



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102286261 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201110197331. 5

(22) 申请日 2011. 07. 14

(73) 专利权人 上海本诺电子材料有限公司

地址 200230 上海市徐汇区华泾路 1305 弄  
华泾工业园 18 幢 B 座 3F

(72) 发明人 关宁 黄健翔 黄福伟 杨菲

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 郭国中

(56) 对比文件

CN 101302413 A, 2008. 11. 12,  
WO 90/02768 A1, 1990. 03. 22,  
CN 101186796 A, 2008. 05. 28,

审查员 蔡文倩

(51) Int. Cl.

C09J 163/00 (2006. 01)

C09J 9/02 (2006. 01)

C09J 11/04 (2006. 01)

C09J 11/06 (2006. 01)

H01L 33/56 (2010. 01)

权利要求书2页 说明书8页

### (54) 发明名称

LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电  
胶粘剂

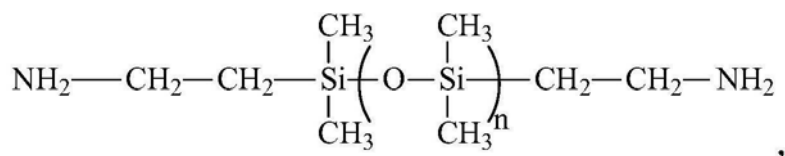
### (57) 摘要

本发明涉及一种 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂及其制备方法, 该有机硅导电胶包含 10~20 重量份有机硅环氧树脂、7~20 重量份有机硅固化剂、60~85 重量份银粉导电填料、0. 1~0. 3 重量份固化促进剂、0. 3~0. 7 重量份界面补强剂硅烷偶联剂。本发明的导电胶在低温下贮存时间超过 6 个月, 室温下粘度增加 25% 的时间超过 48h。固化后热分解温度 (2% 质量失重温度) >300℃, 室温小片推力 >5Kgf/die (2×2mm), 体积电阻率  $\leq 3. 0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。该胶粘剂具有良好的贮存稳定性, 固化后具有优异的导电性、耐热性和耐 UV 性。

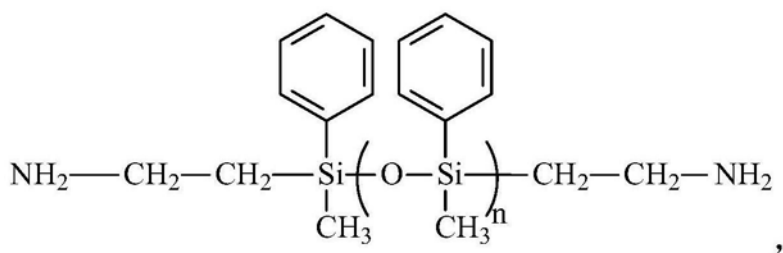
1. 一种 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂, 其特征在于, 包含具有以下重量份的组份:

有机硅环氧树脂	10~20
有机硅固化剂	7~20
银粉导电填料	60~85
固化促进剂	0.1~0.3
界面补强剂硅烷偶联剂	0.3~0.7;

所述有机硅固化剂的结构为:



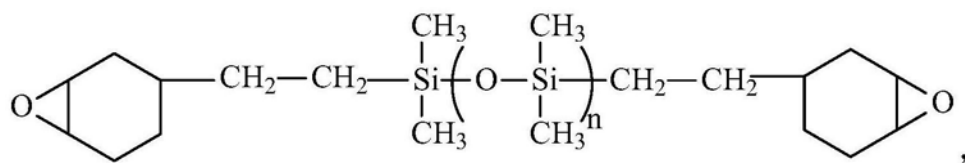
其中,  $n=1 \sim 6$ ; 或



其中,  $n=1 \sim 6$ 。

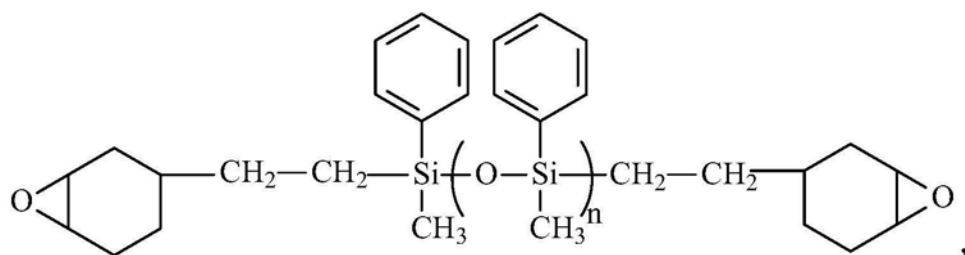
2. 根据权利要求 1 所述的 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂, 其特征在于, 所述有机硅环氧树脂为选自下列的一种或两种以上:

