



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103044918 A

(43) 申请公布日 2013.04.17

(21) 申请号 201110306182.1 *C09J 183/04* (2006.01)

(22) 申请日 2011.10.11 *C09J 183/05* (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院化学研究所 *C09J 183/07* (2006.01)

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街 2 *C09J 163/00* (2006.01)

号

(72) 发明人 张瑛 黄伟 赵晓娟 杨欣

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

31002

代理人 李柏

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/05 (2006.01)

C08L 83/07 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

H01L 33/56 (2010.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料

(57) 摘要

本发明涉及适合于发光二极管封装用的具有优良耐热、耐紫外老化等性能的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料。以有机硅树脂的重量份为基准,其组分及含量为:有机硅树脂 100 重量份,环氧树脂 5 ~ 100 重量份,有机硅树脂用量 0.0001 ~ 0.005% 的有机硅树脂固化催化剂,及环氧树脂用量 0.001 ~ 1% 的环氧树脂固化催化剂。所述的有机硅树脂中含有硅氢、硅乙烯和硅苯基基团,在室温下为液体,折光率为 1.51 ~ 1.54,粘度为 500 ~ 20000 厘泊;所述的环氧树脂为不含芳香结构的环氧树脂。本发明的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料可用于光电器件的封装或者用作光学胶粘剂,尤其适合于用作 LED 的封装材料。

1. 一种发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 以有机硅树脂的重量份为基准, 其特征是:

有机硅树脂 100 重量份

环氧树脂 5 ~ 100 重量份

有机硅树脂用量 0.0001 ~ 0.005% 的有机硅树脂固化催化剂

环氧树脂用量 0.001 ~ 1% 的环氧树脂固化催化剂;

所述的有机硅树脂中含有硅氢、硅乙烯和硅苯基基团;

所述的环氧树脂为不含芳香结构的环氧树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 其特征是:

有机硅树脂 100 重量份

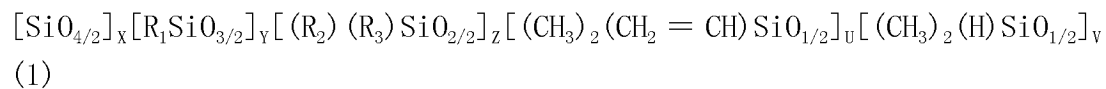
环氧树脂 10 ~ 50 重量份

有机硅树脂用量 0.0005 ~ 0.001% 的有机硅树脂固化催化剂

环氧树脂用量 0.005 ~ 0.5% 的环氧树脂固化催化剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 其特征是: 所述的有机硅树脂中含有硅氢、硅乙烯和硅苯基基团的有机硅树脂, 在室温下为液体, 折光率为 1.51 ~ 1.54, 粘度为 500 ~ 20000 厘泊。

4. 根据权利要求 3 所述的发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 其特征是: 所述的有机硅树脂中含有硅氢、硅乙烯和硅苯基基团的有机硅树脂具有以下结构:



其中: R_1 是 C_6H_5 或 C_6H_5 与 CH_3 的组合; R_2 、 R_3 独立地是 CH_3 、 C_6H_5 中的一种或其组合; x , y , z , u , v 是各官能硅氧结构单元在所述有机硅树脂中各自所占的摩尔份数, $x+y+z+u+v = 100\%$, 其中, $x = 0 \sim 25\%$, $y = 10 \sim 80\%$, $z = 0 \sim 25\%$, $u = 10 \sim 20\%$, $v = 10 \sim 20\%$, 且 $u/v = 0.8 \sim 1.2$ 。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 其特征是: 所述的环氧树脂为不含芳香结构的环氧树脂是氢化双酚 A 环氧树脂、脂环族环氧树脂或它们的混合物。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 其特征是: 所述的有机硅树脂固化催化剂为 H_2PtCl_6 、 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 或 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 中的一种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 其特征是: 所述的环氧树脂固化催化剂为 β 二酮金属络合物。

