

综述与专论

LED 封装用复合材料研究进展

黄玉凤¹ 孙绪筠² 韩 颖² 刘东顺² 谭晓华² 冯亚凯^{1,3*}

(1.天津大学化工学院,天津 300351;2.天津德高化成新材料股份有限公司,天津 300451;
3.天津化学化工协同创新中心,天津 300072)

摘 要 传统的发光二极管(LED)封装材料主要分为环氧树脂与有机硅树脂,它们存在易黄变、易老化、耐候性差和折射率低等诸多缺点。一些具有高折射率、紫外吸收性能优良的纳米金属氧化物(如二氧化钛、二氧化硅、氧化锌和二氧化锆等)与环氧树脂或有机硅树脂进行复合,不仅能大幅度提高封装材料的折射率,还能提高材料的热稳定性和机械性能。综述近年来无机纳米粒掺杂硅树脂或环氧树脂的制备方法,分析评估其工艺与封装材料性能,并介绍了国内外 LED 封装用有机无机复合材料的研究进展。

关键词 发光二极管封装,复合材料,共混法,溶胶-凝胶法

Progress of LED packaging composite materials

Huang Yufeng¹ Sun Xujun² Han Ying² Liu Dongshun² Tan Xiaohua² Feng Yakai^{1,3}

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin university, Tianjin 300351;
2.TecoréSynchem Electronic Materials Co., Ltd., Tianjin 300451; 3.Collaborative
Innovation Center of Chemical Science and Chemical Engineering (Tianjin), Tianjin 300072)

Abstract The traditional LED packaging materials are mainly divided into epoxy resins and silicone resins. They have some disadvantages such as easy yellowing, easy aging, poor weather ability and low refractive index, etc. Some metal oxides nanoparticles (titanium dioxide, silica, zinc oxide, zirconium dioxide, etc.) with high refractive index and ultraviolet absorption properties are compounded with epoxy resins or silicone resins, which can not only substantially increase the refractive index of the materials, but also improve their thermal stability and mechanical properties as an inorganic filler. The relevant reports in recent years on the preparation methods of inorganic nanoparticles doped silicon or epoxy resins were reviewed. The process and properties of the materials were analyzed and evaluated. The research progress of organic and inorganic composites for LED packaging at home and abroad was also reviewed.

Key words LED packaging, composite, blending, sol-gel process

发光二极管(LED)由于其绿色环保、节能高效、稳定可靠和成本低等特性,逐渐取代白炽灯、荧光灯而成为新一代照明光源,封装材料作为 LED 不可或缺的组成部分,对 LED 芯片起到保护和密封的作用,使其免受环境湿度或温度影响,保证其正常工作。为此,封装材料必须具备高折光指数(RI)、高透光率、高热导率与良好的耐热耐候等性能。常用的 LED 封装材料主要包括环氧树脂和有机硅树脂,

纯的有机树脂已不能满足上述要求。近年来,具有优异的物理和化学性质的纳米粒子[二氧化钛(TiO_2)、二氧化锆(ZrO_2)、氧化锌(ZnO)、二氧化硅(SiO_2)等]引起了人们的广泛关注。将纳米粒子引入有机聚合物中可以有效地提高其光学性能、力学性能和热稳定性,聚合物基复合材料的性能取决于纳米粒子的尺寸、形状、浓度以及纳米粒与聚合物之间的相互作用。然而,由于无机粒子与聚合物基体

基金项目:国家自然科学基金(51673145, 31370969);天津市科技计划项目(16ZXCLGX00010, 16YFZCGX00280)

作者简介:黄玉凤(1994-),女,硕士,主要从事 LED 封装材料的研究。

联系人:冯亚凯(1966-),男,博士,教授,主要从事多功能高分子材料和医用高分子材料的研究。

之间缺乏相容性,限制了纳米粒子在复合材料中的应用,同时,纳米粒子比表面积大、表面能高,极易发生团聚,影响材料性能。此外,在无机粒子尺寸小于可见光波长的 $1/10$ (通常 $<25\text{nm}$) 条件下^[1],其与聚合物基体的 RI 差异变得很小,从而避免由于散射效应引起的封装材料透明度的降低。因此,如何制备出有机/无机相容性好、纳米粒分散性良好和粒径小的复合材料是当前研究的重点。

