

LED 封装用环氧树脂/环氧倍半硅氧烷杂化材料的研制^{*}

周利寅 贺 英 张文飞 湛小班

(上海大学材料科学与工程学院,上海 200072)

摘要 以 γ (2,3 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷为原料水解缩聚制备了环氧倍半硅氧烷(SSQ-EP),在此基础上制备了LED封装用透明双酚A型环氧树脂(DGEBA)/SSQ-EP杂化材料。分别采用凝胶渗透色谱仪、傅立叶变换红外光谱仪、阿贝折光仪、紫外-可见分光光度计对SSQ-EP和DGEBA/SSQ-EP杂化材料进行表征。结果表明,当去离子水与 γ (2,3 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷的物质的量之比为1.5时,SSQ-EP的数均相对分子质量最大,为6735;随着DGEBA含量的增大,杂化材料的折射率在1.47~1.53范围内变化,杂化材料固化后由弹性体变为硬树脂;当SSQ-EP与DGEBA的质量比为1:1时,杂化材料的综合性能最佳。

关键词 LED封装材料 环氧倍半硅氧烷 双酚A型环氧树脂

发光二极管(LED)是新型的固体光源,与传统的照明设备相比,具有寿命长、节能、环保等特点,使其有可能取代传统的照明设备^[1]。为了保证LED的可靠性,需对其进行封装,以避免大气中水汽和化学物质的侵蚀^[2]。迄今30多年中,90%的LED采用双酚A型环氧树脂(DGEBA)封装,这是因为其具有透光率高、力学性能好、折射率大、耐腐蚀、电性能优异及成本较低等特点^[2~4]。随着LED的发展,LED能够发出波长更短的光,如蓝光、绿光^[5]和基于紫外线的白光^[6]。而DGEBA在短波辐射和热作用下易变黄,难以满足新型LED的封装要求^[7~8]。与DGEBA相比,有机硅材料具有优异的热稳定性、紫外辐射稳定性和可见光区高透光率等特点^[9~11]。但有机硅材料的折射率较低,苯基含量很高时其折射率才能达到1.5以上^[11],且存在耐腐蚀性差、粘结强度低、力学性能差及生产成本较高等缺陷^[12]。为了使封装材料兼具DGEBA和有机硅材料的优点,笔者先采用 γ (2,3 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷(KH-560)水解缩聚,制备了与DGEBA相容的环氧倍半硅氧烷(SSQ-EP)。这种SSQ-EP的主链为键能较高的硅氧链,其耐热性和抗氧化性优于DGEBA,且含有环氧基团。后将其与DGEBA杂化,这样既可以改善DGEBA的不耐热、易黄变等缺陷,又可以使杂化材料保持较高的透光率。进一步研究了DGEBA含量对杂化材料硬度、折射率、透光率及耐热老化性等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

γ (2,3 环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷: KH-

560,工业纯,上海华润化工有限公司;

四氢呋喃(THF)、三乙醇胺(TEA):均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;

DGEBA:工业纯,上海华润化工有限公司;

甲基六氢苯酚(MHHPA):工业纯,上海成谊高科技发展有限公司。

1.2 主要仪器、设备

凝胶渗透色谱(GPC)仪:LC-10AT型,日本岛津制作所有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:AVATAR380型,美国Thermo Electron公司;

阿贝折光仪:WAY型,上海精密科学仪器有限公司;

球压痕硬度计:TQY-I型,吉林泰和试验机有限公司;

橡胶硬度计:LX-A型,上海精密仪器仪表有限公司;

紫外-可见分光光度计:8453型,美国Agilent公司。

1.3 试样制备

(1) SSQ-EP的制备

在250 mL的三颈瓶中加入44.2 mL KH-560、10 mL THF搅拌均匀,缓慢滴入0.2 mL浓度为5 mol/L的HCl、10 mL THF和一定量的去离子水的混合液。水浴升温至80℃回流8 h。加入等当量的饱和Na₂CO₃溶液以中和HCl,蒸馏去除溶剂后得到无色透明的SSQ-EP液体。