8. 根据权利要求 7 所述的发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 其特征是: 所述的 β 二酮金属络合物是结构为 $\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Y}$ 的 β 二酮的铜、钴、锌、镉、铝、锰、铬或镍金属络合物; 其中 x , y 独立地是 CH_3 或者 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

发光二极管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料

技术领域

[0001] 本发明属于有机硅高分子领域,特别涉及适合于发光二极管(LED)封装用的具有优良耐热、耐紫外老化等性能的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料。

背景技术

[0002] 基于LED的半导体照明技术具有广泛的节能前景。近年来,大功率白光LED制造技术、小功率白光LED集成照明技术、LED背光源技术等领域都有了飞跃式的发展,LED发光效率、亮度和稳定性有了大幅度的提高。在制造白光LED器件和背光源器件的过程中,除了芯片制造技术、荧光粉制造技术和散热技术外,LED封装材料的性能对其发光效率、亮度以及使用寿命也将产生显著的影响。过去几十年,环氧树脂因其具有良好的力学性能、粘结性能、高透明性及成本低等特点而被广泛用作LED封装材料。但随着LED功率和亮度的不断提高,传统的环氧树脂在耐老化性能方面已经不能满足实际要求。例如,环氧树脂在使用过程中由于紫外光的照射和热老化均会使其出现颜色变黄,透光率下降,从而大大缩短了LED的使用寿命。

[0003] 近年来,有机硅材料因其具有出色的耐紫外光和热老化性能,吸引了越来越多的LED制造商的关注,被认为最有希望成为下一代大功率LED的封装材料。有机硅材料的主要缺点是机械强度较低,粘结性能差;用此作为LED封装材料使用时,会导致器件的可靠性较低。

[0004] 为了将有机硅材料的优点和环氧树脂的优点相结合,人们通过物理共混和化学改性的方法,发展了有机硅改性环氧树脂材料。化学改性,也就是将有机硅链段引入到环氧树脂的分子结构中,如USP6632892所公开的技术方案。一般来说,环氧树脂和有机硅材料的溶解度参数相差比较大,两者的相容性较差,因此物理共混的办法需要添加表面活性剂来提高有机硅和环氧树脂的相容性,如USP6800373所公开的技术方案。

[0005] 化学改性方法在环氧树脂中引入的有机硅组份的含量有限,因此对环氧树脂耐热和紫外老化性能的提高有限;物理改性一方面需要添加表面活性剂,而表面活性剂的耐热和紫外老化性能较差,另一方面也很难得到高透明的材料。此外,上述物理共混和化学改性方法中,环氧树脂的固化均需要使用酸酐固化剂,使材料的耐热和紫外老化性能降低。

[0006] 环氧树脂和有机硅材料的相容性差的根源在于两者的极性相差很大。因此如果能够提高有机硅材料的极性,同时降低环氧树脂的极性,将大大增加两者的相容性。在本发明中,通过将硅苯基引入到有机硅树脂中来提高有机硅树脂的极性,同时使用不含芳香结构的环氧树脂,使有机硅树脂和环氧树脂具有良好的相容性,从而克服前述改性方法的缺点。同时,在本发明中,环氧树脂的固化只使用少量的催化剂,不使用酸酐作为固化剂,避免了耐热和紫外老化性能的降低。

[0007] 此外,LED封装材料的折射率对LED的器件的发光效率有着显著影响。由于作为LED芯片材料的GaN等材料具有高的折射率(约为2.2),为了能够有效的减少界面折射带来的光损失,尽可能提高取光效率,要求LED封装材料的折射率尽可能高。传统的硅胶或硅

树脂材料的折光指数仅为 1.41, 而理想封装材料的折光指数应该尽可能的接近 GaN 的折光指数。本发明的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的折光率在 1.5 以上, 有利于提高 LED 器件的发光效率。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有环氧树脂封装材料耐紫外和高温老化性能低, 以及有机硅材料粘结性能较差的缺陷, 提供一种耐紫外和高温老化的具有优良粘结性能、折光率在 1.5 以上, 适合于 LED 封装用的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料。