a. 端基为脂环环氧基团的硅油, 结构为:



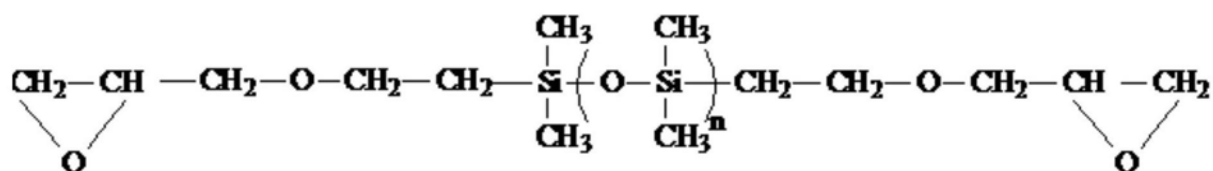
其中,  $n=1 \sim 6$ ;

b. 端基为脂环环氧基团的甲基苯基硅油, 结构为:



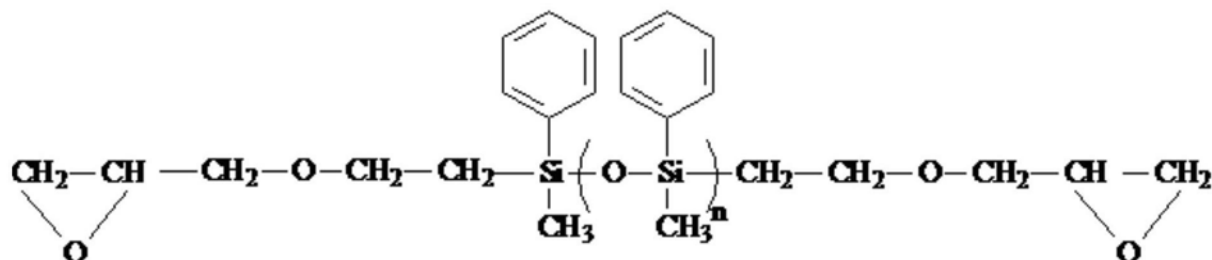
其中,  $n=1 \sim 6$ ;

c. 端基为环氧基团的甲基硅油, 结构为:



,其中,  $n=1 \sim 6$ ;

d. 端基为环氧基团的甲基苯基硅油, 结构为:



,其中,  $n=1 \sim 6$ 。

3. 根据权利要求1所述LED用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂,其特征在于,所述固化促进剂为2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑啉、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二氨基-6[2'-甲基咪唑-(1'乙基)]-S-三嗪中的一种或者多种混合物。

4. 根据权利要求1所述的LED用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶,其特征在于,所述银粉导电填料为颗粒D90小于50微米的片状银粉、球状银粉、无定型银粉中的一种或者它们的混合物。

5. 根据权利要求1所述的LED用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂,其特征在于,所述界面补强剂硅烷偶联剂为3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷。

## LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及 LED 有机硅导电胶粘剂,具体地说,是一种氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂。

### 背景技术

[0002] 人类自跨入 21 世纪以来,能源形势日益严峻,而节约能源比开发新能源更经济、更环保,应放在首位。当前,照明约占世界总能耗的 20% 左右。若用能耗低、寿命长、安全、环保的光源取代低效率、高耗电量的传统光源,无疑将带来一场世界性的照明革命 [ 杨雄发, 伍川, 董红, 等. LED 封装用有机硅材料的研究进展. 有机硅材料, 2009, 23, 47~50 ]。