^{*} 上海市教委基金资助项目(07ZZ13)

收稿日期:2008-12-26

(2) DGEBA/SSQ-EP 杂化材料的制备

将DGEBA与 SSQ-EP 分别按 0:10、1:9、3:7、5:5、7:3、9:1、10:0 的质量比在 80℃下混合均匀得到基料,加入占基料质量 70% 的 MHPA 和占基料质量 0.15% 的 TEA,搅拌均匀后浇铸到模具中,依次在 80℃下固化 0.5 h、100℃下固化 0.5 h、130℃下固化 6 h,即得 LED 封装用DGEBA/SSQ-EP 杂化材料。

1.4 性能测试

利用 GPC 仪测试 SSQ-EP 的数均相对分子质量及其分布,38℃柱温,THF 流速为 1.0 mL/min;

将试样涂于石英片上,利用 FTIR 仪测试试样的结构;

利用球压痕硬度计和橡胶硬度计测试杂化材料(试样厚度大于 4 mm)的硬度;

利用紫外-可见分光光度计测试杂化材料固化膜的透光率和 150℃热老化 24 h 后的透光率。

2 结果与讨论

2.1 SSQ-EP 的水解缩聚机理及表征

由于 KH-560 水解缩聚制备 SSQ-EP 的工艺简单,且可以有效地控制产物的相对分子质量,防止其凝胶,因而选用 KH-560 作为合成 SSQ-EP 的单体,制得主链为硅氧链的 SSQ-EP,其耐热性和抗氧化性优于 DGEBA,且 SSQ-EP 含有环氧基团,因而 DGEBA/SSQ-EP 杂化材料用于 LED 封装既可以改善 DGEBA 封装材料易黄变、不耐热等缺陷,又可以保持较高的透光率。

相对分子质量过高的 SSQ-EP 为凝胶态,它与 DGEBA 不相容;而若 SSQ-EP 的相对分子质量过低,则将影响杂化材料的硬度。笔者通过控制水的用量,制备出相对分子质量较大、且不凝胶的 SSQ-EP。图 1 示出 SSQ-EP 的数均相对分子质量($\bar{M}_n$)及其分布($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) 随水量的变化情况。

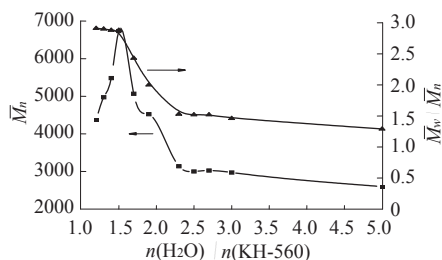


图 1 水用量对 SSQ-EP 数均相对分子质量及其分布的影响

由图 1 可以看出,随着水量的增加[图 1 中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{KH}-560)$ 表示 H_2O 与 KH-560 的物质

的量之比], SSQ-EP 的数均相对分子质量先增大后降低,分子量分布则逐渐降低。当 H_2O 与 KH-560 的物质的量之比为 1.5 时, SSQ-EP 的数均相对分子质量最大,为 6 735。从水解缩聚机理可知,去离子水既是水解缩聚的反应物,同时在酸条件下也能促进硅氧链解链^[13],从而使数均相对分子质量先增大后降低。

图 2 为 SSQ-EP 的 FTIR 谱图。其中 3 430 cm^{-1} 处为 Si—OH 的羟基伸缩吸收峰; 2 935、1 342 cm^{-1} 处为 Si—C₃H₆ 的碳氢伸缩吸收峰; 2 871 cm^{-1} 处为 Si—OCH₃ 中的碳氢伸缩振动吸收峰; 1 265、760 cm^{-1} 处分别为 Si—C 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰; 1 015 ~1 200 cm^{-1} 区域有一个强烈且宽的吸收峰,此峰为 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰; 910 cm^{-1} 处为环氧键的特征峰。以上分析表明,产物中所有的特征峰符合 SSQ-EP 的特点,并且产物含有未反应完全的 Si—OCH₃、Si—OH 残留基团。

