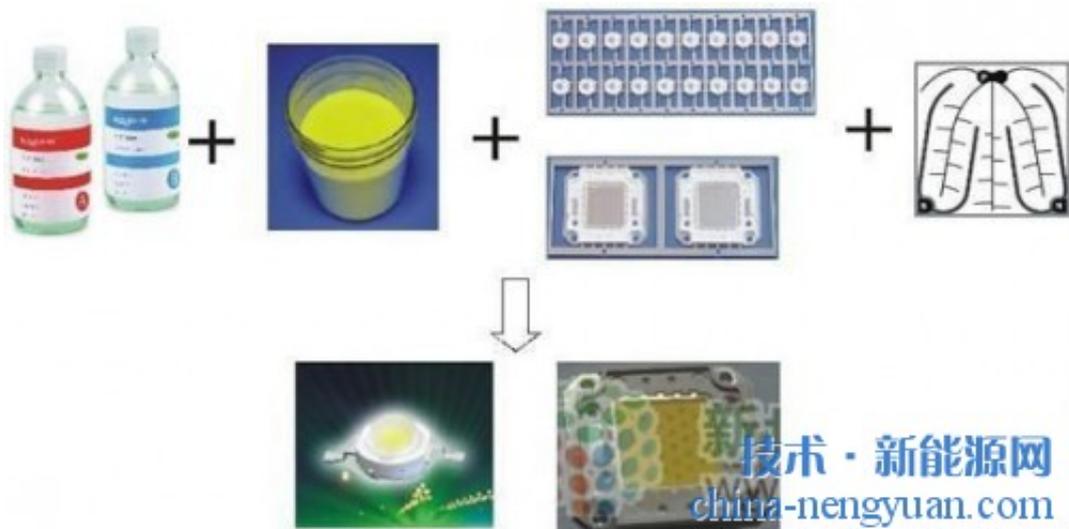


改性硅树脂材料在LED方面应用的研究动态



发光二极管LED出现于20世纪60年代，90年代初期，由于其外延、芯片技术上的突破，出现了全色化，器件输入功率、发光亮度大大提高，目前，LED产业已进入大功率高亮度的高速发展时期。据报道我国功率型和大功率LED已达到国际产业化先进水平。下游器件的封装实现了大批量生产，已成为世界重要的LED封装基地。在LED产业中外延片和芯片的研究生产进展迅速，却相对忽视了对封装材料的研究。长久以来，LED封装的制程没有太大的转变，封装材料一直没有革命性的突破。

我国在LED封装材料和工艺方面的研究和生产起步较晚，品种少，技术水平和生产规模与国际水平有较大差距，现在仅有小功率LED用环氧树脂类封装材料。当前，高端LED器件和大功率LED用封装有机硅材料均需进口，价格昂贵，极大的制约了我国LED产业的发展。目前，国内和有机硅材料相关的研究单位和生产企业对LED封装行业缺乏了解，对LED封装有机硅材料相关产品的科研工作开展较少，已有的国产有机硅封装材料存在一些缺陷：折射率低、耐热性差、耐紫外光辐射性不强、产品粘接力不够、透光率不高等这些缺陷直接影响到了LED器件的发光效率和寿命。本文结合LED器件对封装材料的性能要求，综述了近年来国内外大功率LED封装材料的研究现状，探讨了目前的大功率LED用有机硅材料封装中材料存在的问题和下一步的研究方向。

1、LED用封装材料的性能要求

LED用封装材料一方面要满足封装工艺的要求，另一方面要满足LED的工作要求。目前，传统的环氧树脂封装材料在耐紫外光和热老化性能方面已经不能满足大功率LED封装的要求，许多专家甚至认为，封装材料和工艺的落后已对LED产业的发展起到了瓶颈作用。因此，我们有必要了解LED用封装材料的性能要求。

1.1、封装工艺对于材料的性能要求

为了满足LED实际装配的操作的工艺的需要，封装材料要具有合适的粘度、粘结性和耐热性，包括：a，固化前的物理特性、固化后的一般特性。固化前的物理性质与操作性有关，其中粘度与固化特性尤为重要。由于聚合物材料的高膨胀率影响，热固化后材料冷却后产生明显收缩，导致与周边材料的界面产生应力，继而引发剥离、材料出现裂缝现象，所以尽可能低温固化。b，表面粘结性；封装表面裸露的密封材料具有粘性，会导致密封材料之间相互粘结，这种无法从选材机上剥离的状况会导致可操作性的降低。此外，在使用过程中，也会产生粘住灰尘、降低亮度的情况。从耐剥离、耐裂缝性的方面来看，我们需要较柔软的封装材料，但一般情况下，却柔软的材料粘性越高，因此我们需要一种在这两者之间具有良好平衡性的材料，c，无铅逆流性。近年对无铅焊锡表面处理要求越来越高，这也表明了对封装材料的耐热性要求越来越高。在高温逆流情况下，会产生因着色、剧烈热变化引发的剥离、裂缝、钢丝断裂等。

