

LED 封装用有机硅树脂的合成

刘 森^{1,2} 马春彦² 纪兰香² 高利珍^{1*} 邓建国^{2*}

(1.太原理工大学环境科学与工程学院,太原 030000;
2.中国工程物理研究院化工材料研究所,绵阳 621900)

摘 要 采用水解-缩聚法,以苯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷为原料,以乙烯基双封头(VV)为封端剂,以盐酸为催化剂,合成了具有高折射率的苯基乙烯基硅树脂,利用 FT-IR、核磁共振、热重分析等对产物进行表征。研究了苯基含量对产物折射率的影响,将制得的苯基乙烯基硅树脂与苯基含氢硅树脂按一定比例硫化成型,制得适用于 LED 封装的有机硅树脂。研究结果表明:苯基用量为 40.5%(摩尔百分数)时,制得的苯基乙烯基硅树脂的折射率为 1.5370,热稳定性良好,固化后产物的性能最佳,透光率大于 90%,符合 LED 封装要求。

关键词 水解-缩聚法,硅氧烷,硅树脂,LED 封装,折射率

Preparation of silicone resin used in LED package

Liu Miao^{1,2} Ma Chunyan² Ji Lanxiang² Gao Lizhen¹ Deng Jianguo²

(1.College of Environmental Science and Engineering,Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030000;2.Institute of Chemical Mterials,CAEP,Mianyang 621900)

Abstract A kind of highly refractive silicone resin was prepared by the hydrolysis-condensation reaction,using phenyltriethoxysilane and dimethoxydiphenylsilane as raw materials,VV as blocking agent and hydrochloric acid as the catalyst.Using FT-IR,¹H-NMR and TG to characterize the product.The experiment explored the relation between phenyl content and the performance of silicone resin.The silicone resin used for LED packaging was prepared by curing the product.The results showed that when the phenyl content was 40.5%,the refractive index of prepared phenyl vinyl silicone resin was 1.5370 and the thermal stability was good.Meanwhile,the performance of curing product was the best,the transmittance was over 90%,which indicated that the product was suitable for LED packaging.

Key words hydrolysis condensation method,siloxane,silicone resin,LED package,refractive index

发光二极管(LED)具有工作电压低、耗电量小、发光效率高、发光响应时间极短、光色纯、结构牢固、性能稳定、成本低和寿命长等一系列特性,是一种高效、节能和环保的新型发光材料,在能源相对短缺、污染日益严重的当今社会,LED 的广泛应用具有重要的意义^[1-3]。LED 封装材料作为对二极管器件的一种功能性保护,要求其具有耐热冷、无黄变、高透光率和高折光率等优异性能^[4]。有机硅的综合性能优异,如低吸湿、工作温度宽和光热性稳定等,成为大功率 LED 封装的首选材料^[5-6]。

苯基乙烯基硅树脂是加成反应固化型硅树脂的主体组分,在铂催化剂存在下,苯基乙烯基硅树脂与交联剂有机含氢硅树脂配合,通过硅氢加成反应可以制得高耐热的有机硅封装材料^[7-8]。得到理想的

封装材料,关键环节是合成高折射率的苯基乙烯基硅树脂。本研究以苯基三乙氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷为原料,以盐酸为催化剂,通过水解缩合制备出无色透明的苯基乙烯基硅树脂,通过不同原料配合比的对比实验,更精确的实现硅树脂折射率的控制,成功合成折射率大于 1.54 的苯基乙烯基硅树脂,并进行表征。此过程无副产物产生,且环己烷作为溶剂可以实现重复利用,实验过程绿色环保安全,易控制,便于规模化生产。

1 实验部分

1.1 原料

苯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷,深圳市优越昌浩科技有限公司;乙烯基双封头,上海苏尼

作者简介:刘森(1990-),女,硕士,主要从事有机硅树脂的合成与性能研究。

联系人:高利珍,教授,主要研究方向为能源化学。

邓建国,研究员,主要研究方向为有机硅高分子。

橡塑助剂有限公司;环己烷、盐酸、无水乙醇,成都市科龙化工试剂厂;铂催化剂、去离子水,实验室自制。

1.2 苯基乙烯基硅树脂的合成

在三口瓶中,按比例加入一定量的水、环己烷、酸催化剂,在室温下快速搅拌,然后加入一定量有机基团与硅原子摩尔配合比的苯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、乙烯基双封头的混合物。室温下反应 3h 后,70℃ 油浴加热反应 6h。将产物静置分层,去除酸水层,有机层水洗至中性后,减压蒸馏除去溶剂和残留水分。然后将产物置于真空烘箱于 160℃ 真空保压 2h 去除低沸物,即制得无色透明的苯基乙烯基有机硅树脂。