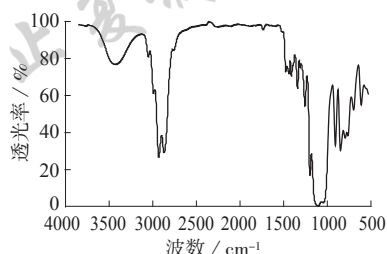


图 2 SSQ-EP 的 FTIR 谱图

2.2 DGEBA 用量对 DGEBA/SSQ-EP 杂化材料折射率的影响

封装材料的折射率越小,LED 激发出的光的反射越大,这将降低 LED 的亮度^[14]。为了减少光的反射,提高 LED 的亮度,LED 封装材料需要较高的折射率。图 3 示出 DGEBA/SSQ-EP 杂化材料固化产物的折射率随 DGEBA 含量的变化情况。

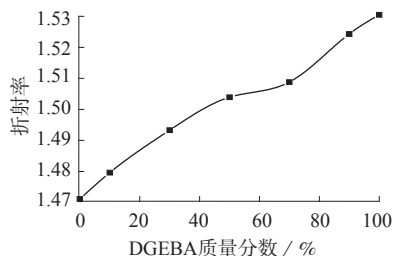


图 3 DGEBA 用量对杂化材料折射率的影响

由图 3 可知,杂化材料的折射率随 DGEBA 用量的增加而增大。这是由于 DGEBA 分子中含有摩尔折射度高的苯环^[15],所以随着 DGEBA 用量的增加,杂化材料的折射率也逐渐增大。

2.3 DGEBA用量对杂化材料硬度的影响

封装材料需要合适的硬度以使 LED 保持特定的形状, 封装材料的硬度过大时易开裂。表 1 列出所制DGEBA/SSQ-EP 杂化材料的硬度随DGEBA用量的变化情况。由表 1 可知, 随着DGEBA用量的增大, 杂化材料的硬度迅速增大, 当DGEBA质量分数大于等于 50% 时, 杂化材料由弹性体转变为硬树脂, 超出橡胶硬度计测试范围, 故改用球压痕硬度计测试。主要原因是 SSQ-EP 分子主链为硅氧链, 分子内的位垒小, 且有机硅氧烷分子间的作用力较小, 使得分子容易运动^[16]; DGEBA 分子中含有刚性大的芳香环, 且分子间作用力大, 使得分子不易运动。所以DGEBA的用量越高, 杂化材料的硬度越高。

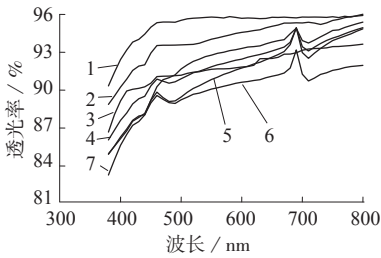
表 1 杂化材料的硬度

DGEBA质量分数 / %	硬度	测试仪器
0	邵 A 73	橡胶硬度计
10	邵 A 81	
30	邵 A 83	
50	26.20 ¹⁾	球压痕硬度计
70	36.90 ¹⁾	
90	45.14 ¹⁾	
100	57.80 ¹⁾	

注: 1) 单位为 N/mm²。

2.4 DGEBA/SSQ-EP 杂化材料的光学性能

采用涂膜法使杂化材料在石英片上固化成平整的膜, 以石英片为空白样, 采用紫外-可见分光光度计测试固化膜在波长 380 ~800 nm 范围内的透光率, 其结果见图 4。