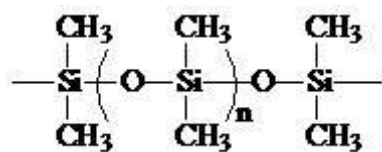
[0003] 超高亮度 LED 消耗的电能仅是传统光源的 1/10, 具有不使用严重污染环境的汞、体积小、寿命长等优点。随着超高亮度 LED 性能的改进, 大功率 LED 有望取代白炽灯等照明光源, 成为第四代照明光源 [ 王晓明, 郭伟玲, 高国, 等. LED——新一代照明光源. 现代显示, 2005, 53, 15~20 ]。

[0004] 随着大功率 LED 的发展, 客户对封装过程中使用的材料提出了越来越高的要求, 新的材料不仅要满足客户生产的工艺要求, 同时对材料的耐 UV 性能和耐热性提出了新的挑战。

[0005] 用于大功率 LED 芯片固定的导电胶粘剂直接影响最终产品的光学性能和可靠性, 大功率 LED 对导电银胶的要求是高导电、高导热性能和高剪切强度。传统的环氧导电粘接剂粘接性能优异, 但是环氧树脂基体往往不耐 UV, 在 UV 光和热的综合作用下, 其易发生黄变从而影响 LED 发光寿命。因此不适合用于能发射紫外波长的 LED 和大功率 LED, 以及在户外使用。

[0006] 目前, 使用的另一种胶粘剂是硅氧烷类胶粘剂, 具有硅氧主链结构, 结构式如下所示:

[0007]



[0008] 具有较强的耐紫外性, 因此适用于任何紫外光照场合。日本信越化学工业 (信越シリコーン) 的 SMP-2800L, 日本藤仓化成 (藤倉化成) 的单组份含溶剂有机硅导电胶 (DOTITE 的 XA-819A 和 FX-730), 便是此类产品。因为聚硅氧的主链的极性较小, 所以上述所述的导电胶的粘接性较差, 芯片推力偏小, 室温小片推力 <5Kgf/die (2×2mm)。

[0009] 综上所述, 尚需开发一种新型的胶粘剂, 不仅具有耐高温性能和耐 UV 性能, 而且具有良好的粘接性能。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂,

将聚硅氧烷和环氧树脂两者的优势结合,不仅可以保留聚硅氧烷树脂的耐高温性能和耐 UV 性能,而且可使产品具有良好的粘接性能。

[0011] 本发明的 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂,包含具有以下重量份的组份:

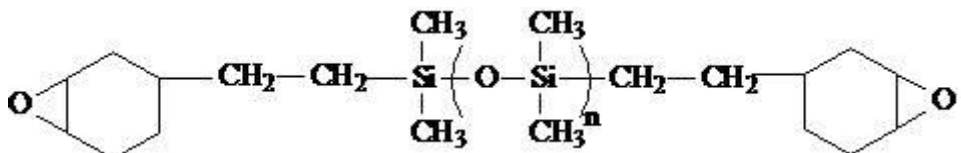
[0012]

有机硅环氧树脂	10~20
有机硅固化剂	7~20
银粉导电填料	60~85
固化促进剂	0.1~0.3
界面补强剂硅烷偶联剂	0.3~0.7

[0013] 根据本发明,所述的有机硅环氧树脂选自下组中的一种或两种以上:

[0014] a. 端基为脂环环氧基团的硅油 SiMAET

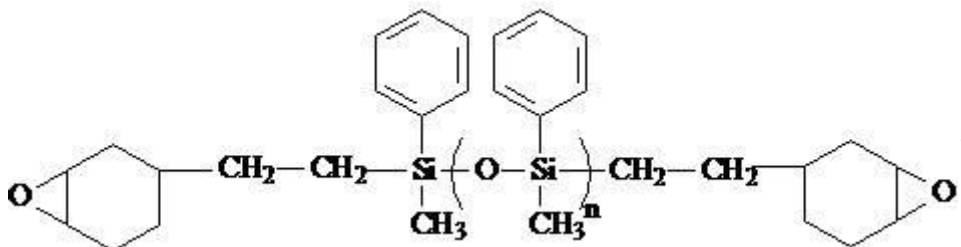
[0015]



[0016] 其中,  $n=1\sim6$ ;