1.3 样品测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-5700 型, Nicolet 公司)对样品进行测试, KBr 压片涂膜, 扫描范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。采用核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, Avance 600 型, 瑞士布鲁克公司)测试样品中各有机基团含量和各链节比值。采用数字阿贝折射仪(WAY-2S 型, 上海申光仪器仪表有限公司)测试室温下样品的折射率。采用同步热重分析仪(TGA, STA449CTG-DSC 型, 德国耐驰仪器制造有限公司)对固化后的样品进行热失重分析, 在氮气条件下, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围为 $30 \sim 800^\circ\text{C}$ 。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-mini 1240 型, 日本岛津公司)测试固化后样品的透光率。

2 结果与讨论

2.1 苯基乙烯基硅树脂的结构分析

2.1.1 FT-IR 分析

苯基乙烯基硅树脂的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 在 $3500 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰, 属于水的吸收峰^[9], 在 3074cm^{-1} 、 3053cm^{-1} 处为乙烯碳的 C—H 即不饱和的 C—H 的伸缩振动吸收峰, 2960cm^{-1} 处为 $\text{CH}_3\text{—Si}$ 中 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1595cm^{-1} 、 1408cm^{-1} 处为烯烃中 C=C 双键的伸缩振动吸收峰, 1251cm^{-1} 和 $780 \sim 841\text{cm}^{-1}$ 处尖锐的吸收峰是 Si—CH₃ 的吸收峰, 1431cm^{-1} 处的强吸收峰是 Si—C₆H₅ 中苯环的振动吸收峰, $1060 \sim 1136\text{cm}^{-1}$ 处宽的吸收带是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰, 这是有机硅树脂的特征吸收峰。综合以上分析可以表明, 合成的物质为苯基乙烯基硅树脂。

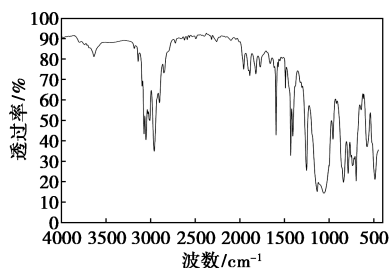


图 1 苯基乙烯基硅树脂的 FT-IR 谱图

2.1.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

苯基乙烯基硅树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。从图可以看出, 化学位移 $\delta = 6.75 \sim 7.87 \times 10^{-6}$ 间为苯基上氢原子的化学位移, $\delta = 5.35 \sim 6.25 \times 10^{-6}$ 处为乙烯基上氢原子的化学位移, $\delta = 0 \sim 0.47 \times 10^{-6}$ 为 Si—CH₃ 中甲基上氢原子的化学位移。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析结果可知目标产物为苯基乙烯基硅树脂。

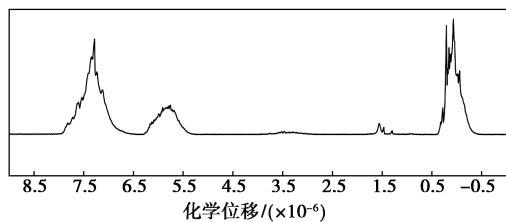


图 2 苯基乙烯基硅树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 苯基用量对产物折射率的影响

在其他反应原料用量不变的条件下, 通过调节苯基三乙氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷的比例来研究不同苯基用量对苯基乙烯基硅树脂折射率的影响。苯基用量对苯基乙烯基硅树脂的折射率的影响见图 3。从图可以看出, 苯基用量越高, 苯基乙烯基硅树脂的折射率越高, 并呈现出良好的线性关系, 但随着苯基用量的提高, 位阻随之提高, 合成的苯基乙烯基硅树脂的硬度和脆性加大, 力学性能变差^[10]。通过实验得出当苯基用量为 40.5% (摩尔百分数, 下同) 时, 合成的苯基乙烯基硅树脂折射率为 1.5370, 综合性能最佳。苯基用量 42.5% 时, 折射率可达到 1.5403。