[0009] 本发明的耐紫外和高温老化的发光二级管封装用有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料, 以有机硅树脂的重量份为基准, 其组分及含量为:

[0010] 有机硅树脂 100 重量份

[0011] 环氧树脂 5 ~ 100 重量份

[0012] 有机硅树脂用量 0.0001 ~ 0.005% 的有机硅树脂固化催化剂

[0013] 环氧树脂用量 0.001 ~ 1% 的环氧树脂固化催化剂;

[0014] 优选组分及含量为:

[0015] 有机硅树脂 100 重量份

[0016] 环氧树脂 10 ~ 50 重量份

[0017] 有机硅树脂用量 0.0005 ~ 0.001% 的有机硅树脂固化催化剂

[0018] 环氧树脂用量 0.005 ~ 0.5% 的环氧树脂固化催化剂。

[0019] 所述的有机硅树脂中含有硅氢、硅乙烯和硅苯基基团, 在室温下为液体, 折光率为 1.51 ~ 1.54, 粘度为 500 ~ 20000 厘泊。由不同官能硅氧结构单元构成 (四官能硅氧结构单元、三官能硅氧结构单元、双官能硅氧结构单元和单官能硅氧结构单元), 具有以下结构:

[0020] $[\text{SiO}_{4/2}]_x [\text{R}_1\text{SiO}_{3/2}]_y [(\text{R}_2)(\text{R}_3)\text{SiO}_{2/2}]_z [(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}]_u [(\text{CH}_3)_2(\text{H})\text{SiO}_{1/2}]_v$

[0021] (1)

[0022] 其中: R_1 是 C_6H_5 或 C_6H_5 与 CH_3 的组合; R_2 、 R_3 独立地是 CH_3 、 C_6H_5 中的一种或其组合; X, Y, Z, U, V 是各官能硅氧结构单元在所述有机硅树脂中各自所占的摩尔份数, $X+Y+Z+U+V = 100\%$, 其中, $X = 0 \sim 25\%$, $Y = 10 \sim 80\%$, $Z = 0 \sim 25\%$, $U = 10 \sim 20\%$, $V = 10 \sim 20\%$, 且 $U/V = 0.8 \sim 1.2$ 。其中的硅苯基含量使有机硅树脂的折光率在 1.51 ~ 1.54 之间, 如果硅苯基含量太高或太低, 有机硅树脂的折光率不在上述范围, 将导致其与环氧树脂的相容性变差, 难以得到高透明的杂化材料。

[0023] 上述有机硅树脂可以通过将四官能有机硅单体、三官能有机硅单体、双官能的有机硅单体及单官能有机硅单体按照上述 $X+Y+Z+U+V = 100\%$ 混合在一起, 经水解缩合反应得到。水解缩合方法如文献所报道 (有机硅合成工艺及产品应用, 幸松民, 王一路编著, 化学工业出版社, 1999, P730,)。

[0024] 上述四官能有机硅单体可以是氯硅烷 (四氯化硅); 也可以是其它可以水解的有机硅单体, 比如甲氧基硅烷 (四甲氧基硅烷)、乙氧基硅氧烷 (四乙氧基硅烷) 等; 或上述四官能有机硅单体的混合物。

[0025] 上述三官能有机硅单体可以是有机氯硅烷 (三氯硅烷); 也可以是其它可以水解

的有机硅单体,比如甲氧基硅烷(三甲氧基硅烷)、乙氧基硅氧烷(三乙氧基硅烷)等;或上述三官能有机硅单体的混合物。

[0026] 上述双官能有机硅单体可以是有机氯硅烷(二氯硅烷);也可以是其它可以水解的有机硅单体,比如甲氧基硅烷(二甲氧基硅烷)、乙氧基硅氧烷(二乙氧基硅烷)等;或上述双官能有机硅单体的混合物。