有机无机纳米复合材料作为一种新型的先进材料,制备方法多种多样,如溶胶-凝胶法、共混法、插层法、离子交换法和自组装法等^[2]。LED 封装用复合材料的制备主要有共混法和溶胶-凝胶法两大类。近年来,关于 LED 封装用复合材料的综述鲜有报道,笔者通过分析近年来国内外 LED 封装用复合材料研究的相关报道,围绕其制备方法与性能探究,从共混法、溶胶-凝胶法两种途径进行阐述。

1 共混法

共混法是先制备出纳米粒子,再通过各种方式与聚合物混合均匀并固化成有机无机纳米复合材料。根据共混方式的不同,共混法可分为:机械共混、溶液共混、熔融共混和乳液共混等^[2-4]。用于 LED 封装用复合材料的制备主要有机械共混和溶液共混,常采用高速搅拌或超声处理的方式制备材料,操作简单。

1.1 机械共混法

韩英^[5]制备了铈基纳米氧化物有机硅封装胶,研究了铈基纳米氧化物对封装材料光学性能的影响。以硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为前驱体,采用柠檬酸法在 600°C 制备出尺寸小于 100nm 的球形和方形纳米粒,然后将掺钙 (Ca) 的二氧化铈 (CeO_2) 用量为 0.015% (wt, 质量分数,下同) 的配合比与商用硅树脂混合,填充到模具中固化得到改性封装胶。其与未掺杂的封装胶相比,光效最大可提高 3lm/W ,并且随着铈基纳米粉体在树脂中的填充量由 0 增加至 0.12% ,改性硅树脂经紫外照射后光效总体呈上升的趋势,说明纳米粉体的确起到了抗紫外辐射的作用。

机械共混法简单易行,有利于工业化生产,但难以保证填充粒子的分散性,为了提高纳米粒在树脂中的分散性,避免由于团聚而导致复合材料性能下降,在混合前需要对纳米粒进行表面处理或改性,常

用的改性方法有:(1)偶联剂法,如采用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂等,其分子中的某些基团与纳米粒表面官能团反应后发生键合,改善了有机无机相间的界面作用;(2)表面接枝改性,即在纳米粒表面接枝上疏水链以提高与聚合物基体的相容性^[6]。Sun 等^[7]采用沉淀法制得氧化锌 (ZnO) 纳米粒后,采用 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH-570) 在甲醇溶剂中对其进行表面修饰,使纳米粒表面包覆上一层有机物,降低粒子的表面能。随后与硅树脂搅拌至均匀,制得 ZnO 尺寸为 $(46 \pm 0.4)\text{nm}$ 的纳米复合材料。添加纳米粒后的硅树脂不仅提高了紫外屏蔽效率和导热性,还能在可见光范围内保持 91% 以上的透光率。刘伟区等^[8]采用 KH-570 改性气相纳米二氧化硅 (SiO_2) (10nm),然后将其与乙烯基硅油、苯基硅油混合并固化,复合材料的 RI 达到 1.55,透明率为 93% 。除了硅烷偶联剂外,同时还采用环氧基硅烷烃偶联剂对气相纳米 SiO_2 ($10 \sim 100\text{nm}$) 进行改性,然后将含氟基环氧基无规共聚物、改性纳米 SiO_2 与脂环族环氧树脂 ERL-4421 混合,得到具有一定疏水性,在 400nm 波长处透光率高达 89.6% 的 LED 封装用有机氟改性环氧/纳米 SiO_2 复合材料^[9-10]。

1.2 溶液混合法

溶液混合法即将纳米粒与聚合物基体在溶剂中充分搅拌至均匀,然后除去溶剂得到复合材料。常用的溶剂有四氢呋喃、甲苯、乙酸乙酯等,为了改善纳米粒的分散性与树脂基体的相容性,在共混前须对纳米粒进行表面处理。Chau 等^[11]以钛酸四异丙酯 (TPT) 为前驱体制备出平均粒径不超过 20nm 的二氧化钛 (TiO_2) 纳米粒,将纳米粒分散体均匀分散在环氧树脂/四氢呋喃 (THF) 溶液中并旋涂固化得到复合薄膜,其在 633nm 处的 RI 从 2.19 (10% 的 TiO_2 含量, wt, 质量分数,下同) 增加至 2.38 (30% 的 TiO_2 含量),有望应用于 LED 封装器件中。