DGEBA 质量分数为: 1—0; 2—10%; 3—30%; 4—50%; 5—70%; 6—90%; 7—100%

图 4 DGEBA 含量不同的杂化材料的透光率随波长的变化曲线

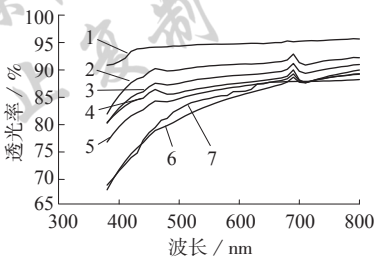
由图 4 可知, 随DGEBA用量的不同, 在波长为 600 nm 处, 杂化材料的透光率从 95.68% 下降到 88.75%, 在 400 nm 处, 杂化材料的透光率从 90.87% 下降到 85.63%。总之, 在 380 ~800 nm 的紫外到可见光范围内杂化材料的透光率均高于 85%, 有利于 LED 的封装。

2.5 DGEBA/SSQ-EP 杂化材料的热老化性能

传统的 LED 封装材料在热作用下易黄变, 降低

了 LED 的使用寿命。图 5 示出杂化材料固化膜于 150 ℃热老化处理 24 h 后的透光率随波长的变化情况。由图 5 可以看出, 经热老化处理后, SSQ-EP 的透光率为 95.07% (600 nm 处), 基本未发生变化, 这证实了 SSQ-EP 的耐热性优异; 纯DGEBA 固化膜热老化处理后的透光率降幅最大, 从 91.2% 下降至 85.2% (600 nm 处), 在近紫外和紫光区(380 ~420 nm) 范围内透光率低于 75%。这是因为DGEBA 在热或者紫外光作用下, 与氧气反应生成带有羰基结构的发色团, 从而降低了材料的透光率^[7, 17]。

当DGEBA的质量分数不大于 50% 时, 杂化材料经热老化处理后能够保持 87.5% 以上的透光率 (600 nm 处), 在近紫外和紫光区范围内(380 ~420 nm) 也能够保持 81% 以上的透光率, 这说明 SSQ-EP 能够改善DGEBA不耐热、易黄变的缺陷, 有利于提高 LED 的寿命。



DGEBA 质量分数为: 1—0; 2—10%; 3—30%; 4—50%; 5—70%; 6—90%; 7—100%

图 5 热老化处理 24 h 后杂化材料的透光率随波长的变化曲线

3 结论

采用水解缩聚的方法制备了与DGEBA 相容的 SSQ-EP, 当水和硅烷单体的物质的量之比为 1.5 时, SSQ-EP 的数均相对分子质量最大, 为 6 735。SSQ-EP 改善了传统DGEBA 封装材料不耐热、易黄变的缺陷。所制备的 DGEBA/SSQ-EP 杂化材料的透光率和耐热老化性优于DGEBA, 硬度和折射率高于 SSQ-EP; 当DGEBA 与 SSQ-EP 的质量比为 1:1 时, 杂化材料的综合性能最佳, 此时其折射率为 1.50, 硬度为 26.20 N/mm², 透光率为 92.07% (600 nm 处), 耐热老化性能优异。

参考文献

[1] Gunshor R L, Nurmikkob A V. Wide bandgap semiconductors and their application to light emitting devices[J] . Curr Opin Solid State Mater Sci, 1996, 1(1) : 4 - 10.
[2] Rector L, Starkey D. Performance of epoxy encapsulants for optoelectronic packaging[C] //IEEE. 2004 4th IEEE international conference on polymers and adhesives in microelectronics and photon-

