

文章编号 1004-924X(2018)09-2169-05

## 补强型透明电子灌封胶的制备及性能

范敬辉\*, 吴菊英, 马 艳

(中国工程物理研究院 总体工程研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 为了改善透明电子灌封胶的力学性能, 采用加成反应制备了补强型室温固化透明电子灌封胶。首先, 通过开环聚合制备乙烯基封端的聚硅氧烷; 以硅氢基封端的聚硅氧烷为交联剂, 在铂配合物的催化作用下, 制备得到可室温固化的透明型灌封基胶。采用 MQ 硅树脂对基胶进行补强, 研究了 MQ 硅树脂的含量对灌封胶透光性、力学和绝缘性能的影响。结果表明, MQ 硅树脂在含量 15 份时, 补强型灌封胶的可见光透过率、电阻率、拉伸强度分别达到 84%、 $2.77 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、5.2 MPa; MQ 硅树脂的适量加入有效提高了灌封胶的力学性能; 试样在热老化和湿热老化之后仍保持优良的光学、力学和绝缘性能。

**关键词:** MQ 硅树脂; 灌封胶; 透光率; 力学性能; 绝缘性能

**中图分类号:** TP324; TQ322.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20182609.2169

## Preparation and properties of reinforced transparent electronic encapsulant

FAN Jing-hui\*, WU Ju-ying, MA Yan

(*Institute of System Engineering, China Academy of  
Engineering Physics, Mianyang 621999, China*)

\* *Corresponding author, E-mail: fanjh@caep.cn*

**Abstract:** To improve the mechanical property of transparent electronic encapsulant, reinforced transparent electronic encapsulant was obtained by additional method at room temperature. Firstly, vinyl-terminated polysiloxane was synthesized by ring-opening polymerization. Using Si-H-terminated polysiloxane as crosslinking agent and platinum complexes as catalyst, the transparent gum that cured at room temperature was prepared and subsequently reinforced by filling in MQ silicone resin. The influence of the amount of MQ silicone resin on the transmittance, mechanics, and insulation performance of the encapsulant was studied. The results indicate that the tensile strength, transmittance, and resistivity of the encapsulant reach 5.2 MPa, 84%, and  $2.77 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively, when the MQ silicone resin content is 15 phr; the mechanics performance is markedly improved when a suitable quantity of MQ silicone resin is filled in; the mechanics, transmittance, and insulation performance of the encapsulant is excellent after thermal aging, damp and thermal aging.

**Key words:** MQ silicone resin; encapsulant; transmittance; mechanics; insulation

收稿日期: 2018-05-24; 修订日期: 2018-06-29.

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目 (No. U1530102); 四川省科技厅应用基础研究重点项目 (No. 2017JY0149)

## 1 引言

灌封是指借助灌封材料把构成电器件的各部分按规定要求进行连接、密封和保护而实施的一种操作工艺。其作用是强化电子器件的整体性,提高对外来冲击、震动的抵抗力,改善器件的防水、防潮性能<sup>[1-2]</sup>。透明的灌封材料能使所封装的电子器件清晰可见,便于使用和检测。随着电子器件的不断更新,以及品质要求的逐步提高,对无色透明的灌封材料需求越来越大<sup>[3-6]</sup>。柔性电子器件如 OLED, OPV 等高性能产品更需要耐候性佳、绝缘性好和透光率高的材料来进行封装保护<sup>[7-10]</sup>。

硅凝胶是一类重要的透明灌封材料,具有耐老化、绝缘、高透明的特点,并且黏度低、流动性好,适用于灌封精密、微细的部件;但其分子间作用力小,力学性能较差,限制了它在高性能电子器件上的应用<sup>[11-13]</sup>。

为了获得具有良好透明性和力学性能的补强型灌封胶,本文通过开环聚合,制备了室温固化的加成型液体硅橡胶,同时利用 MQ 硅树脂中的乙烯基能够与含氢硅油发生氢硅化反应“集中交联”的特性<sup>[14-15]</sup>,对合成的硅橡胶进行补强。最后,研究了 MQ 硅树脂的用量对灌封胶光学、力学、绝缘性和耐老化性能的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 主要原材料及仪器