Chen 等^[12]对纳米氧化锆的制备及其在 LED 封装材料中的应用开展了大量的研究,采用一种低温水热的简易方法制备出粒径小于 10nm 的纯四方 ZrO_2 纳米晶体。Chung 等^[13]采用同样方法制得纳米粒,然后在乙酸乙酯溶剂条件下采用 KH-570 和 (3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷 (KH-560) 分别进行修饰,得到 ZrO_2 /乙酸乙酯分散体,最后与 ERL-4221 环氧树脂混合,除溶剂后得到 ZrO_2 /环氧纳米复合材料。封装剂的最大体积填充量约 20% ,

与纯环氧树脂相比,RI增加0.04,并且采用该复合材料封装LED芯片后,光输出增加了10%以上,但无机填料的加入并没有改善材料的热稳定性与耐候性,同时高黏度问题也须要解决,这些都说明基体聚合物的选取也很重要。基于此,Chung等^[14]将环氧树脂基体改为以KH-570、二苯基硅烷二醇、三苯基硅烷醇、二甲氧基二甲基硅烷为单体,缩聚得到的甲基丙烯酰氧基-低聚硅氧烷,这种基体不仅透明率高、耐热阻水性好,更重要的是黏度低,便于纳米粒的共混。将纳米 ZrO_2 经丁酸和KH-570修饰后与低聚硅氧烷在乙酸乙酯溶剂中混合均匀,经旋蒸、涂膜、固化后得到低聚硅氧烷纳米复合材料。复合材料中的 ZrO_2 粒径仅为6nm,并且在 ZrO_2 负载量为51.7%条件下,纳米复合材料RI可达到1.625(589nm),并且作为高功率封装器件,其发光强度比道康宁树脂OE-6630高21%。

Tao等^[15]采用非水合成路线,以苄醇为配位剂,异丙醇锆为前驱体,在高温高压条件下合成 ZrO_2 悬浮液,然后采用KH-560进行改性得到 ZrO_2 /THF分散体,最后与双酚A型环氧树脂混合、除溶剂、固化得到复合材料。尽管随着纳米粒填充量从10%增加到30%、50%,纳米粒开始相互连接,复合材料仍保持高度透明性,RI也相应从纯环氧基体的1.51增加至1.65,并且以50% ZrO_2 /环氧纳米复合材料为LED芯片的封装材料条件下,与纯环氧树脂封装相比,红色LED的光输出功率提高了13.2%。

除了常用的硅烷偶联剂修饰外,Huang等^[16]在采用钛酸四丁酯制备 TiO_2 纳米粒的过程中,引入钛酸酯偶联剂在 TiO_2 表面形成一层保护层得到 TiO_2 分散体,然后在乙酸乙酯溶剂下与KMT-1252型硅树脂混合制备得到 TiO_2 /硅树脂纳米复合材料。在 TiO_2 质量分数为1%条件下,封装材料的RI从1.42增加到1.60,并且在整个可见光范围内透射率高达88%。此法的亮点在于在超细纳米 TiO_2 纳米颗粒的表面上形成了钛酸酯偶联剂层,保证了 TiO_2 纳米颗粒在硅树脂中的优异分散性及其和硅树脂之间的相容性,因此少量的纳米粒负载即可达到封装材料近13%的RI增幅,同时整个制备工艺简便易行,低成本低毒性,在LED高折射封装材料具有较大潜力。

此外,Liu等^[17-18]采用疏水链烷基对纳米 TiO_2 进行表面修饰,分别采用三甲基(7-辛烯-1基)硅烷

和三甲氧基(十八烷基)硅烷修饰 TiO_2 ,提高了硅树脂类封装材料的折射率。

2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种制备有机/无机复合材料的重要方法,其具体做法可以分为2种:一是将金属醇盐等前驱体溶解在聚合物溶液中,在一定条件下使前驱体水解形成溶胶,再热处理得到半互穿网络的杂化材料;二是将聚合物单体与前驱体溶解在溶剂中,使单体聚合与前驱体水解同时进行形成杂化材料。溶胶-凝胶法制备条件温和,且不易引入杂质,粒子分散均匀,但由于凝胶固化过程中溶剂小分子等的挥发导致体相材料收缩脆裂,因此此法通常用来制备薄膜材料^[19]。