- ics. Portland, 2004: 211 – 215.
- [3] 李林楷. 电子封装用环氧树脂的研究进展[J]. 国外塑料, 2005 (9) : 41 – 46.
- [4] Huang J C, Chu Y P, Wei M. Comparison of epoxy resins for applications in light-emitting diodes[J]. Adv Polym Tech, 2004, 23 (4) : 298 – 306.
- [5] Nakamura S. InGa_N-based blue/green LEDs and laser diodes[J]. Adv Mater, 1996, 8 (8) : 689 – 692.
- [6] Bando K, Sakano K, Noguchi Y. Development of higt-bright and pure-white LED lamps[J]. J Light Visual Environ, 1997, 22: 2 – 5.
- [7] 李元庆, 杨洋, 付绍云. LED 封装用透明环氧树脂的改性[J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24 (3) : 13 – 16.
- [8] Narendran N, Gu Y, Freyssinier J P, et al. Solid-state lighting: failure analysis of white LEDs[J]. J Cryst Growth, 2004, 268: 449 – 456.
- [9] Morita Y. Curing of epoxy siloxane monomer with anhydride[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97: 946 – 951.
- [10] Riegler B R, Bruner S. Silicone system choices abound for HB LED packaging[J]. Laser Focus World, 2006, 42 (11) : 115 – 118.
- [11] Norris A W, Bahadur M, Yoshitake M. Novel silicone materials for LED packaging[C] // Ferguson L T, Carrano J C, Tsunemasa T C, et al. Fifth international conference on solid state lighting, Bellingham: SPIE, 2005: 151 – 157.
- [12] Kodama K. Epoxy/silicone hybrid resin composition and cured part: US, 0142573[P]. 2007-06-21.
- [13] Jones R G, Ando W, Chojnowski J. Silicone-containing polymers [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000: 17 – 30.
- [14] Edwards M, Zhou Y. Comparative properties of optically clear epoxy encapsulants[J]. Proc SPIE, 2001, 4436: 190 – 197.
- [15] 吕长利, 崔占臣, 赵冬雪, 等. 新型复合环氧光学树脂的制备与性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22: 1924 – 1928.
- [16] 杜作栋, 陈剑华, 贝小来, 等. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 216 – 219.
- [17] Trevisanella L, Meneghini M, Mura G, et al. Accelerated life test of high brightness light emitting diodes[J]. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2008, 8 (2) : 304 – 311.

DEVELOPMENT OF EPOXY/EPOXY-SILSESQUOXANE HYBRID MATERIAL FOR LED PACKAGING

Zhou Liyin, He Ying, Zhang Wenfei, Chen Xiaoban

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

ABSTRACT Epoxy-silsesquioxane (SSQ-EP) was synthesized from γ -(glycidioxypropyl) trimethoxysilane through the hydrolytic polycondensation. Transparent hybrid material for LED packaging was prepared based on SSQ-EP and bisphenol-A epoxy (DGEBA). The hybrid material and SSQ-EP was characterized by FTIR, GPC, Abbe refractometer and UV-Vis. It was found that when molar ratio of deionized water to γ -(glycidioxypropyl) trimethoxysilane was 1.5, the number average molecular weight of SSQ-EP was the highest up to 6735. With increasing the DGEBA content from 0 to 100%, the refractive index of hybrid material was increased from 1.47 to 1.53 and hybrid material was varied from elastomer to hard resin. When the mass ratio of SSQ-EP to DGEBA was 1:1, hybrid material showed optimum performance.

KEYWORDS LED packaging material, epoxy-silsesquioxane, bisphenol-A epoxy

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库, 供现货)

玻纤增强 PA6,6 膨胀型 (无卤) 阻燃剂 ST-EPFR-200A

新近推出环保膨胀型磷-氮阻燃剂。ST-EPFR-200A 专为各种阻燃玻纤增强尼龙 (PA) 6,6 制品所设计; 在 25% 玻纤增强 PA6,6 中, 加入约 23% ST-EPFR-200A 就可以达到 1.5 mm UL94 – V0。ST-EPFR-100A 专为各种阻燃聚丙烯 (PP) 制品所设计, 具有不迁移、不析出、耐水性强 (成品通过 UL 的 70℃ × 168 h 浸水试验)、机械性能好和阻燃性能优异 (以 ST-EPFR-100A 阻燃的 PP 不融滴, 可以通过 0.75 mm UL94 – V0) 的特点。

北京: 上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话: 010 – 82895069 82895072
重庆: 西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话: 023 – 65250828 65258828 传真: 023 – 65258828
上海湖盟公司: 021 – 62164991 51272622 广州: 020 – 82309869 82308865