实验原材料主要有:八甲基环四硅氧烷(99%,简写作 D4)(日本信越化学工业株式会社);四甲基四乙烯基环四硅氧烷(97%,简写作 V4)、四甲基二乙烯基二硅氧烷(96%)、四甲基氢氧化铵(98%)(美国 Alfa 化学试剂有限公司);含氢硅油(活性氢质量分数为 0.4%~1.2%)、MQ 树脂(M/Q 比值为 0.8)、抑制剂(GE 东芝有机硅化学公司);铂配合物(自制)<sup>[16]</sup>。

实验仪器包括:D90-2F 型电动搅拌器(杭州仪表电机有限公司);NDJ-1 型黏度计(上海金科仪器设备厂);BSA2202S 电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);STA 449 C 型热分析仪(德国 NETZSCH 公司);UV-3150 型紫外可见近

红外分光光度计(日本岛津公司);Instron 1196 电子万能试验机(英国 Instron 公司)。

### 2.2 补强型透明电子灌封胶的制备

#### 2.2.1 乙烯基封端的聚硅氧烷的制备

将 D4、V4、四甲基二乙烯基二硅氧烷按 100:0.96:0.09 的质量比加入三口烧瓶中,升温至 85 °C,抽真空 1 h 进行脱水。解除真空,加入四甲基氢氧化铵催化剂,升温至 120 °C,搅拌聚合 2 h;升温至 180 °C,继续反应 2 h。停止加热,抽真空脱除低分子。

#### 2.2.2 M 组分的配制

将乙烯基封端的聚硅氧烷与铂配合物(Pt 配合物质量分数为  $3.0 \times 10^{-3}$ )混合均匀、真空脱泡,制成黏度为(2 500~3 000) mPa·s 的 M 组分,进行包装。

#### 2.2.3 N 组分的配制

将乙烯基封端的聚硅氧烷与含氢硅油按 100:12 的质量比混合均匀,再加入质量分数为  $2.0 \times 10^{-3}$  的抑制剂,真空脱泡,制成黏度为(2 500~3 000) mPa·s 的 N 组分,进行包装。

#### 2.2.4 灌封胶试样的制备

按配方将 M 组分和 N 组分等量混合均匀制成基胶,并按比例加入 MQ 硅树脂,真空脱泡后,注入模具中,室温 24 h 硫化成型。配方以 100 质量份(100 phr)的基胶为基础(其中:M 和 N 各占 50 phr),MQ 硅树脂按 5,10,15,20 phr 分别加入到基胶中,基本配方见表 1 所示。

表 1 补强型灌封胶的基本配方

Tab. 1 General recipe of reinforced encapsulant with different MQ contents

Component	Gum	MQ (5 phr)	MQ (10 phr)	MQ (15 phr)	MQ (20 phr)
M/phr	50	50	50	50	50
N/phr	50	50	50	50	50
MQ/phr	0	5	10	15	20

#### 2.2.5 老化实验条件

热空气老化实验条件为 70 °C、72 h,湿热老化的试验条件为 70 °C、90% RH、72 h。

## 3 结果与讨论

### 3.1 MQ 硅树脂对灌封胶可见光透过率的影响

MQ 硅树脂含量对灌封胶实验件透光率的影响

响见图 1。由图 1 可见,采用 MQ 硅树脂补强之后实验件的可见光透过率都有所下降,随着 MQ 硅树脂的用量从 5 phr 升至 20 phr,可见光的透过率先升高后稍微降低,在 15 phr 时达到 84%。除 5 phr 用量以外,不同用量 MQ 硅树脂补强的灌封胶在 550 nm 波长处可见光的透过率均在 80% 以上,显示其有良好的透明性。