2.1 原位溶胶化

Chen等^[20]最早采用原位溶胶-凝胶法制备透明的光学杂化膜,其所用聚合物单体为甲基丙烯酸甲酯、KH-570,钛酸四丁酯用于制备 TiO_2 网络,经多步旋涂、烘焙工艺得到光滑平整的透明薄膜材料。Wang等^[21]采用三烷氧基封端的聚甲基丙烯酸甲酯,不同的是引入了异丙醇钛与正丁醇锆2种前驱体,最终得到三元透明杂化薄膜。

Lei等^[22]制备了LED封装用硅杂化材料,将道康宁OE-6630硅树脂、正丙醇锆等在丁醇/丁酮共溶剂中混合均匀后,采用乙酸催化水解得到透明溶胶,旋蒸除溶剂、加THF在玻璃片上滴涂成膜,最后固化得到RI高达1.62(ZrO_2 负载量为7%条件下)的杂化膜材料,在400nm波长处透射率高达95%,并且不同填充量的杂化材料中均没有出现纳米粒的团聚。黄敏等^[19]采用溶胶-凝胶法,以KH-560、钛酸四丁酯和四正丁氧基锆为原料合成了具有高透明性、高稳定性的杂化膜材料。

Ding等^[23]将YN1828型环氧树脂与乙酸锌水溶液混合并加入氢氧化钠溶液得到 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ /环氧树脂混合物,高温条件下除去水蒸汽得到 ZnO /环氧树脂杂化物,最终固化得到的纳米复合材料中 ZnO 的负载量为0.06%,其粒径为10~20nm,并且具有优异的透明度与高紫外屏蔽效率。Zhao等^[24]以乙酸锌为前驱体,碱性条件下制备了 ZnO /硅橡胶杂化膜,在乙酸锌用量为5%条件下,杂化膜弹性模量为1MPa,断裂应变高达160%,同时在可见光范围保持较高(>70%)的透明度。

2.2 原位聚合法

原位聚合法用于制备有机无机纳米复合材料是一种较为新颖的方法,与其他方法相比,原位聚合法反应条件温和,制备的复合材料相容性更好,并且纳米粒子分散均匀,材料力学性能优异^[25]。

Hu 等^[26]采用原位本体聚合制备了透明聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/氧化锆纳米复合材料,以异丙醇锆为前驱体制备纳米氧化锆后用 KH-570 进行表面修饰。随着 ZrO_2 用量从 0.5%、1.0% 增加至 15.0%,磨损试验显示 PMMA/ ZrO_2 纳米复合材料的耐刮擦性稳定增加,纳米 ZrO_2 用量为 15% 的复合材料抗划伤性能最好。

Ochi 等^[27]采用双酚 A 二缩水甘油醚、正丙醇锆和六氢邻苯二甲酸酐(HPA)原位聚合,得到环氧/氧化锆杂化材料。HPA 在该体系中起到两个作用:作为改性剂控制锆醇盐的水解和缩合反应,以及作为固化剂与环氧树脂反应形成环氧网络。结果表明,溶胶-凝胶反应和环氧固化同时发生在均匀溶液中,并且容易获得有机-无机杂化材料。该方法制得的纳米粒不同用量的纳米复合材料, ZrO_2 粒径均不超过 10nm,在可见光范围内透光率达到 80% 以上,在纳米粒用量由 0% 增加至 20% 条件下,材料 RI 由 1.542 增加至 1.599。

2.3 其他方法

众所周知,研究者们主要采用非水溶胶-凝胶缩合来制备低聚硅氧烷^[28-33],具有简易环保,还能通过改变单体配合比来控制材料性能,借鉴这种工艺,研究者们将金属氧化物前驱体作为单体参与到聚合物的缩聚过程中,从分子水平上合成具有异金属键的杂化树脂。Zhan 等^[34]制备了一系列具有钛骨架的高折射率硅树脂。以乙烯基三甲氧基硅烷、二苯基硅二醇和 TPT 分别以摩尔配合比 4:6:0、3:6:1、2:6:2 和 1:6:3 进行溶胶-凝胶缩合得到杂化树脂,在 TPT 含量从 0 增加至 30% 条件下,材料的 RI 从 1.56 增加至 1.71,与常规低聚硅氧烷树脂相比,此树脂具有良好的疏水性并具有更高的介电常数(在 1MHz 条件下约 3.9)。由于引入了一些 Ti—O 键并增加了交联密度,杂化材料的第二分解温度和玻璃化转变温度(T_g)随着 TPT 含量的增加而增加,实现通过调节 TPT 的含量来控制杂化材料的物理化学性能。

