulating materials and silicone packaging materials is reviewed, and the future research direction of silicone materials is prospected.

Key words: LED; encapsulation materials; epoxy resin; silicon

0 引言

目前, 世界照明用电约占总能耗的20%, 以低能耗、环保的新光源取代低效率、高能耗的传统光源, 具有重要的现实意义。LED (light emitting diode) 被称为第四代照明光源或绿色光源^[1], 具有节能、环保、寿命长等特点。近年来, 国内外对LED进行了大量的研制和推广, 美国自2000年起实施了“国家半导体照明计划”, 欧盟也在2000年推行了类似的“彩虹计划”, 我国在国家863计划支持下, 自2003年也开展了半导体照明计划。

LED由芯片、导线、支架、导电胶、封装材料等

组成, 其中, 封装材料是影响LED性能和使用寿命的关键因素之一。封装材料是通过注射、模压等方式灌入器件内, 在常温或加热下固化成高透明度、高折射率、高耐候性和耐紫外线的高分子绝缘材料。

功率型LED器件使用的封装材料要求折射率高于1.5, 透光率不低于98% (波长为400~800 nm, 样品厚度为1 mm)。目前, 封装材料主要有环氧树脂、有机硅、聚碳酸酯、玻璃、聚甲基丙烯酸酯等高透明度材料^[2]。但由于玻璃、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯等硬度较大且加工不方便, 故基本上用于外层透镜材料; 环氧树脂和有机硅材料常用于封装材料。环氧树脂具有优良的黏结性、电气绝缘性和可操作性

收稿日期: 2012-10-30

作者简介: 高 健 (1986-), 男, 河北邢台人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为有机硅阻尼材料及LED封装材料,

E-mail: gao005@126.com

等,是目前最常用的封装材料。但随着功率型LED的迅速发展,超高亮度的LED技术日新月异,环氧树脂暴露出耐热性不足、耐紫外线能力差、长期使用会发生黄变等缺点,无法满足功率型LED的封装要求。而与环氧树脂相比,有机硅材料具有良好的透明性、绝缘性、耐热和耐紫外线能力等,且固化时应力较小,还不易发生黄变,可以有效延长LED的使用寿命,是较为理想的LED封装材料^[3-4]。因此,越来越多的封装企业已用有机硅取代环氧树脂作为LED的封装材料。

1 有机硅封装材料的特点

1) 耐候性好和耐紫外线老化

有机硅封装材料以重复的Si—O键为主链,硅原子上连接有机基团,从而赋予材料兼具有机和无机材料的特性^[5]; Si—O键键能较高,使其在高温或强辐射下不易分解,且Si—O键键角较大,分子链柔软,保证了其在低温下的弹性,故其可在较大的温度范围内工作。同时,有机硅材料不会因为LED工作时间长、散热过多而发生变黄、分层、黏结性下降、机械性能降低等不良现象。

2) 透光率高

有机硅材料比环氧树脂具有更好的透明度。目前已制备出在紫外区透光率大于95%的硅树脂^[6]。增大封装材料的透光率,可以提高LED的发光强度和效率。

3) 高折射率

可以通过在侧基引入高折射率的基团,如含硫、苯、酚和环氧基的高折射率基团,提高封装材料的折射率,从而减少芯片与外层透镜的折射率之差,减少光在镜面处的全反射现象,提高光通量。折射率从1.5增加到1.6,LED的取光效率可提高20%^[7]。环氧树脂的折射率在1.5左右,而有机硅引入高折射率基团后,其折射率可达1.57^[8]。

2 有机硅改性环氧树脂类封装材料

有机硅材料具有优异的耐热性、耐候性、耐高低温等特点,采用有机硅改性环氧树脂作为封装材料,可有效提高环氧树脂的耐热性和韧性,降低其收缩率和热膨胀性能。目前,按反应机理,有机硅改性环氧树脂可分为物理共混和共聚2种方法^[9]。

有机硅与环氧树脂的溶度参数相差较大,单纯的物理共混,多呈相分离结构,改性效果不好,因此,研究者尝试通过添加过渡相或偶联剂的方法来

提高两者的相容性。

S. S. Hou等人^[10]使用含硅氢基的聚硅氧烷与烯丙基缩水甘油醚进行硅氢加成反应,制备出环氧基的聚硅氧烷,再与双酚A型环氧树脂共混。结果表明:二者相容性较好,没有分相;通过扫描电镜观察到,随着苯基聚硅氧烷含量的增加,其在环氧树脂中的分散更趋均匀。