[0027] 上述单官能有机硅单体可以是有机氯硅烷(一氯硅烷);也可以是其它可以水解的有机硅单体,比如甲氧基硅烷(甲氧基硅烷)、乙氧基硅氧烷(乙氧基硅烷)等;或上述单官能有机硅单体的混合物。

[0028] 所述的环氧树脂为不含芳香结构的环氧树脂,如氢化双酚 A 环氧树脂、脂环族环氧树脂或它们的混合物。不含芳香结构的环氧树脂的极性较小,与有机硅树脂的相容性较好。含芳香结构的环氧树脂如双酚 A 型环氧树脂,与上述有机硅树脂的相容性较差,共混体系在固化后会发生宏观分相,甚至在固化前就已经发生宏观分相,不能得到光学透明的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料。

[0029] 所述的有机硅树脂固化所使用的有机硅树脂固化催化剂为硅氢加成通常所使用的催化剂,如 H_2PtCl_6 、 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 或 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 等中的一种。有机硅树脂固化催化剂的用量为有机硅树脂用量的 0.0001 ~ 0.001%,如果用量太少,将会导致固化反应不完全,如果用量太多,将会导致固化有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的透光率和耐老化性能降低。

[0030] 所述的环氧树脂固化催化剂为 β 二酮金属络合物。其用量为环氧树脂用量的 0.001 ~ 1%。如果环氧树脂固化催化剂的用量太低,将会使得固化温度太高或者环氧树脂的固化不完全。如果环氧树脂固化催化剂的用量太高,有可能导致固化环氧树脂的初期着色,并使得固化环氧树脂的耐紫外、高温老化性能下降。

[0031] 所述的 β 二酮金属络合物是结构为 $\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{Y}$ 的 β 二酮的铜、钴、锌、镉、铝、锰、铬或镍等金属络合物。其中 X, Y 独立地是 CH_3 或者 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

[0032] 本发明中环氧树脂的固化只使用极少量的环氧树脂固化催化剂,不使用如酸酐类固化剂。其中有可能导致环氧树脂初期着色或者耐紫外和高温老化性能下降的 β 二酮金属络合物只需要添加很少的量,因此既能有效地避免或减少固化剂和催化剂带来的初期着色或者耐紫外和高温老化性能的下降,也可以大大提高固化物中有机硅的含量。所以本发明的耐紫外和高温老化的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料具有优良的耐紫外性能和高温老化性能。环氧树脂固化机理是:前述的通过有机硅单体水解缩合得到的有机硅树脂中一定含有硅羟基,而含硅羟基的物质和 β 二酮金属络合物可以催化环氧树脂快速聚合,如文献(Hayase S, Ito T, Suzuki S, Wada M. J Polym Sci Pol Chem. 1981;19(9):2185-2194.) 和文献(Hayase S, Ito T, Suzuki S, Wada M. J Polym Sci Pol Chem. 1981;19(11):2977-2985.) 所报道。

[0033] 本发明的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料具有的优良的工艺性能。为了使用上的方便,一般将有机硅树脂固化催化剂与环氧树脂预先相互混合,配制成 A 组份;而将环氧树脂固化催化剂与有机硅树脂混合,配制成 B 组份。在使用时,将上述 A 组份和 B 组份混合均匀,然后浇注、固化成型。上述固化过程中,温度控制在 80 ~ 160°C 范围,优选温度为 100 ~ 120°C。如果固化温度高于 160°C,所得固化有机硅树脂/环氧树脂杂化材料将有轻微发黄的可能,使透光率降低,如果固化温度低于 80°C,需要大幅度延长固化时间,不利于实际应

用。

[0034] 本发明的耐紫外和高温老化的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料具有优良的光学透明性和优良耐紫外、耐高温老化性能,具有良好的粘结性能和较高的折光率,可用于发光或者光学器件的封装材料或者用作光学胶粘剂,如用作发光二极管(LED)的封装材料或者用作光学胶粘剂。

具体实施方式

[0035] 下面通过具体的实施例来进一步说明本发明,但本发明不局限于以下的实施例。

[0036] 实施例 1.