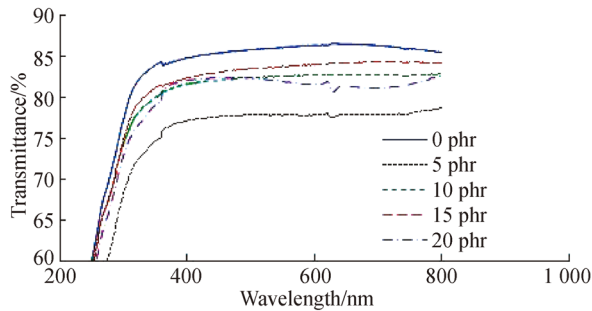


图 1 MQ 含量对电子灌封胶可见光透过率的影响

Fig. 1 Effect of MQ content on transmittance of electrical encapsulant

根据分子设计原理<sup>[4-5]</sup>,折光指数与分子体积成反比,因此相对小分子体积基团的引入会提高材料的折光指数。MQ 硅树脂与乙烯基硅油相比分子量小、乙烯基含量较高,与含氢硅油反应产物分子体积也相对较小。MQ 硅树脂补强的灌封胶中两种链段之间的折光指数差异变大,透明性降低<sup>[6]</sup>。当 MQ 硅树脂的用量达到 15 phr 时,灌封胶中两种链段的体积基本一致,折光指数也较为接近,可见光的透过性最好。

MQ 硅树脂含量为 15 phr 的灌封胶老化后的透光率测试结果见图 2。由图 2 可见,样品的透光率表现为:未老化>热老化>湿热老化,这是因为高温、高湿对硅氢加成反应速率产生了影响。总体来看,MQ 硅树脂对灌封胶透光性的影响较小,说明补强后的灌封胶结构相对稳定。

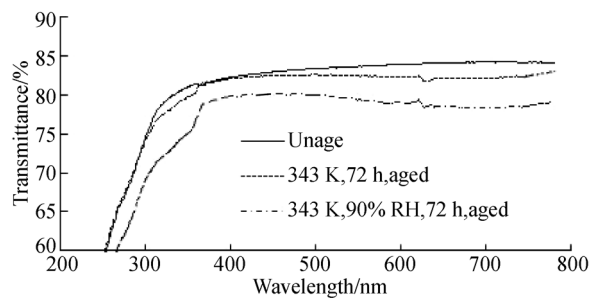


图 2 电子灌封胶可见光透过率

Fig. 2 Transmittance of electrical encapsulant

### 3.2 MQ 硅树脂对灌封胶力学性能的影响

不同 MQ 硅树脂含量的灌封胶实验件的力学性能测试结果见图 3。由图 3 可知,随着 MQ 硅树脂用量的增加,灌封胶的拉伸强度表现为先升高后降低,当 MQ 硅树脂的含量达到 12.5 phr 时,拉伸强度出现最大值;MQ 硅树脂的含量达到 15 phr 时,拉伸强度值为 5.2 MPa。由此说明,含有乙烯基的 MQ 硅树脂可以通过含氢聚硅氧烷与灌封胶产生化学结合,从而提高灌封胶的强度。随着 MQ 硅树脂用量的增加,硅橡胶的交联密度增大,表现为硬度的持续增加。

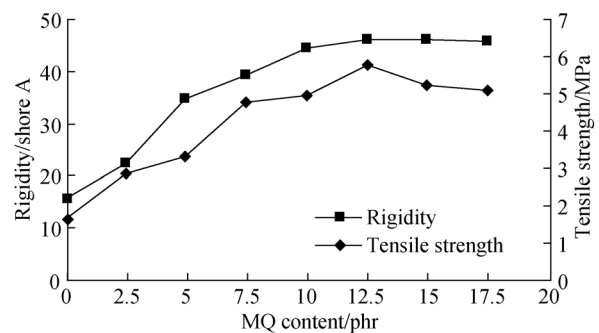


图 3 MQ 含量对电子灌封胶力学性能的影响

Fig. 3 Effect of MQ content on mechanical performance of electrical encapsulant

经过老化试验后,不同用量 MQ 硅树脂补强的灌封胶力学性能见图 4。由图 4 可知,MQ 硅树脂的加入有效提高了灌封胶的抗老化性能。不同含量 MQ 硅树脂补强灌封胶的拉伸强度在老化后的综合表现为:热老化>湿热老化>未老化,湿热老化对灌封胶力学性能的影响不明显,原因在于所制备的灌封胶具有疏水性,适用于电子元器件的绝缘灌封。