[0017] b. 端基为脂环环氧基团的甲基苯基硅油 SiMPAET

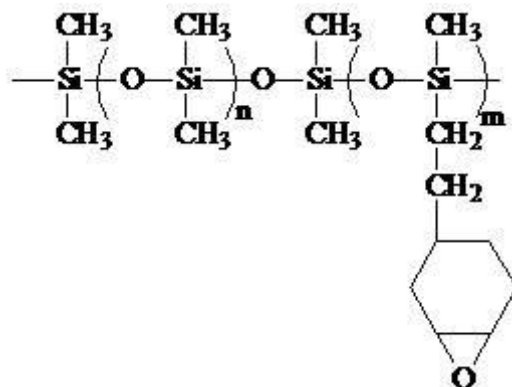
[0018]



[0019] 其中,  $n=1\sim6$ ;

[0020] c. 侧基为脂环环氧基团的硅油 SiMAE

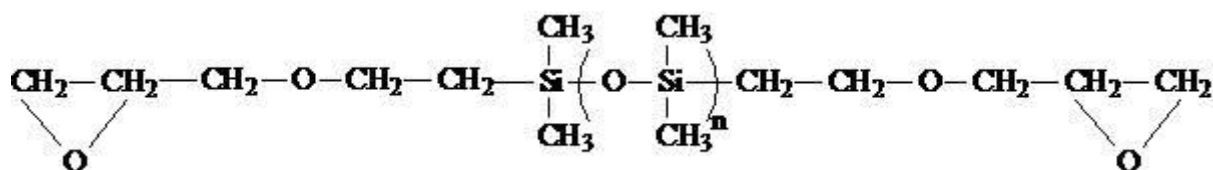
[0021]



[0022] 其中,  $n/m=1\sim6$ ;

[0023] d. 端基为环氧基团的甲基硅油 SiMET

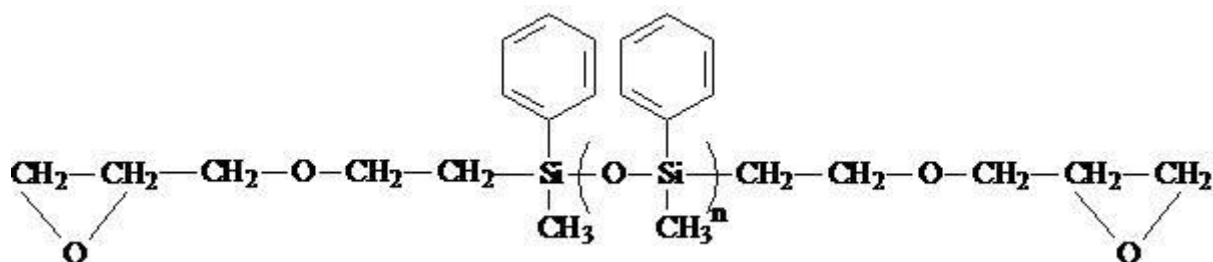
[0024]



[0025] 其中,  $n=1 \sim 6$ ;

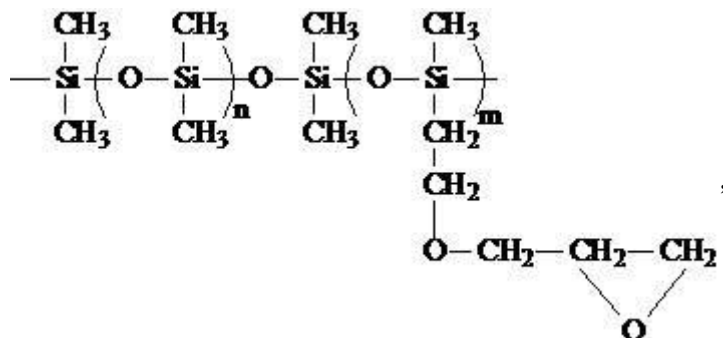
[0026] e. 端基为环氧基团的甲基苯基硅油 SiMPET

[0027]



[0028] 其中,  $n=1-6$ ;

