

高折射率有机硅 LED 封装材料研究进展

汪 洁^{1,2}, 尚欣欣², 张香兰¹, 曹新宇^{2*}, 马永梅²

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院化学研究所绿色印刷实验室, 北京 100190)

摘要:封装材料是 LED 器件不可缺少的一部分, 它将 LED 芯片保护起来, 使其免受环境温度、湿度、辐射和外力等的影响。有机硅 LED 封装材料具有优异的热、紫外辐射稳定性, 同时兼具高透明性、耐冷热循环性以及疏水性等, 是较理想的大功率 LED 封装材料, 但由于一般的有机硅封装材料折射率较低, 与芯片材料折射率相差大, 如何进一步提高有机硅 LED 封装材料的折射率、以提高光输出效率, 是当前迫切需要解决的一个问题, 也是相关领域的研究热点。目前, 提高有机硅 LED 封装材料折射率的方法, 一般可以分为三种, 即分子中引入杂原子、引入硅苯基以及材料中引入无机纳米粒子的方法。本文通过检索近十年的 LED 封装材料的相关研究报道, 分析了其发展变化趋势及分布, 综述了国内外高折射率有机硅 LED 封装材料的研究进展。

关键词:有机硅树脂; LED 封装材料; 折射率; 有机硅烷

引言

发光二极管(LED)是一种将电能转化成光能的固体光源。LED 照明与传统的产品相比, 具有寿命长、节能、环保等特点, 是继白炽灯和荧光灯之后的第三代照明设备。自上世纪 90 年代以来, LED 技术和市场发展迅速, 特别是大功率 LED 户外照明市场。LED 照明器件的制造一般可以分为芯片的制作和器件的封装。封装材料是 LED 照明不可缺少的一部分, 它将 LED 芯片保护起来, 使其免受环境温度、湿度、辐射和机械应力等的影响。同时, 封装材料自身的耐受性及透过率、折射率等又直接影响到 LED 发光效率、亮度及使用寿命等。

早期的 LED 封装材料大多以环氧树脂为原料, 虽然环氧树脂具有优良的电绝缘性能、密着性、介电性能和透明性而被广泛应用, 但其耐热性、耐紫外性不足, 易黄变。在需求日益增长的大功率 LED 封装中, 以有机硅为基材的封装材料逐步取而代之。有机硅材料的主链以 Si—O—Si 键组成, 侧链连接不同的功能性基团, 其本身是一种有机/无机杂化材料, 既具有优异的热稳定性、紫外辐射稳定性, 又兼具有机物的柔韧性。同时, 有机硅封装材料还具有高透明性、耐冷热循环性以及疏水性等。然而, 由于 LED 内部芯片多采用折射率较高的材料, 一般的有机硅材料的折射率较低, 会使光线在界面处造成较多的损失。如何提高有机硅封装材料的折射率, 从而进一步提高 LED 的光输出效率, 是目前 LED 封装材料迫切需要解决的一个问题, 也是有机硅封装材料研究的一个重要方向。本文通过分析近十年的相关研究报道, 综述了近年来国内外高折射率有机硅 LED 封装材料的研究进展。

1 近十年 LED 封装材料的论文发表情况

通过主题词的组合, 对 Web of Science 数据库进行了检索, 并分别分析了近 10 年论文数量的变化趋势, 如图 1(a)所示。不难发现, 截止到 2014 年, 对于 LED 封装材料的相关研究, 每年发表的论文数呈逐

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.06.002

收稿:2016-01-22;修回:2016-03-18;

基金项目:国家自然科学基金(CNSF51373179);

作者简介:汪洁(1990—), 女, 在读硕士研究生, 主要从事有机硅高分子材料的研究。E-mail: 673297910@qq.com;

* 通讯联系人, E-mail: xinyuca@iccas.ac.cn.

年增长的趋势,而且在近 5 年的增长趋势更为明显,其中含有主题词“有机硅”的论文数目显现了类似的增长趋势,并且有一半以上的论文关注到了材料的折射率。虽然国外的几个大公司,如美国道康宁公司和日本信越公司,占据了 LED 封装材料的主要市场,但是根据检索的论文数,近 10 年来,我国在 LED 封装材料领域所发表的论文数量为首位,占总数量的 21.6%。其中与有机硅相关的高折射率 LED 封装材料的论文数量排名前四名的国家和地区为韩国、中国、美国和中华台北,其发表论文数所占的比例分别为 27.63%、26.32%、21.05%和 18.41%,如图 1(b)所示。