同样采用非水溶胶-凝胶缩合的方法,Yong 等^[35]成功制备了含有 Si—O—Zr 异金属相透明锆-

苯基硅氧烷混合物,以乙烯基三甲氧基硅烷、二苯基硅二醇和正丙醇锆为单体合成含乙烯基的低聚硅氧烷,以甲基二乙氧基硅烷、二苯基硅二醇和正丙醇锆为单体合成含氢的低聚硅氧烷,最后将两者通过硅氢固化得到杂化材料。其中 Zr—O—Si 异金属相不仅对硅氢固化反应具有催化作用,而且所得封装剂具有高折射率(RI 约 1.58)与高透明度(450nm 处约 88%),较道康宁树脂,表现出高的热稳定性(180℃ 条件下不发黄),此种方法从结构上引入 Zr 原子,可行性高,可应用于 LED 封装领域。

3 结论

随着 LED 封装工业的飞速发展,提高 LED 封装材料的综合性能非常重要,通过引入无机纳米粒或金属元素来制备有机/无机复合材料,不仅能有效提高封装材料的光学性能,还能在一定程度上增强材料的力学、热学性能。溶胶-凝胶法作为最常见的制备方法,在 LED 封装材料领域的应用有所限制,原位聚合法新颖可靠。溶胶-凝胶衍生的含有异金属键的杂化材料的制备方法工艺简单,所得材料性能优异,可应用于大功率 LED 封装材料领域。

参考文献

- [1] Novak B M. Hybrid nanocomposite materials-between inorganic glasses and organic polymers[J]. Advanced Materials, 2010, 5(6): 422-433.
- [2] 崔婷,唐绍裘.有机/无机纳米复合材料的制备[J].中国陶瓷, 2006, 42(1): 56-57.
- [3] López-Manchado M, Herrero B, Arroyo M. Organoclay-natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution mixing methods[J]. Polymer International, 2010, 53(11): 1766-1772.
- [4] Pötschke P, Bhattacharyya A R, Janke A. Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene[J]. Carbon, 2004, 42(5): 965-969.
- [5] 韩英. 锆基纳米氧化物改性有机硅封装胶的研究[D]. 大连: 大连理工大学化工学院, 2013.
- [6] 万冰华, 费敬银, 高文娟. 纳米粒子表面改性研究[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(4): 98-104.
- [7] Sun Y, Gu A, Liang G, et al. Preparation and properties of transparent zinc oxide/silicone nanocomposites for the packaging of high-power light-emitting diodes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(4): 2018-2028.
- [8] 刘伟区, 韩敏健, 王政芳, 等. 一种具有高折射率与力学强度 LED