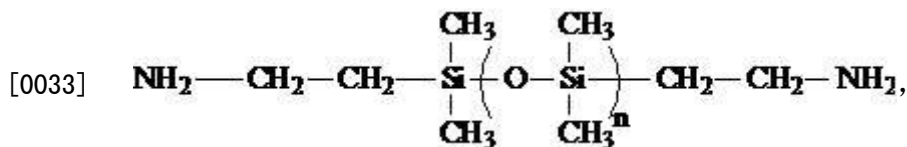
[0029] f. 侧基为环氧基团的硅油 SiME



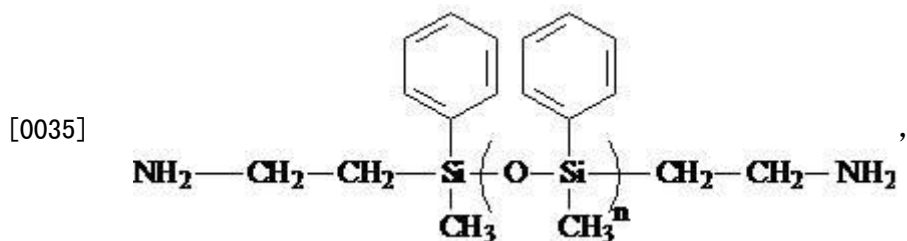
[0030]

[0031] 其中,  $n/m=1\sim 6$ 。

[0032] 根据本发明,所述的有机硅固化剂为 SiMNH:



[0034] 其中,  $n=1\sim 6$ ;或 SiMPNH:



[0036] 其中,  $n=1-6$ 。

[0037] 根据本发明,所述固化促进剂为 2MZ:2-甲基咪唑、2E4MZ:2-乙基-4-甲基咪唑、2PZ:2-苯基咪唑、1B2MZ:1-苄基-2-甲基咪唑、2MZL:2-甲基咪唑啉、2P4MZ:2-苯基-4-甲基咪唑、2MZ-CN:1-氰乙基-2-甲基咪唑、2PZ-CN:1-氰乙基-2-苯基咪唑、2E4MZ-CN:1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2MZ-A:2,4-二氨基-6[2'-甲基咪唑-(1')]-乙基-S-三嗪中的一种。

[0038] 根据本发明,所述导电填料为颗粒 D90 小于 50 微米的片状银粉、球状银粉、无定型银粉中的一种或者它们的混合物,其中颗粒 D90 是指样品的累计粒度分布数达到 90% 时所对应的粒径。

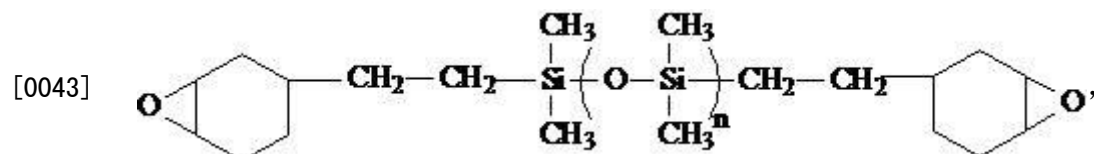
[0039] 根据本发明,所述界面补强剂硅烷偶联剂为 dowcoring z6040,化学成分为 3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷。

[0040] 本发明具有如下有益效果:本发明的导电胶在低温下贮存时间超过 6 个月,室温下粘度增加 25% 的时间超过 48h。固化后热分解温度(2% 质量失重温度) $>300^{\circ}\text{C}$ ,室温小片推力 $>5\text{Kgf/die}$ ( $2\times 2\text{mm}$ ),体积电阻率 $\leq 3.0\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 。该胶粘剂具有良好的贮存稳定性,固化后具有优异的导电性、耐热性和耐 UV 性。

### 具体实施方式

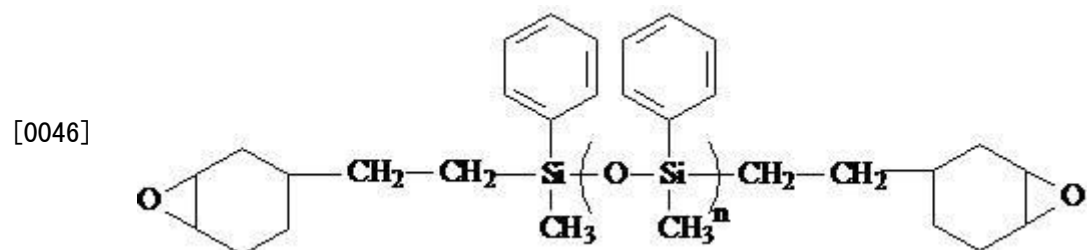
[0041] 以下结合具体实施例,对本发明做进一步说明。应理解,以下实施例仅用于说明本发明而非用于限制本发明的范围。