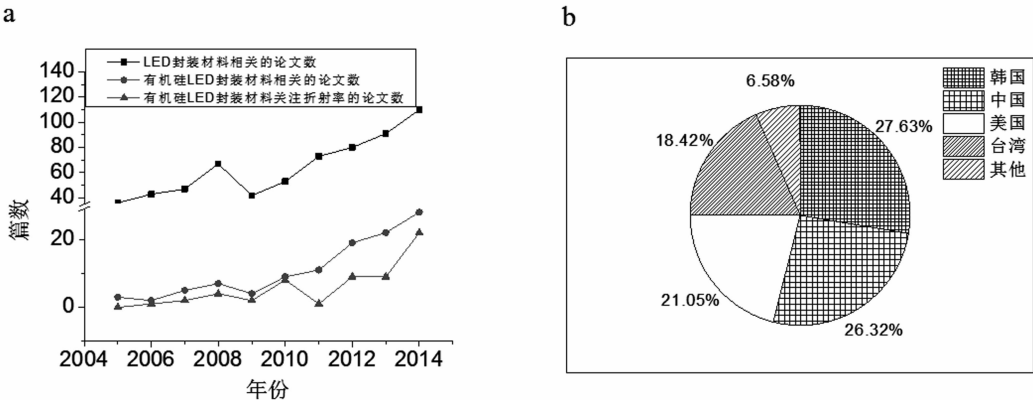


图 1 (a)近 10 年 LED 封装材料相关的论文数量;(b)近 10 年有机硅 LED 封装材料中关注折射率的论文中各国所占比例
Figure 1 (a)The number of papers related to LED packaging in recent 10 years; (b) The proportion by countries and regions of papers related to the refractive index of organic silicon LED encapsulant materials in recent 10 years

2 高折射率有机硅 LED 封装材料

LED 芯片中常用到的氮化镓(GaN)、磷化镓(GaP)材料具有高的折射率,分别为 2.2 和 3.4,而有机硅材料的折射率一般为 1.4~1.5,两者差异较大。为了有效减少界面全反射带来的光损失,尽可能提高 LED 的光输出效率,要求封装材料的折射率 n 尽可能接近芯片折射率。

封装材料的折射率 n 取决于材料的摩尔折射率 R_{LL} 和摩尔体积 V 决定,可由 Loentz-Lorenz 关系式来计算^[1,2]:

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2 \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}}}$$

从 Lorentz-Lorentz 关系式可见,折射率 n 与体积成反比,与摩尔折射率成正比,而摩尔折射率与介质极化率成正比。因此,可以通过两种途径来提高折射率:一种是在分子中引入极化率大和分子体积小的基团,如引入除氟以外的卤族元素,或者硫、磷、砷基、重金属离子、稠环及芳香族环等;另一种方法是在基材中引入具有高摩尔折射率的无机纳米粒子,如 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 等纳米粒子。有机硅材料的折射率可以由其组成单元及官能团对折射率贡献的加和来决定。以下分别以含杂原子的、含高苯基的和含无机纳米粒子的三种有机硅 LED 封装材料进行文献综述。

2.1 引入杂原子的有机硅 LED 封装材料

最早用来提高材料折射率的杂原子是氯、溴等卤族元素,其中应用最广的是溴,但是卤族元素原子的引用使得材料的密度变大,耐候性变差,而且容易黄变。含硫的光学树脂已经成为当今高折射率低色散树脂的代表,这是因为硫原子外层的两对孤对电子容易受到极化,对提高折射率有很大帮助。王全等^[2]以三甲氧基-2-噻吩基硅烷、三甲氧基苯基硅烷等单体为主要原料,采用分步合成法,先分别合成噻吩基

乙烯基苯基硅树脂和含 Si—H 的苯基硅树脂,在氯铂酸催化作用下回流,交联固化得到了最终产物。这样通过引入折射率高的含硫片段—噻吩基硅氧烷,制得了折射率超过 1.51 的 LED 封装材料。Gan 等^[3]以苯乙烯改性硫丙基聚倍半硅氧烷和含有丙烯酸、苯硫醚基团的梯形聚倍半硅氧烷为原料,通过巯基和双键光固化得到的材料的折射率为 1.545,同时材料的热稳定性和机械性能等也有提升。

但是这种方法也受到很大的限制,一方面,由于一些杂原子的存在,使树脂容易发黄;另一方面,由于有机硅 LED 封装材料的固化通常采用硅氢加成法,其铂类催化剂遇到含 N、P、S 的有机化合物时,易失活或降低催化活性。这也是在提高环氧树脂折射率中引入硫原子较广泛,而在有机硅材料方面研究较少的原因之一。