- 封装材料用改性纳米二氧化硅及制备方法:中国, 103408798A[P].2013-11-27.
- [9] 中科院广州化学有限公司.有机氟改性环氧/纳米 SiO₂LED 复合封装材料及其制法:中国,104530645A[P].2015-04-22.
- [11] Chau J L, Lin Y M, Li A K, et al.Transparent high refractive index nanocomposite thin films[J].Materials Letters,2007,61(14):2908-2910.
- [12] Chen C W, Yang X S, Chiang A S.An aqueous process for the production of fully dispersible t-ZrO₂nanocrystals[J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2009,40(3):296-301.
- [13] Chung P T, Yang C T, Wang S H, et al.ZrO₂/epoxy nanocomposite for LED encapsulation[J].Materials Chemistry & Physics,2012,136(2/3):868-876.
- [14] Chung P T, Chiou S H, Tseng C Y, et al.Preparation and evaluation of a zirconia/oligosiloxane nanocomposite for LED encapsulation[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2016,8(15):9986-9993.
- [15] Tao P, Li Y, Siegel R W, et al.Transparent dispensible high-refractive index ZrO₂/epoxy nanocomposites for LED encapsulation[J].Journal of Applied Polymer Science,2014,130(5):3785-3793.
- [16] Huang P, Shi H Q, Xiao H M, et al.High performance surface-modified TiO₂/silicone nanocomposite[J].Scientific Reports,2017,7(1):5951.
- [17] Liu Y, Lin Z, Zhao X, et al.High refractive index and transparent nanocomposites as encapsulant for high brightness LED packaging[J].IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology,2014,4(7):1125-1130.
- [18] Liao W H, Hsiao S T, Wu Y F, et al.Effect of silane-functionalized TiO₂ on the optical properties and moisture barrier of silicone resin nanocomposites [J]. RSC Advances,2014,4(73):38614-38622.
- [19] 黄敏,黄佐华,林晓丹,等.溶胶-凝胶法制备高折射 GPTMS/TiO₂-ZrO₂ 材料[J].电子与封装,2011,11(8):32-36.
- [20] Chen W C, Lee S J, Lee L H, et al.Synthesis and characterization of trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania hybrid optical thin films[J].Journal of Materials Chemistry,1999,9(12):2999-3003.
- [21] Wang Y, Zhang D, Shi L, et al.Novel transparent ternary nanocomposite films of trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)/zirconia/titania with incorporating networks [J].Materials Chemistry & Physics,2008,110(2):463-470.
- [22] Lei I A, Lai D F, Don T M, et al.Silicone hybrid materials useful for the encapsulation of light-emitting diodes[J].Materials Chemistry & Physics,2014,144(1/2):41-48.
- [23] Ding K H, Wang G L, Zhang M.Preparation and optical properties of transparent epoxy composites containing ZnO nanoparticles[J].Journal of Applied Polymer Science,2012,126(2):734-739.
- [24] Zhao X, Li L, Li Z, et al.Stretchable and transparent silicone/zinc oxide nanocomposite for advanced LED packaging[C].Orlando:Electronic Components and Technology Conference, IEEE,2014.
- [25] 陈中华,张广发.原位聚合制备有机-无机复合材料的研究进展[J].材料导报,2008,22(s1):153-155.
- [26] Hu Y, Zhou S, Wu L.Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization[J].Polymer,2009,50(15):3609-3616.
- [27] Ochi M, Nii D, Harada M.Preparation of epoxy/zirconia hybrid materials via in situ polymerization using zirconium alkoxide coordinated with acid anhydride[J].Materials Chemistry & Physics,2011,129(1/2):424-432.
- [28] Wu K H, Cheng K F, Yang C C, et al.Thermal and optical properties of epoxy/siloxane hybrimer based on sol-gel-derived phenyl-siloxane[J].Open Journal of Composite Materials,2015,5(3):49-59.
- [29] Liu Y, Luan X, Feng Y, et al.Self-adhesive epoxy modified silicone materials for light emitting diode encapsulation[J].Polymers for Advanced Technologies,2017,28(11):1473-1479.
- [30] Tong L, Feng Y K, Sun X J, et al.High refractive index adamantane-based silicone resins for the encapsulation of light-emitting diodes [J]. Polymers for Advanced Technologies,2018,29(8):2245-2252.
- [31] Yong H K, Lim Y W, Lee D, et al.A highly adhesive siloxane LED encapsulant optimized for high thermal stability and optical efficiency[J].Journal of Materials Chemistry C,2016,4(46):10791-10796.
- [32] Zhao M, Feng Y K, Li G, et al.Synthesis of an adhesion-enhancing polysiloxane containing epoxy groups for addition-cure silicone light emitting diodes encapsulant[J].Polymers for Advanced Technologies,2015,25(9):927-933.
- [33] Zhao M, Feng Y, Li Y, et al.Fabrication of siloxane hybrid material with high adhesion and high refractive index for light emitting diodes (LEDs) encapsulation[J].Journal of Macromolecular Science(Part A-Chemistry),2014,51(8):653-658.
- [34] Zhan X, Xing Q, Liu H, et al.A facile method for fabrication of titanium-doped hybrid materials with high refractive index [J].RSC Advances,2014,4(27):13909-13918.
- [35] Yong H K, Bae J Y, Jin J, et al.Sol-Gel derived transparent zirconium-phenyl siloxane hybrid for robust high refractive index LED encapsulant[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2014,6(5):3115-3221.

收稿日期:2018-07-19

修稿日期:2019-10-30