[0037] 有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的组成如表 1 所示。有机硅树脂的结构如式 (1) 所示 ($R_1 = C_6H_5$, $X = 0$, $Y = 80\%$, $Z = 0$, $U = 10\%$, $V = 10\%$), 在室温下为液体,折光率为 1.52,粘度为 2500 厘泊;环氧树脂为氢化双酚 A 环氧树脂;有机硅树脂固化催化剂为 H_2PtCl_6 ;环氧树脂固化催化剂为乙酰丙酮铝。

[0038] 将 H_2PtCl_6 与氢化双酚 A 环氧树脂预先相互混合,配制成 A 组份;将乙酰丙酮铝与上述的有机硅树脂混合,配制成 B 组份。将上述 A 组份和 B 组份混合均匀,固化物工艺为: $80^\circ C$ 下固化 1 小时,然后在 $120^\circ C$ 下固化 1 小时。所制备的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的透光率、硬度、粘结性能如表 2 所示,紫外、热老化后的透光率变化如表 3 所示。

[0039] 实施例 2.

[0040] 有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的组成如表 1 所示。有机硅树脂的结构如式 (1) 所示 ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = C_6H_5$, $X = 25\%$, $Y = 10\%$, $Z = 25\%$, $U = 20\%$, $V = 20\%$), 在室温下为液体,折光率为 1.51,粘度为 500 厘泊;环氧树脂为氢化双酚 A 环氧树脂;有机硅树脂固化催化剂为 H_2PtCl_6 ;环氧树脂固化催化剂为乙酰丙酮锌。

[0041] 将 H_2PtCl_6 与氢化双酚 A 环氧树脂预先相互混合,配制成 A 组份;将乙酰丙酮锌与上述的有机硅树脂混合,配制成 B 组份。将上述 A 组份和 B 组份混合均匀,固化物工艺为: 在 $150^\circ C$ 下固化 1 小时。所制备的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的透光率、硬度、粘结性能如表 2 所示,紫外、热老化后的透光率变化如表 3 所示。

[0042] 实施例 3.

[0043] 有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的组成如表 1 所示。有机硅树脂的结构如式 (1) 所示 ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_6H_5$, $R_3 = C_6H_5$, $X = 0\%$, $Y = 50\%$, $Z = 20\%$, $U = 15\%$, $V = 15\%$), 在室温下为液体,折光率为 1.54,粘度为 2000 厘泊;环氧树脂为氢化双酚 A 环氧树脂;有机硅树脂固化催化剂为 H_2PtCl_6 ;环氧树脂固化催化剂为乙酰丙酮铝。

[0044] 将 H_2PtCl_6 与氢化双酚 A 环氧树脂预先相互混合,配制成 A 组份;将乙酰丙酮铝与上述的有机硅树脂混合,配制成 B 组份。将上述 A 组份和 B 组份混合均匀,固化物工艺为: $90^\circ C$ 下固化 0.5 小时,然后在 $150^\circ C$ 下固化 1 小时。所制备的有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的透光率、硬度、粘结性能如表 2 所示,紫外、热老化后的透光率变化如表 3 所示。

[0045] 实施例 4.

[0046] 有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的组成如表 1 所示。有机硅树脂的结构如式 (1) 所示 ($R_1 = C_6H_5$, $X = 0$, $Y = 80\%$, $Z = 0$, $U = 10\%$, $V = 10\%$), 在室温下为液体,折光率为 1.52,粘度为 2500 厘泊;环氧树脂为氢化双酚 A 环氧树脂;有机硅树脂固化催化剂为

H_2PtCl_6 ;环氧树脂固化催化剂为乙酰丙酮铝。

[0047] 将 H_2PtCl_6 与氢化双酚 A 环氧树脂预先相互混合,配制成 A 组份;将乙酰丙酮铝与上述的有机硅树脂混合,配制成 B 组份。将上述 A 组份和 B 组份混合均匀,固化物工艺为:在 $120^\circ C$ 下固化 2 小时。所制备的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的透光率、硬度、粘结性能如表 2 所示,紫外、热老化后的透光率变化如表 3 所示。

[0048] 实施例 5.