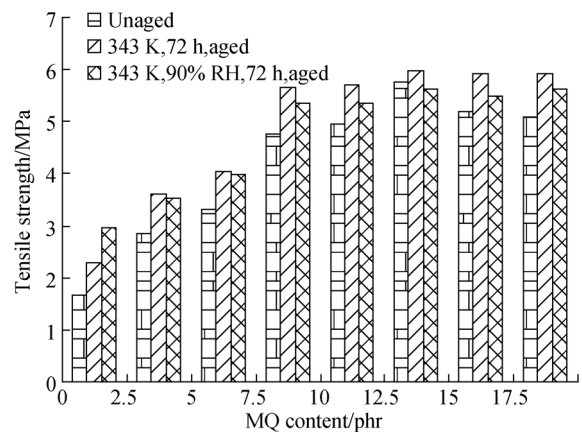


图 4 电子灌封胶的力学性能

Fig. 4 Mechanical performance of electrical encapsulant

### 3.3 MQ 硅树脂对灌封胶电绝缘性能的影响

灌封材料的电绝缘性能主要通过电阻率、介电常数和介质损耗角正切来表征。MQ 树脂用量为 0 phr 和 15 phr 的灌封胶试验件的电绝缘性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出, MQ 树脂用量为 0 phr 和 15 phr 的有机硅灌封胶的体积电阻率、介电常数和介质损耗角正切相差不大, 老化后的体积电阻率有所

提高。分子极性是电绝缘性能的主要决定因素<sup>[17]</sup>。采用 15 phr MQ 硅树脂补强的有机硅橡胶, 在物理机械性能提高的情况下, 绝缘性能没有下降。随着 MQ 树脂的引入, 一方面引入—OH、—CH=CH<sub>2</sub> 等极性基团, 使导电载流子数目和偶极转向增多, 另一方面灌封胶交联密度增大, 限制了极性基团的活动, 极性基团在电场中取向困难。两方面因素共同作用, 使介电性能趋于恒定。

表 2 MQ 树脂对电子灌封胶绝缘性能的影响

Tab. 2 Effect of MQ content on insulation performance of electrical encapsulant

MQ content/phr	Resistivity/ $(\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{14})$			Dielectric constant(1 MHz) $\epsilon$			Dielectric loss factor(1 MHz) $\tan \delta, \times 10^{-2}$		
	State <sup>1</sup>	State <sup>2</sup>	State <sup>3</sup>	State <sup>1</sup>	State <sup>2</sup>	State <sup>3</sup>	State <sup>1</sup>	State <sup>2</sup>	State <sup>3</sup>
0	2.82	4.36	4.42	2.6	2.4	2.6	1.2	1.1	1.0
15	2.77	4.54	4.03	2.7	2.5	2.6	1.2	1.0	1.2

Note: State<sup>1</sup> means unaged; State<sup>2</sup> means 373 K, 72 h, aged; State<sup>3</sup> means 373 K, 90% RH, 72 h, aged.