共聚方法主要是利用有机硅上的活性端基或侧基,如羟基、氨基、烷氧基等,与环氧树脂上的环氧基、羟基进行反应,生成接枝物或共聚物。

A. H. Deborah等人^[11]用4-乙烯基环氧己烷分别与三(二甲基硅烷)苯基硅氧烷、二(二甲基硅烷)二苯基硅氧烷、二(二甲基硅烷)四苯基环四硅氧烷聚合反应,制备出折射率为1.49~1.54的透明LED封装材料。研究表明:相对单纯环氧树脂而言,此封装材料内应力更小,耐冷热冲击性能更好,且其热膨胀系数与芯片接近。

黎学明等人^[12]采用紫外固化技术,制备出环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化膜材料,该材料不使用含胺的固化剂,固化交联速度较快,克服了目前LED环氧树脂材料柔性差、有机硅改性环氧树脂需高温固化的缺点,可用于LED的封装。

S. Yoshinori等人^[13]研究了一种液体环氧树脂的制备方法,通过带有活性端基或侧基的聚二甲基硅氧烷与环氧树脂反应,以改善环氧树脂耐热性较差、内应力较大、抗冲击性差等缺点。

Tsung-Han Ho等人^[14]通过含氢的聚硅氧烷与环氧树脂共聚,制备出有机硅改性的环氧树脂,并将其与环氧树脂共混,用作封装材料。研究表明:改性后的环氧树脂可以在维持玻璃化温度不变的前提下,降低材料的内应力、弯曲模量和热膨胀系数,且具有优异的热循环耐冲击性能。

李玉亭等人^[15]采用数种有机硅氧烷合成有机硅树脂,以有机硅树脂对环氧树脂进行改性,制得有机硅改性环氧树脂,并对改性树脂的结构和涂层的力学性能进行了分析。结果表明:有机硅改性环氧树脂综合了有机硅树脂和环氧树脂的优异性能,以其制得的涂层致密,具有良好的附着力、较高的硬度和优良的柔韧性。

3 有机硅类封装材料

虽然可通过有机硅来改善环氧树脂的耐热性和内应力,但由于环氧树脂本身含有环氧基团,其在高温下仍易被氧化,长期使用仍会变黄,故仍然不

能满足功率型LED的封装要求。因此,研究者陆续研制出高折射率、高透明度的有机硅封装材料。J. A. Carey等人^[16]使用有机硅封装绿光到近紫外光范围内的LED,经过长时间的热老化试验发现,该封装材料不会黄变,透光率损失较少,且具有良好的耐高温和耐紫外线等优点。

有机硅封装材料按其固化机理可分为缩合型和加成型2种,但由于缩合型封装材料固化时会产生小分子物质,且线收缩率较大,故加成型有机硅封装材料成为LED的主要封装材料。

徐晓秋等人^[17]通过阴离子开环聚合,制备了透明的聚甲基苯基乙烯基硅氧烷,并研究了聚合条件对产物性能和结构的影响。然后,以此聚合物为基础聚合物,以高折射率含氢硅油为交联剂,在Karstedt催化剂的作用下,发生硅氢加成反应,获得折射率高于1.5、透光率大于90%的有机硅凝胶封装材料。

陈俊光^[18]通过阴离子环硅氧烷的开环聚合,制备出透明的双苯基甲基乙烯基硅油;然后,以氯硅烷的水解缩聚,制备出含苯基的含氢硅油;其后,添加T型结构树脂和增黏剂,混合均匀,添加铂催化剂,制备出适于LED封装的凝胶型有机硅材料。该封装材料折射率可达1.528,将单组分折射率1.5以上进行折光耐温测试,结果表明,其耐高温性能及不变色性能均良好。

孙大伟等人^[19]以甲基苯基环硅氧烷为原料,以二乙烯基四甲基二硅氧烷为封端剂,在四丁基氢氧化铵催化下,合成了不同分子量的端乙烯基甲基单苯基硅油,并研究了封端剂对分子量的影响、分子量对折射率的影响和硅油对固化物硬度的影响。