[0042] 如本文所用, SiMAET 是指端基为脂环环氧基团的硅油,结构为:



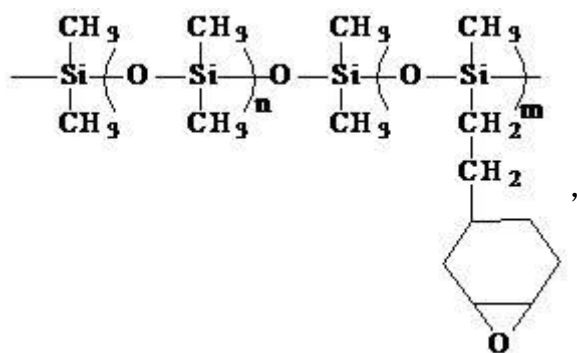
[0044] 其中,  $n=1\sim 6$ ;

[0045] SiMPAET 是指端基为脂环环氧基团的甲基苯基硅油,结构为:



[0047] 其中,  $n=1\sim 6$ ;

[0048] SiMAE 是指侧基为脂环环氧基团的硅油,结构为:

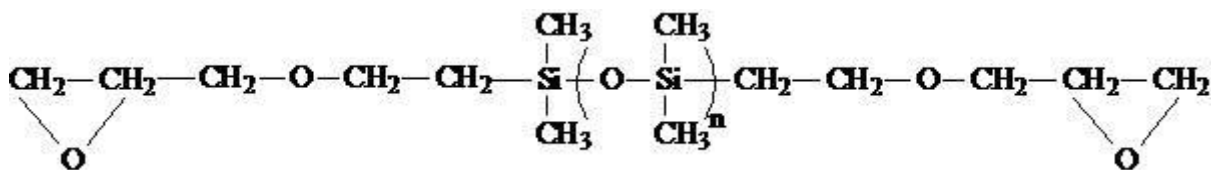


[0049]

[0050] 其中,  $n/m=1\sim 6$ ;

[0051] SiMET 是指端基为环氧基团的甲基硅油, 结构为:

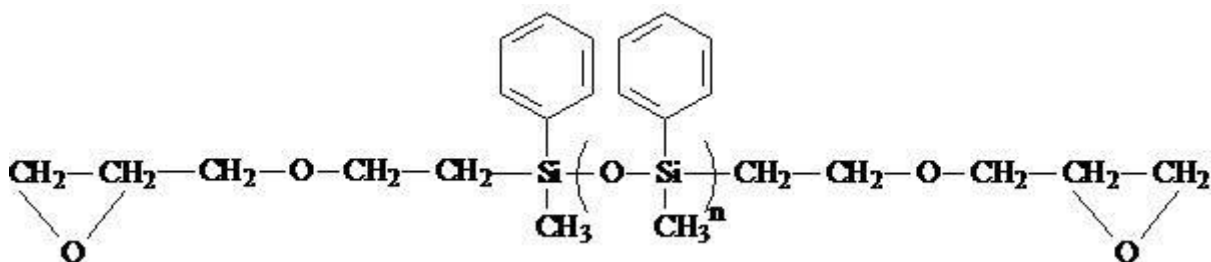
[0052]



[0053] 其中,  $n=1\sim 6$ ;

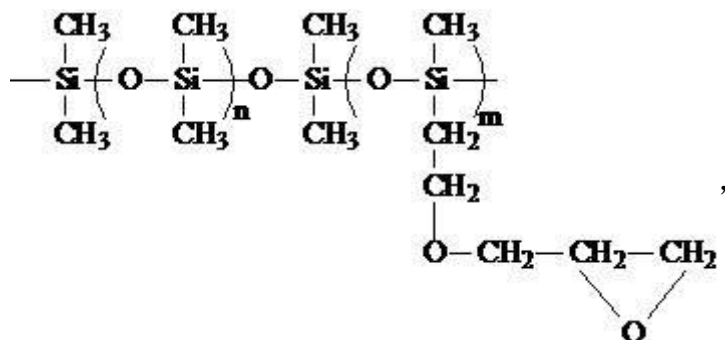
[0054] SiMPET 是指端基为环氧基团的甲基苯基硅油, 结构为:

[0055]



[0056] 其中,  $n=1\sim 6$ ;

[0057] SiME 是指侧基为环氧基团的硅油, 结构为:

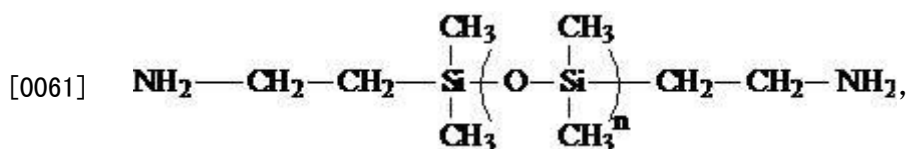


[0058]

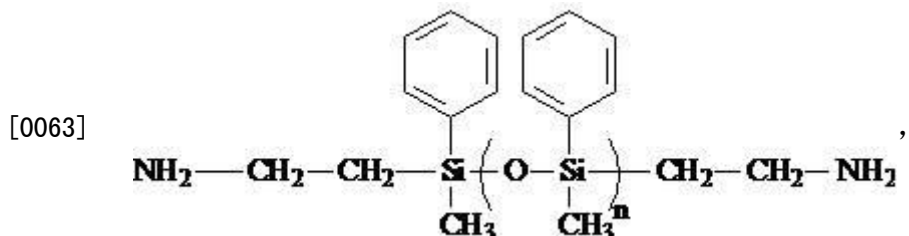
[0059] 其中,  $n/m=1\sim 6$ 。

[0060] 如本文所用,有机硅固化剂为 SiMNH,结构式为:





[0062] 其中,  $n=1\sim 6$ ; 或 SiMPNH, 结构式为:



[0064] 其中,  $n=1-6$ 。

[0065] 如本文所用, 固定促进剂及其对应的缩写如下:

[0066] 2MZ: 2-甲基咪唑、2E4MZ: 2-乙基-4-甲基咪唑、2PZ: 2-苯基咪唑、1B2MZ: 1-苄基-2-甲基咪唑、2MZL: 2-甲基咪唑啉、2P4MZ: 2-苯基-4-甲基咪唑、2MZ-CN: 1-氰乙基-2-甲基咪唑、2PZ-CN: 1-氰乙基-2-苯基咪唑、2E4MZ-CN: 1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2MZ-A: 2,4-二氨基-6[2'-甲基咪唑-(1')]乙基-S-三嗪。

[0067] 在以下实施例中, 所用银粉导电填料颗粒的 D90 小于 50 微米, 为片状银粉、球状银粉、无定型银粉中的一种或者它们的混合物。所用界面补强剂硅烷偶联剂为 dowcoring z6040。

[0068] 实施例 1~5

[0069] 实施例 1~5 的 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂的组份 (重量份数) 及性能如表 1 所示。

[0070] 表 1 实施例 1~5 的组分及性能

[0071]

实施例		1	2	3	4	5
组份	SiMAET	5	7.5	10	10	0
	SiMPAET	5	7.5	10	0	10
	SiMNH	8	12	16	9	7
	银粉	82	73	64	81	83
	固化促进剂种类	2PZ	1B2MZ	2P4MZ	2PZ-CN	2MZ-A
	固化促进剂份数	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1
	Z6040	0.7	0.5	0.3	0.7	0.7
性能	折射率	1.47	1.47	1.47	1.43	1.50
	玻璃化转变温度/℃	119	118	122	99	130
	芯片推力 2mm×2mm	8.8	8.7	8.7	7.7	11.0
	电阻率/ $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$	1.9	2.5	2.9	2.0	1.8