## 4 结 论

本文利用 MQ 硅树脂中的乙烯基能够与含氢硅油发生氢硅化反应“集中交联”特性对灌封胶进

行补强, 获得了具有良好透明性和力学性能的补强型灌封胶。MQ 硅树脂在含量为 15 phr 时, 拉伸强度达到 5.2 MPa, 灌封胶的透光率达到 84%, 电阻率为  $2.77 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。试样在热老化和湿热老化之后仍能保持优良的光学、力学和绝缘性能。

### 参考文献:

- [1] JIAO M, CHEN X W, RUAN ZH Y. Numerical analysis on potting protection of electronic components in projectile [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35 (S2): 51-56.
- [2] ZHANG K, FAN J H, MA Y. Study on operation technologies of anti-impact encapsulating materials used for precision electron parts and components [J]. *Modern Electronics Technique*, 2012, 35 (22): 192-194.
- [3] QING SH G, ZH H R, WANG R K. Preparation and properties of high transmittance silicone pouring sealant for electronic component [J]. *Insulating Materials*, 2014, 47(5): 41-44.
- [4] GONG S, TODD M, LOCTITE H. Effects of flexibilizer on the properties of liquid microelectronic encapsulation materials [C]. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2002: 239-244.
- [5] DUPUIS R D, KRAMES M R. History, development, and applications of high-brightness visible light-emitting diodes [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2008, 26(9): 1154-1171.
- [6] ZHANG Y, YANG X, ZHAO X. Synthesis and properties of optically clear silicone resin/epoxy resin hybrids [J]. *Polymer International*, 2012, 61(2): 294-300.
- [7] XU T, YAN L, MIAO J, *et al.*. Unlocking the potential of diketopyrrolopyrrole-based solar cells by a pre-solvent annealing method in all-solution processing [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6: 53587-53595.
- [8] XU T, YANG M, LIU J, *et al.*. Wide color-range tunable and low roll-off fluorescent organic light emitting devices based on double undoped ultrathin emitters [J]. *Organic Electronics*, 2016, 37: 93-99.
- [9] XU T, ZHANG Y X, WANG B, *et al.*. Highly simplified reddish orange phosphorescent organic light-emitting diodes incorporating a novel carrier-and exciton-confining spiro-excimer-forming host for reduced effi-

- ciency roll-off [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9 (3): 2701-2710.
- [10] XU T, ZHOU J G, HUANG C C, *et al.*. Highly simplified tandem organic light-emitting devices incorporating a green phosphorescence ultrathin emitter within a novel interface exciplex for high efficiency [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9 (12): 10955-10962.
- [11] JIANG S D, BAI Z M, TANG G. Fabrication and characterization of graphene oxide-reinforced poly (vinylalcohol)-based hybrid composites by the sol-gel method [J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 102(4): 51-58.
- [12] LI Y, ZH M, LI G. Preparation and performance of silicone materials for LED encapsulation [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015, 31(1): 41-46.
- [13] CH J H, LI G Y, HU X S. Preparation and properties of room temperature vulcanizing silicone encapsulant with thermal conductivity and flame retardance [J]. *Materials Reviews*, 2011, 25(4): 1-5.
- [14] DI M W, HE S Y, LI R Q, *et al.*. Radiation effect of 150 keV protons on methyl silicone rubber reinforced with MQ silicone resin [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006, 248(1): 31-36.
- [15] WANG X X. Effect of MQ silicone resin on property of LTV [J]. *Silicone Material*, 2001, 15(1): 27-29.
- [16] ZH P ZH, WANG H T, KAN CH Y. The catalyst for hydrosilation [J]. *Silicone Material*, 1995, 9(1): 1-5.
- [17] WANG F F, ZH P H, GAO M Z. Research on the dielectric characteristics of Nano-SiC / silicone rubber composites [J]. *Journal of Harbin University of Science and Technology*, 2015 (3): 1-5.

#### 作者简介:



范敬辉(1971—),女,黑龙江黑河人,高级工程师,1994年于哈尔滨电工学院获得学士学位,主要从事光电子器件封装材料制备及应用的研究。E-mail: fanjh@caep.cn



吴菊英(1969—),女,四川泸州人,高级工程师,1993年、2000年于四川大学分别获得学士、硕士学位,主要从事聚合物合成及表征的研究。E-mail: wujy@caep.cn