[0049] 有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的组成如表 1 所示。有机硅树脂的结构如式 (1) 所示 ($R_1 = C_6H_5$, $X = 0$, $Y = 78\%$, $Z = 0$, $U = 12\%$, $V = 10\%$),在室温下为液体,折光率为 1.52,粘度为 2500 厘泊;环氧树脂为氢化双酚 A 环氧树脂;有机硅树脂固化催化剂为 $Rh(PPh_3)_3Cl$;环氧树脂固化催化剂为乙酰丙酮铝。

[0050] 将 $Rh(PPh_3)_3Cl$ 与氢化双酚 A 环氧树脂预先相互混合,配制成 A 组份;将乙酰丙酮铝与上述的有机硅树脂混合,配制成 B 组份。将上述 A 组份和 B 组份混合均匀,固化物工艺为:在 $120^\circ C$ 下固化 2 小时。所制备的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的透光率、硬度、粘结性能如表 2 所示,紫外、热老化后的透光率变化如表 3 所示。

[0051] 实施例 6.

[0052] 有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的组成如表 1 所示。有机硅树脂的结构如式 (1) 所示 ($R_1 = C_6H_5$, $X = 0$, $Y = 80\%$, $Z = 0$, $U = 10\%$, $V = 10\%$),在室温下为液体,折光率为 1.52,粘度为 2500 厘泊;环氧树脂为脂环族环氧树脂 3,4-环氧基环己甲酸-3',4'-环氧基环己甲酯;有机硅树脂固化催化剂为 H_2PtCl_6 ;环氧树脂固化催化剂为乙酰丙酮铝。

[0053] 将 H_2PtCl_6 与脂环族环氧树脂 3,4-环氧基环己甲酸-3',4'-环氧基环己甲酯预先相互混合,配制成 A 组份;将乙酰丙酮铝与上述的有机硅树脂混合,配制成 B 组份。将上述 A 组份和 B 组份混合均匀,固化物工艺为: $80^\circ C$ 下固化 0.5 小时,然后在 $150^\circ C$ 下固化 1 小时。所制备的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的透光率、硬度、粘结性能如表 2 所示,紫外、热老化后的透光率变化如表 3 所示。

[0054] 实施例 7.

[0055] 有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的组成如表 1 所示。有机硅树脂的结构如式 (1) 所示 ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = C_6H_5$, $R_3 = C_6H_5$, $X = 0\%$, $Y = 60\%$, $Z = 18\%$, $U = 10\%$, $V = 12\%$),在室温下为液体,折光率为 1.54,粘度为 20000 厘泊;环氧树脂为脂环族环氧树脂 3,4-环氧基环己甲酸-3',4'-环氧基环己甲酯与氢化双酚 A 环氧树脂的混合物(重量比为 1:1);有机硅树脂固化催化剂为 $Rh(PPh_3)_3Cl$;环氧树脂固化催化剂为乙酰丙酮镍。

[0056] 将 $Rh(PPh_3)_3Cl$ 与上述脂环族环氧树脂 3,4-环氧基环己甲酸-3',4'-环氧基环己甲酯与氢化双酚 A 环氧树脂的混合物先相互混合,配制成 A 组份;将乙酰丙酮镍与上述的有机硅树脂混合,配制成 B 组份。将上述 A 组份和 B 组份混合均匀,固化物工艺为: $80^\circ C$ 下固化 0.5 小时,然后在 $150^\circ C$ 下固化 1 小时。所制备的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的透光率、硬度、粘结性能如表 2 所示,紫外、热老化后的透光率变化如表 3 所示。

[0057] 比较例 1.