1.2、光透过率

LED封装材料对可见光的吸收会导致取光率较低，封装材料要具有低吸光率，高透明性。有机硅树脂和环氧树脂相比，具有更高的透明度。目前采用有机硅树脂制备的封装材料，在紫外光区有大于95%的透过率，增加了大功率LED器件的光透过率和发光强度。

1.3、折射率

LED芯片与封装材料之间的折射率的差别会对取光率有很大的影响，因此提高材料的折射率，让它尽可能的接近LED芯片的折射率，有利于光的透过，一般来说，LED芯片的折射率($n=2.2-2.4$)远高于有机硅封装材料的折射率($n=1.41$)，当芯片发光经过封装材料时，会在其界面上发生全反射效应，造成大部分的光线反射回芯片内部，无法有效导出，亮度效能直接受损。为此解决问题，必须提高封装材料的折射率来减小全反射损失。有研究指出，随着封装材料折射率的增加，将可使LED亮度获得增加，就红光LED器件而言，当封装材料折射率为1.7时，外部取光效率可提升44%。因此开发高折射率透明材料缩小芯片与封装材料间的折射率差异，其重要性可见一般。

1.4、热老化和耐光性能

在大功率高亮度LED中，封装材料不但会受到很强烈的光照，还会受到散热的影响，因此，封装材料需要同时具备耐光性和耐热性。即使长时间暴露在高温环境下，封装材料也要保证不变色、物理性质稳定。

2、LED封装材料的研究现状

2.1、改性硅树脂/环氧树脂封装材料

随着LED的功率和亮度越来越大，环氧树脂在可靠性、耐紫外和耐老化等方面越来越不能满足封装的要求。但是环氧树脂具有优良的电性能、粘接性能，尤其是价格便宜，成本低廉。因此过去一段时间里，研究工作者并没有放弃使用环氧树脂，而是采取了利用有机硅来改性环氧树脂的方式来开发兼具两种材料的优点的封装材料。

考虑到LED的芯片发热发光是引起封装材料老化的主要原因，有的封装厂家在靠近芯片的内层使用有机硅材料，而外层透镜材料选者环氧树脂、PC、PMMA等。但是实际应用表明，环氧树脂、PC、PMMA作为透镜材料时，除了耐老化性能明显不足外，还会出现与内封装材料界面不相容的问题，使LED器件在经过高低温循环实验后，其发光效率急剧降低。

有研究表明，采用有机硅改性环氧树脂作封装材料，可提高封装材料的韧性和耐高低温性，降低其收缩率和热膨胀系数。有文献报道将加成型有机硅与环氧树脂的混合物作为封装材料，其以含乙烯基Si—OH基的聚有机硅氧烷与特定结构的环氧树脂的混合物为基础聚合物，加入交联剂、催化剂、稀释剂，配成封装料用于LED的封装，经耐热实验不变色，-40~120℃冷热冲击无剥离及开裂现象发生，LED发光效率高。也有采用环氧改性聚有机硅氧烷与环氧化合物的混合封装的报道，由环氧改性聚有机硅氧烷与脂肪或脂环族环氧化合物混合，用酸酐作固化剂配成的封装料具有抗UV光老化、抗冷热冲击、高透明性、高硬度及与基板粘结性好的特点，非常合适500nm以下波长发光峰的蓝色及白色LED的封装。特定结构的封装树脂与聚有机硅氧烷配成的LED封装料即可改善环氧树脂的耐热性、耐UV光老化性，又可改善有机硅材料的粘接性、表面粘附性，是值得重视的一个开发途径。

日本信越化学公司将含硅羟基的乙烯基硅树脂、含氢硅油及少量有机硅弹性体加入环氧树脂中，使用铂系催化剂催化硅氢加成反应，烷氧基或酰基或硅羟基铝化物作环氧固化剂，经注塑成型后获得折射率高达1.41-1.53、邵氏硬度40-70度、不吸尘、低模量、低收缩率的LED封装材料经-40~120℃冷热冲击1000次不开裂。