由于凝胶型有机硅封装材料没有添加补强填料,其硬度和强度较小,有时无法满足LED的封装要求。

周魏华等人^[20]通过有机硅单体开环聚合,制备出端乙烯基硅油;以有机酸为催化剂,合成了MQ树脂;以低含氢硅油为交联剂,在催化剂作用下,制备出低折射率双组分加成液体硅橡胶。其性能与道康宁同类产品相当,具有优异的耐老化性能,经1000 h光老化试验,其光衰仅为5%,适用于LED的封装。

许永现^[21]以开环聚合,制备出低折射率的乙烯基聚硅氧烷和含氢的聚硅氧烷,配以自制的MQ树脂,加成硫化,生成硅橡胶封装材料。经常温亮点试验、高温亮点试验、回流焊试验、冷热冲击试验和渗透试验测定,该材料与信越、道康宁、迈图的同类产品性能相近,完全适用于LED的封装。

为了获得高折射率、耐辐射的有机硅封装材料,

一般在乙烯基硅油和含氢硅油中引入一定量的二苯基链节或甲基苯基链节。

徐晓秋^[22]以阴离子开环聚合制备出单苯基基础聚合物,以阳离子开环制备出含氢硅油,以烷氧基硅烷水解合成MQ树脂,并研究了单苯基基础聚合物、MQ树脂、单苯基含氢硅油的合成工艺,制备出折射率约为1.51、透明的LED封装材料。

丁小卫等人^[23]研究了一种LED封装用苯基氢基硅树脂的制备方法,通过烷氧基硅烷水解制成预聚体,再与含氢烷氧基硅烷缩聚,制备出含苯基的氢基硅树脂。该工艺不会产生不易回收的副产物,且黏度和苯基含量可调,其折射率最高可达1.531。

吴连斌等人^[24]通过氯硅烷的水解和缩聚反应,制备出甲基苯基乙烯基硅树脂,该材料澄清透明,具有较高的耐辐射、耐温和耐候性,其折射率最高可达1.52,可用作LED封装材料中的高分子基础胶。

K. Miyoshi等人^[25]通过氯硅烷共水解缩聚,制备出乙烯基硅树脂;然后通过与含苯基的氢硅油在铂催化剂下发生交联反应,制备出封装材料。该材料的折射率可达1.51,经过500 h的紫外光照射后,透光率仅下降4%。

目前,道康宁、信越、瓦克、东芝等公司已成功研制出大功率LED专用的有机硅封装胶,如道康宁的OE-6450, OE-6636, JCR6175, SR-7010等^[26-27]。高折射指数的硅胶材料已成为国外大型有机硅公司的研究和销售重点。

近年来,国内同样对高折射率有机硅封装材料研究较多^[28-30]。2006年,杭州师范大学在863计划支持下,着手研究高折射率的有机硅封装材料,通过不同官能团的烷氧基硅烷共水解缩聚,制备出含甲基苯基乙烯基的硅树脂,其折光率最高可达1.52^[31]。但是,到目前为止,上述成果仅限于实验室研究阶段,还未见相关产品工业化生产的报道。国内企业如润禾、贝特利等公司也研制出高折射率的封装材料,但国内市场仍被几家国外大公司所垄断,国内公司的市场占有率较低。

4 研究展望

我国已禁止进口和销售100 W及以上的普通照明白炽灯,到2016年,禁止进口和销售15 W及以上的普通照明白炽灯,这将促进LED在我国的发展,也对LED封装材料提出了更高的要求。LED封装材料未来的发展方向主要为:

1) 高折射率的有机硅封装材料制备技术仍无法

与国外相媲美,急需突破技术瓶颈;

2) 高折射率有机硅聚合物的主要制备工艺为水解制备工艺,面对日益严重的环境问题,水解制备工艺需进一步向环保、降低污染方面发展;

3) 开发其他适用于工业化生产、污染较小的制备工艺,如开环聚合法等。

参考文献:

- [1] 王小明,郭伟玲,高 国,等. LED: 新一代照明光源[J]. 现代显示, 2005(7): 15-19, 41.
Wang Xiaoming, Guo Weiling, Gao Guo, et al. Gate of Dawn-LED Will Illuminate the Future[J]. Advanced Display, 2005(7): 15-19, 41.
- [2] 李元庆. LED封装用透明环氧纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 北京: 中国科学院理化技术研究所, 2007.
Li Yuanqing. Preparation and Optical Properties of Transparent Epoxy Nanocomposites as Encapsulating Materials for LED Chips[D]. Beijing: Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, 2007.
- [3] 杨雄发,伍 川,董 红,等. LED封装用有机硅材料的研究进展[J]. 有机硅材料, 2009, 23(1): 47-50.
Yang Xiongfa, Wu Chuan, Dong Hong, et al. Advance in Silicone Materials for LED Encapsulation[J]. Silicone Material, 2009, 23(1): 47-50.
- [4] 吴启保,青双桂,熊 陶,等. 大功率LED器件封装材料的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(2): 15-17.
Wu Qibao, Qing Shuanggui, Xiong Tao, et al. Current Situation of High-Power LED Encapsulation[J]. Technology and Develop of Chemical Industry, 2009, 38(2): 15-17.
- [5] 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: 2.
Feng Shengyu, Zhang Jie, Li Meijiang, et al. Silicone Polymer and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 2.
- [6] 王 芳,青双桂,罗仲宽,等. 大功率LED封装材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(2): 56-59.
Wang Fang, Qing Shuanggui, Luo Zhongkuan, et al. Research Progress of High-Power LED Encapsulant[J]. Materials Review, 2010, 24(2): 56-59.
- [7] 张保坦,李 茹,陈修宁,等. LED封装材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(增刊 1): 23-27.
Zhang Baotan, Li Ru, Chen Xiuning, et al. Advanced Progress of LED Encapsulation Materials[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(S1): 23-27.
- [8] 黄文迎. 电子封装材料性能的提升[J]. 精细与专用化学品, 2008, 16(22): 15-18.
Huang Wenying. Performance Improvement of Electronic Packaging Materials[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2008, 16(22): 15-18.
- [9] 吴明军,李美江. 有机硅改性环氧树脂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(1): 32-35.
Wu Mingjun, Li Meijiang. Research Progress of Epoxy Resins Modified with Organic Silicon Materials[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(1): 32-35.
- [10] Hou S S, Chung Y P, Chan C K, et al. Function and Performance of Silicone Copolymer, Part IV: Curing Behavior and Characterization of Epoxy-Siloxane Copolymers Blended with Diglycidyl Ether of Bisphenol-A[J]. Polymer, 2000, 41(9): 3263-3272.
- [11] Deborah A H, Slawomir R. Phenyl-Containing Silicone Epoxy Formulations Useful as Encapsulants for LED Applications: US, US0299165A1[P]. 2007-12-27.
- [12] 黎学明,潘 倩,林燕丹,等. 环氧/聚有机硅倍半氧烷杂化材料的制备及性能[J]. 重庆大学学报, 2011, 34(5): 112-117, 122.
Li Xueming, Pan Qian, Lin Yandan, et al. Synthesis and Characterization of Epoxy/Polysiloxane Hybrid Materials [J]. Journal of Chongqing University, 2011, 34(5): 112-117, 122.
- [13] Yoshinori S, Masaaki H, Shunjiro I. Liquid Epoxy Resin Composition: US, US5561174[P]. 1996-10-01.
- [14] Tsung-Han Ho, Wang Chunshan. Modification of Epoxy with Siloxane Containing Phenol Aralkyl Epoxy Resin for Electronic Encapsulation Application[J]. European Polymer Journal, 2001, 37: 267-274.
- [15] 李玉亭,张尼尼,蔡弘华,等. 有机硅改性环氧树脂的合成及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(1): 58-61.
Li Yuting, Zhang Nini, Cai Honghua, et al. Synthesis and Properties of Silicone Modified Epoxy Resin[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2009, 27(1): 58-61.
- [16] Carey J A, David C W, Jason L P. High Stability Optical Encapsulation and Packing for Light-Emitting Diode in the Green, Blue, Near UV Range: US, US0010371A1[P]. 2001-08-02.
- [17] 徐晓秋,杨雄发,伍 川,等. 凝胶型LED封装材料基础聚合物的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 129-132.
Xu Xiaoqiu, Yang Xiongfa, Wu Chuan, et al. Preparation and Performance of Fundamental Polymer in Gel-Type LED Encapsulant[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(2): 129-132.
- [18] 陈俊光. 大功率LED的有机硅凝胶封装料及其制备方法: 中国, CN200910194047.5[P]. 2009-11-20.
Chen Junguang. High Power LED Silicone Gel Packaging Material and Its Preparation Method: China, CN200910194047.5[P]. 2009-11-20.
- [19] 孙大伟,陈 功. 乙烯基封端甲基苯基硅油的制备及其性能表征[J]. 粘接, 2011(5): 58-60.