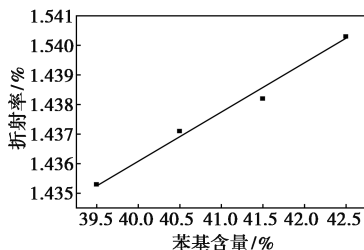


图 3 苯基用量对苯基乙烯基硅树脂折射率的影响

2.3 热稳定性分析

制备 LED 封装材料,需要苯基乙烯基硅树脂与交联剂在 150℃ 交联固化,这要求所合成的苯基乙烯基硅树脂具有一定的热稳定性。苯基乙烯基硅树脂热失重曲线见图 4。从图可以看出,制得的苯基乙烯基硅树脂在 150℃ 几乎没有质量损失,在 200℃ 左右才有明显的热分解,当温度达到 300℃ 时,失重率约 5%。由此可以得出,制得的苯基乙烯基硅树脂有良好的热稳定性,满足 LED 的封装要求。

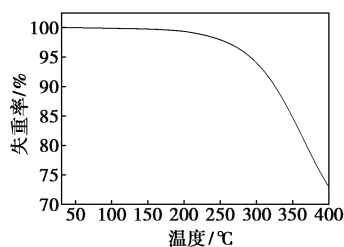


图 4 苯基乙烯基硅树脂热失重曲线图

2.4 透光性能分析

将制得的苯基用量 40.5% 的苯基乙烯基硅树脂与实验室自制的含氢硅树脂以 1:1 配比,在铂催化剂下固化成 2mm 薄片,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-mini 1240 型,日本岛津公司)测试固化后样品的透光率。固化后苯基乙烯基硅树脂的透过率见图 5。从图可以看出,制得的苯基乙烯基硅树脂在 450~700nm 范围内透光率大于 90%,符合 LED 封装材料的透光率要求。

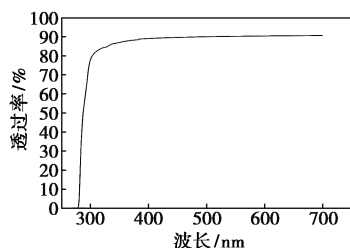


图 5 固化后苯基乙烯基硅树脂的紫外光谱图

3 结论

以苯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷为原料,盐酸为催化剂,通过水解-缩合反应制得高折射苯基乙烯基硅树脂。在封端剂用量不变的条件下,随着苯基含量的增加所得目标产物的折射率、热稳定性有所增加,当苯基摩尔百分比为 40.5% 时,制得的苯基乙烯基硅树脂的折射率、热稳定性良好,固化后产物的透光率、硬度等性能最佳,完全满足 LED 封装要求。

参考文献

- [1] Russell L W, Ahmed L R, Juan M B, et al. A low-power, LED-based, high-brightness anomalouscope [J]. Vision Research, 2006, 46: 3775-3781.
- [2] Moe A E, Marx S, Banani N, et al. Improvements in LED-based fluorescence analysis systems [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2005, 111/112: 230-241.
- [3] Kim J, Ma B, Lee K. Comparison of effect of epoxy and silicone adhesive on the lifetime of plastic LED package [J]. Electronic Materials Letters, 2013, 9(4): 429-432.
- [4] 吴超波, 高大海, 李伟, 等. 甲基苯基硅树脂的表征与性能研究 [J]. 涂料工业, 2009, 39(4): 22-25.
- [5] Yang Y, Li W N, Luo Y S, et al. Novel ultraviolet-opaque, visible-transparent and light-emitting ZnO-QD/silicone composites with tunable luminescence colors [J]. Polymer, 2010, 51(12): 2755-2762.
- [6] Kastilani L. High-performance silicone materials for high-brightness LEDs [J]. Photonics Spectra, 2007, 41(3): 86-88.
- [7] Lewis L N. In situ determination of active catalyst in hydrosilylation reactions using highly reactive Pt(0) catalyst precursors [J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(15): 3693-3703.
- [8] Lewis L N, Robert E C, Hans G, et al. Mechanism of formation of platinum(0) complexes containing siliconvinyl ligands [J]. Organometallics, 1995, 14(5): 2202-2213.
- [9] 黄世强, 孙争光, 李盛彪, 等. 新型有机硅高分子材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 35-37.
- [10] 陈智栋, 郑雪爽, 许娟, 等. 发光二极管封装用高折射率有机硅树脂的合成 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(11): 49-52.

收稿日期: 2016-09-19

修稿日期: 2017-10-16

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82—816。

2018 年全年定价 360 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年