美国GE公司采用苯基三氯硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷共水解缩聚，制得羟基硅树脂;然后将其与有机硅改性环氧树脂共混，用甲基六氢-邻苯二甲酸酐作固化剂，辛酸亚锡作固化催化剂，加热硫化成型，获得折射率1.53的封装材料，改材料在人工老化机中经波长380nm的光波辐射500h或在150℃下经波长400~450nm的紫外光照射500h后，透光率仍高达80%以上(样品厚度5mm)。

LED封装料的耐热性和导热性，常添加粒径小于400nm的无机填料，如石英粉、单晶硅、铝粉、锌粉、玻璃纤维等。H.Ito等人将粒径5~40nm的二氧化硅和粒径5~100nm的球形玻璃粉加入到有机硅改性环氧树脂中，硫化成型后材料的透光率可达95.7%(25℃)，折射率为1.53~1.56(样品厚1mm，波长589.3nm)，线膨胀系数为左右，经200次-25℃冷热冲击后损坏率仅4%~12.5%

2.2、改性硅树脂封装材料

虽然通过有机硅改性可改善环氧树脂封装料的性能，但有机硅改性环氧树脂分子结构中含有环氧基，以其作为LED封装料仍在耐辐射性差、易黄变等缺点，难以满足功率型LED封装的技术要求。有机硅材料的光学净度与热稳定性在高亮度LED和高可靠性的应用中发挥着重要的作用。有机硅材料正迅速取代环氧树脂和其他材料。为各种LED的应用提供广泛的灌封材料、透镜材料、粘结剂、密封胶以及保护涂层产品。

目前市场上的有机硅密封材料分为两种：高折射率型和普通折射率型有机硅材料，包括凝胶、硅橡胶和改性硅树脂。普通折射率(1.41左右)型有机硅是以二甲基硅氧烷为主，而高折射率型(1.53左右)是一苯基甲氧烷为主。高折光指数的硅胶材料和硅树脂材料，已成为目前国外几家生产有机硅产品的大公司的研究热点和产品销售热点。报道的高折光指数的有机硅材料体系，其中可用与LED封装的有机硅材料的折光指数最高的已达到了1.57。

目前市场上几家主流的有机硅LED封装材料供应商是日本信越、美国道康宁、Momentive和Nusil Technolong等。他们继续推出了折射率超过1.50的硅橡胶和硅树脂产品。其中美国道康宁公司生产的双组分树脂SR2710，性质坚硬，用于LED组件的透明树脂。具有高折射率，优异的发光透明性。道康宁公司产品中用于LED封装的材料还有OE-6336、JCR6175等透明封装材料。日本Shin-Et-Su Chemical公司申请的“Addition curing silincone resin composition”，用了三种不同官能团的硅氧烷制备得到高透明度，拉伸强度高，弹性和硬度都很好的有机硅树脂产品。具有的一些研究报道有：K1 Miyoshi和T.Goto等用氯硅烷共水解缩合工艺制得乙烯基硅树脂，然后将其与含苯基硅氧链节的含氢硅油在铂催化剂催化下硫化成型，获得LED封装材料。该材料的折射率可达1.51，邵尔D硬度75~85度，弯曲强度95~135MPa，拉伸强度5.4 MPa，紫外线辐射500h后透光率由95%降为92%。并且可以通过为了提高封装材料中苯基的质量分数来降低这类有机硅材料的收缩率，提高其耐冷热循环冲击性能、优异的机械性能和粘接性能。T.Shiobara等人用加成型液体硅橡胶165下注塑成型，获得收缩率为3.37%、收缩比仅0.04、折射率1.50~1.60(波长400nm)的封装材料。E.Tabei等人甚至还获得了邵尔D硬度高达50度、弹性模量350~1500MPa、透光率88%~92%(波长400nm样品厚度4mm)的LED封装材料。向加成型液体硅橡胶中加入适量无机填料可改善材料的耐热性能和耐辐射性能，所得LED封装材料在一定温度下硫化2~5h，生产周期较长。L.D.Boardman等人用D4和1,3-二乙烯基-1,1,3,3,-四甲基二硅氧烷在浓硫酸催化下开环聚合，获得乙烯基硅油，然后按比例加入含氢硅油、铂催化剂和感光剂，混合均匀后用可见光或紫外光照射15~20 min即可固化完全，获得性能较好的LED封装材料。有机硅LED封装材料在制备过程中一般需要采用铂催化剂，而常用铂催化剂放置一段时间后会变黄，继续使用将影响LED封装材料透光率。为了克服这一缺点，K.Tomoko等人开发了一种不易变色的用有机硅氧烷做配体的铂催化剂，即1,3-二甲基-1,3-二乙烯基硅氧铂配合物，用这种催化剂催化加成型硅橡胶的硫化成型，可获得折射率高于1.50，透光率92%~100%的LED封装材料。