[0072] 由表 1 可知, 折射率为 1.43~1.50, 玻璃化转变温度为 99~130℃, 2mm×2mm 芯片推力为 7.7~11.0Kgf (25℃), 电阻率为  $1.8\times 10^{-4}\sim 2.9\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$

[0073] 实施例 6~10

[0074] 实施例 6~10 的 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂的组份（重量份数）及性能如表 2 所示。

[0075] 表 2 实施例 6~10 的组分及性能

[0076]

实施例		6	7	8	9	10
组份	SiMAET	5	7.5	10	10	0
	SiMAE	5	7.5	10	0	10
	SiMPNH	10	15	20	10	10
	银粉	80	70	60	80	80
	固化促进剂种类	2MZ	2E4MZ	2MZL	2MZ-CN	2E4MZ-CN
	固化促进剂份数	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1
	Z6040	0.7	0.5	0.3	0.7	0.7
性能	折射率	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	玻璃化转变温度/℃	96	97	100	137	91
	芯片推力 2mm×2mm	6.5	6.5	6.4	7.0	5.9
	电阻率/ $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$	2.0	2.5	3.0	2.0	2.0

[0077] 由表 2 可知, 折射率为 1.50, 玻璃化转变温度为 91~137℃, 2mm×2mm 芯片推力为 5.9~7.0Kgf (25℃), 电阻率为  $2.0\times 10^{-4}\sim 3.0\times 10^{-4}\text{W}\cdot\text{cm}$ 。

[0078] 实施例 11~15

[0079] 实施例 11~15 的 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂的组份（重量份数）及性能如表 3 所示, 折射率为 1.43~1.50, 玻璃化转变温度为 93~125℃, 2mm×2mm 芯片推力为 6.5~10.3Kgf (25℃), 电阻率为  $1.8\times 10^{-4}\sim 2.9\times 10^{-4}\text{W}\cdot\text{cm}$ 。

[0080] 表 3 实施例 11~15 的组分及性能

[0081]

实施例		11	12	13	14	15
组份	SiMET	5	7.5	10	10	0
	SiMPET	5	7.5	10	0	10
	SiMNH	8	12	16	9	7
	银粉	82	73	64	81	83
	固化促进剂种类	2PZ	1B2MZ	2P4MZ	2PZ-CN	2MZ-A
	固化促进剂份数	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1
	Z6040	0.7	0.5	0.3	0.7	0.7
性能	折射率	1.47	1.47	1.47	1.43	1.50
	玻璃化转变温度/℃	110	112	115	93	125
	芯片推力 2mm×2mm	7.7	7.7	7.5	6.5	10.3
	电阻率/ $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$	1.9	2.5	2.9	2.0	1.8

[0082] 实施例 16~20

[0083] 实施例 16~20 的 LED 用氨基固化体系环氧功能化有机硅导电胶粘剂的组份（重量

份数) 及性能如表 4 所示, 折射率为 1.50, 玻璃化转变温度为 85~130℃, 2mm×2mm 芯片推力为 5.8~7.0Kgf (25℃), 电阻率为  $2.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4} \text{W} \cdot \text{cm}$ 。

[0084] 表 4 实施例 16~20 的组分及性能

[0085]

实施例		16	17	18	19	20
组份	SiMET	5	7.5	10	10	0
	SiME	5	7.5	10	0	10
	SiMPNH	10	15	20	10	10
	银粉	80	70	60	80	80
	固化促进剂种类	2MZ	2E4MZ	2MZL	2MZ-CN	2E4MZ-CN
	固化促进剂份数	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1
	Z6040	0.7	0.5	0.3	0.7	0.7
性能	折射率	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
	玻璃化转变温度/℃	91	91	93	130	85
	芯片推力 2mm×2mm	6.5	6.3	6.3	7.0	5.8
	电阻率/ $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	2.0	2.5	3.0	2.0	2.0

[0086] 同时经测试, 本发明的导电胶在低温贮存时间超过 6 个月, 室温下粘度增加 25% 时间超过 48h。

[0087] 固化后热分解温度 (2% 质量失重) >300℃, 室温小片推力 >5Kgf/die (2×2mm), 体积电阻率  $\leq 3.0 \times 10^{-4} \text{W} \cdot \text{cm}$ , 具有优异的导电性、耐热性和耐 UV 性。