[0058] 纯有机硅树脂的制备。有机硅树脂的结构如式 (1) 所示 ($R_1 = C_6H_5$, $X = 0$, $Y = 80\%$, $Z = 0$, $U = 10\%$, $V = 10\%$),在室温下为液体,粘度为 2500 厘泊;有机硅树脂固化催化剂为 H_2PtCl_6 。固化物工艺为: $80^\circ C$ 下固化 0.5 小时,然后在 $150^\circ C$ 下固化 1 小时。所制备的固

化有机硅树脂的透光率、硬度、粘结性能如表 2 所示,紫外、热老化后的透光率变化如表 3 所示。

[0059] 表 1. 有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的组成

[0060]

	有机硅树脂 (g)	环氧树脂 (g)	有机硅树脂固 化催化剂 (g)	环氧树脂固化 催化剂 (g)
实施例 1	10	0.5	0.001	0.005
实施例 2	10	2	0.05	0.02
实施例 3	10	4	0.025	0.01
实施例 4	10	8	0.01	0.02
实施例 5	10	10	0.01	0.02
实施例 6	10	1	0.01	0.01
实施例 7	10	2	0.05	0.02
比较例 1	10	0	0.01	0

[0061] 表 2. 有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的性能

[0062]

	400nm 波长透 光率 (3mm 厚)	660nm 波长透 光率 (3mm 厚)	折光率	硬度 (邵 氏)	粘接强 度(MPa)
实施例 1	87.87	97.54	1.52	78	8.8
实施例 2	87.24	96.77	1.51	79	9.6
实施例 3	87.24	97.12	1.53	81	9.7
实施例 4	86.51	96.83	1.51	80	9.5
实施例 5	88.34	97.54	1.51	78	9.3
实施例 6	86.65	95.25	1.52	79	8.7
实施例 7	87.22	95.67	1.54	79	8.9
比较例 1	87.89	97.64	1.52	77	5.1

[0063] 表 3. 有机硅树脂 / 环氧树脂杂化材料的性能

[0064]

	老化前 400nm 波长 透光率 (3mm 厚)	紫外老化后 400nm 波长透光率程度 (%)	热老化后 400nm 波长 透光率降低程度 (%)
实施例 1	87.87	3.77	4.63
实施例 2	87.24	3.75	5.07
实施例 3	87.24	11.51	15.39
实施例 4	86.51	11.27	19.36
实施例 5	88.34	11.67	20.22
实施例 6	86.65	3.58	4.95
实施例 7	87.22	4.03	5.76
比较例 1	87.89	3.65	4.54

[0065] 上述实施例和比较例中,材料的透光率采用 UV-4802 型双光束紫外可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司生产)测试;粘度测试采用 DV-II+PRO 型粘度计(美国 Brookfield 公司生产);硬度测试采用 LX-D 型邵氏硬度计(乐清市海宝仪器有限公司生产);材料的粘结强度按照 GB7124-86,采用 INSTRON 3365 万能试验机(美国 Instron 公司)进行测试;折光率采用 2WJ 型阿贝折射仪测定(上海光学仪器厂生产),测试温度为 20℃。

[0066] 热老化在烘箱中进行,老化条件为 150℃ /72 小时。紫外老化在北京凯欣世纪科技发展有限公司生产的 UV-III 型紫外老化箱中进行,紫外光波长为 310nm,照射到材料表面的光强度为 300mW/cm²,老化时间为 72 小时。

[0067] 从上述实施例可以看出,本发明的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料具有优良的透明性和较高的折光指数。而和纯的有机硅树脂相比,粘结强度有大幅度提高。当环氧树脂的用量少于 20 重量份时,和纯的硅树脂相比,有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的耐紫外、耐热老化性能降低不明显。但如果用量超过 20 重量份,和纯的硅树脂相比,有机硅树脂/环氧树脂杂化材料的耐紫外、耐热老化性能还是有比较明显的降低,但仍然大大优于纯的环氧树脂材料。

[0068] 本发明的有机硅树脂/环氧树脂杂化材料,特别是当有机硅树脂用量在 20 重量份以下时,由于具有优良的综合性能,适合于用作 LED 或其它光电器件的封装材料。