从目前市场来看，有机硅封装材料中加成型苯基硅树脂封装料用量有明显增大趋势，硅树脂具有固化钱成形性好。固化后透明性、折射率、硬度、强度高的特性。硅树脂分子结构中引入2官能度硅氧烷链段后具有适度的弹性，不易裂开，抗冲击性得到改善，可以替代透明环氧树脂用作蓝色、白色LED的封装料及替代丙烯酸酯、聚碳酸酯用于LED的透镜材料。这类硅树脂分子中2官能度硅氧烷链段的链节数20~100;3官能硅氧烷链节与2官能硅氧烷链节及含稀及基硅氧烷链节的量之比为70~28:70~20:10~2;可由苯基三氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷与2官能度硅氧烷低聚物，经共水解缩聚的反应值得。此外还有紫外光固化型硅树脂封装料，该类材料具有透明、耐热，使用中不变色、不开裂等优点，可代替环氧树脂用于白色功率型LED的封装。封装料的主要成分由丙烯酸酯基的聚有机硅氧烷的光引发剂配成，也可有MA链段、M链节及Q链节构成或由MA-D链接、D链节及T链节构成，这些聚有机硅氧烷可以单独使用或并用。光引发剂可以选用任意一种丙烯酸官能基的光规划引发剂，如：2,2-二乙氧基苯乙酮、米酮等，并可以并用自由基引发剂。除上述成分外，可以根据使用要求配合其他成分的反应性稀释剂。

综合上述国外制备的高折射率LED封装用有机硅材料不难看出，他们在选者基础聚合物时均选者了含苯基的聚硅氧烷。目前国外制备的含苯基聚硅氧烷只能用于生产对其性能要求不高的中低端产品，而高性能很苯基聚硅氧烷仍需依赖进口，目前国内还是不能量产苯基单体硅氧烷，(其中江苏宏达化工和浙江衢州瑞力杰有限公司正在引进俄罗斯技术准备量产苯基单体)。正是由于这样的原因，目前国内有关高折射率的硅材料的报道虽然不多，但是也逐渐取得了一些进展。

中国科学院化学研究所张志杰教授在实验室已制备了折射率为1.56的苯基乙烯基硅油;杭州师范大学来国桥教授等利用甲基氢环硅氧烷与八甲基环四硅氧烷、甲基苯基混合体等环硅氧烷，在甲苯溶剂中，40~80℃，用阳离子交换树脂催化其开环共聚，并以四甲基二氢基二硅氧烷封端得到澄清透明的甲基苯基含氢硅油，其折射率为1.39~1.51(25℃)，但并非是LED封装所要求的硅胶和硅树脂产品。2005，在“863计划”的资助下，在北京科化新材料科技有限公司和中国科学院化学研究所研制成功的适合作用LED透镜材料并具有自主只是产权的有机硅环氧树脂组合物，其耐紫外和热老化性能大大优于除硅树脂外的其他LED透镜材料，并解决了与硅胶界面的相容问题，但是其折射率偏低，约为1.47。最近深圳市科骏驰科技有限公司陈石刚等人采用符合硅树脂和有机硅油混合，在催化剂的条件下发生加成反应，得到无色透明，透光率可高达98%的有机硅封装材料，应用在大功率白光LED上，测量白光LED的光通量可达42.65lm，达到了较好的应用效应。

3、结论

不容置疑，有机硅封装材料是满足LED封装要求的理想选择。有机硅材料正迅速取代环氧树脂和其他有机材料，为各种LED的应用提供广泛的灌封材料、透镜材料、粘结剂、密封胶以及保护涂层产品。但是随着LED产业的高速发展，对亮度，用途，包装过程，设计等多样化发展的需要产生了对不同硬度、更大折射率封装材料的需求，同时为了确保包装后的可靠性，选者合适的硬度，粘结性的材料也是非常重要的。目前LED封装用有机硅材料主要研究重点应放在提高材料的折射率、导热率、机械强度以及降低热膨胀率等方面，这对有机硅制造也将是非常严峻的挑战。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/37951.html>