- Sun Dawei, Chen Gong. Preparation and Performance Characterization of Vinyl Terminated Methylphenyl Silicone Oil[J]. Adhesion, 2011(5): 58-60.
- [20] 周魏华, 陈义旺, 徐镇田. 大功率LED封装用加成型硅橡胶研制[J]. 中国科技成果, 2010(21): 80.
- Zhou Weihua, Chen Yiwang, Xu Zhentian[J]. High Power LED Package Using Silicone Rubber Preparation[J]. China Science and Technology Achievements, 2010(21): 80.
- [21] 许永现. LED用加成型双组分液体硅橡胶的制备与性能测试[J]. 有机硅材料, 2011, 25(1): 28-32.
- Xu Yongxian. Preparation and Reliability Testing of Two-Component Addition Cure LSR for LED[J]. Silicone Material, 2011, 25(1): 28-32.
- [22] 徐晓秋. 透明、高折射率加成型硅橡胶的制备及改性MQ树脂的补强研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2010.
- Xu Xiaoqi. The Research of Transparent, High Refractive Index Addition Silicone Rubber and the Reinforcing Effect of Modified MQ Resin[D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2010.
- [23] 丁小卫, 许家琳, 廖义军, 等. 一种LED封装用苯基氢基硅树脂的制备方法: 中国, CN201010235812.6[P]. 2010-07-23.
- Ding Xiaowei, Xu Jialin, Liao Yijun, et al. A Preparation Method of LED Package Using Phenyl Hydrogen Silicone Resin: China, CN 201010235812.6[P]. 2010-07-23.
- [24] 吴连斌, 杨雄发, 伍川, 等. 一种LED封装用甲基苯基乙烯基硅树脂的制备方法: 中国, CN200810120378.X[P]. 2008-08-28.
- Wu Lianbin, Yang Xiongfa, Wu Chuan, et al. A Preparation Method of LED Package Using Phenyl Silicone Resin: China, CN200810120378.X[P]. 2008-08-28.
- [25] Miyoshi K, Usui-Gun, Gunma-Ken. Silicone Resin Composition for Led Devices: European Patent Specification, 1424363B1[P]. 2007-02-14.
- [26] [佚 名]. LED芯片光学灌封胶[J]. 集成电路应用, 2008(11): 49.
- [Anon]. LED Chip Optical Potting Adhesive[J]. Application of Integrated Circuit, 2008(11): 49.
- [27] [佚 名]. 道康宁公司推出新型LED有机硅封胶[J]. 有机氟硅资讯, 2009(8): 4.
- [Anon]. Dow Corning Corporation Launched a New LED Silicone Sealant[J]. Silicone and Fluorine Information, 2009(8): 4.
- [28] 彭银波, 金小风, 许娟, 等. LED封装用的有机硅树脂及其制备方法: 中国, CN200910034325.0[P]. 2009-08-24.
- Peng Yinbo, Jin Xiaofeng, Xu Juan, et al. The LED Package with Silicone Resin and Its Preparation Method: China, CN 200910034325.0[P]. 2009-08-24.
- [29] 刘白玲, 张保坦, 陈华林, 等. LED封装用硅胶的制备及应用: 中国, CN 200810045474.2[P]. 2008-07-04.
- Liu Bailing, Zhang Baotan, Chen Hualin, et al. The Preparation and Application of Silica Gel in the LED Package: China, CN 200810045474.2[P]. 2008-07-04.
- [30] 李清华, 张建华. LED室温硫化有机硅灌封胶: 中国, CN200810201580.5[P]. 2008-10-23.
- Li Qinghua, Zhang Jianhua. LED RTV Silicone Sealant: China, CN200810201580.5[P]. 2008-10-23.
- [31] 吴连斌, 陈利民, 陈迺, 等. 一种甲基苯基乙烯基硅树脂的制备方法: 中国, CN101508776[P]. 2009-08-19.
- Wu Lianbin, Chen Limin, Chen Nai, et al. A Preparation Method of Methyl Phenyl Vinyl Silicone Resin: China, CN101508776[P]. 2009-08-19.

(责任编辑: 徐海燕)