2.2 引入硅苯基的有机硅 LED 封装材料

目前,通过在有机硅分子链中引入稠环基团可以有效提高材料的折射率,但是材料易黄变而且热稳定性下降,所以现在主要采用引入高含量硅苯基,以获得高折射率的封装材料的研究居多。根据硅苯基的含量,有机硅 LED 封装材料的折射率可在 1.40~1.60 范围内调整。2004 年, Miyoshi 等^[5]以含有不同取代基的氯硅烷水解缩合,制备了含苯基的基础聚合物,配以含氢硅油作为交联剂,制备出折射率为 1.51 的有机硅封装材料,该封装材料在 400nm 光波下分别照射 500h,透光率仍高于 90%。2006 年, Bahadur 等^[6]以苯基含氢硅油、端乙烯基苯基硅油和自制的乙烯基苯基硅树脂为原料,配成封装胶,在氯铂酸的催化下固化为 1.8mm 厚的试样。该封装材料的折射率最高可达 1.57。2007 年, Morita 等^[7]采用含有苯基的线型端乙烯基甲基苯基硅油、体型的乙烯基苯基硅树脂和苯基含氢硅树脂,以及 Pt-二乙基四甲基二硅氧烷络合物催化剂,制出性能良好的封装材料,该材料的折射率高达 1.54。

Bae 课题组^[8,9,18,19,27]报道了一系列苯基含量高的有机硅封装材料,这些材料不仅折射率高,而且具有优良的综合性能。该组的 Kim 等^[8]引入苯基含量高的二苯基硅二醇来和乙烯基三甲氧基硅烷反应,以氢氧化钡为催化剂,通过非水解溶胶-凝胶合成了枝化的苯基乙烯基硅氧烷(PVO),所得产物与苯基三(二甲基硅氧烷基)硅烷(PTDMSS)通过铂催化剂交联,得到一种高苯基的可用于 LED 封装的有机硅树脂。这种材料的折射率为 1.560,热稳定性好,在氮气氛围下失重 5%时的温度为 442℃,在 450nm 处的透过率近 90%,即使 200℃ 条件下老化 1152h 透过率只减少了 6%,使用寿命长,其反应过程如图 2 所示。

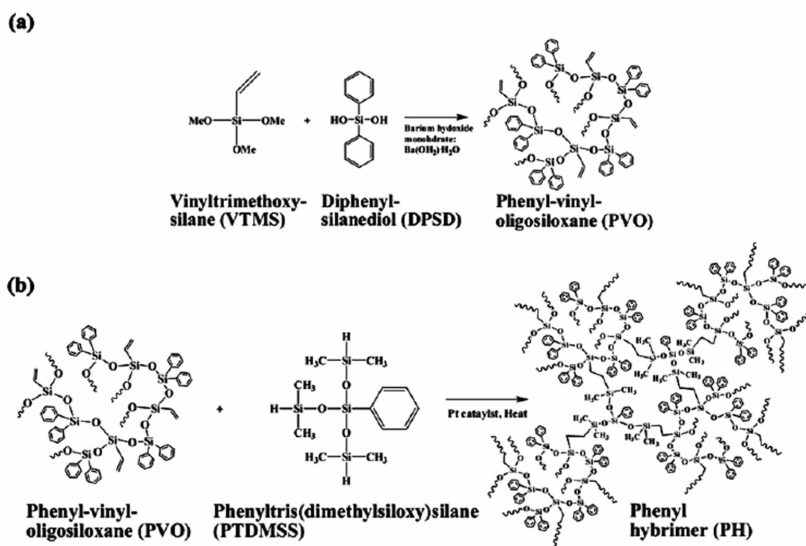


图 2 含有高苯基的枝化有机硅树脂的制备

Figure 2 Synthesis of branched silicone resin containing phenyl

该组继制备出性能良好的枝化结构的材料后, Bae 等^[9]又分三步合成了一种性能良好的直链结构的 LED 封装材料:第一步,等摩尔的乙烯基三甲氧基硅烷和二苯基硅二醇,在氢氧化钡的催化下,发生溶胶-

凝胶缩合反应,得到了直链的含有苯基和乙烯基的有机硅树脂(PVO-resin);第二步,等摩尔的甲基二乙氧基硅烷和二苯基硅二醇,通过酸催化发生脱乙醇反应,得到了含有苯基和氢的直链有机硅树脂(HPO-resins)如图3所示;第三步,将制备好的两种树脂摩尔比1:1混合,以铂系催化剂催化发生硅氢加成反应,最终得到了苯基含量高的有机硅杂化材料。这种材料具有高的折射率(1.58),良好的透过率(450nm处约为90%),以及优异的热稳定性(N_2 下失重5%时温度为440℃)。和枝化结构相比,直链结构形成的材料交联密度高,有利于固化,且苯基含量高使得材料的折射率显著增加。

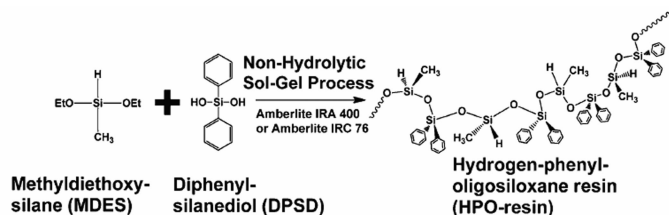


图3 合成含有苯基和氢的直链有机硅树脂

Figure 3 Synthesis of linear silicone resin containing phenyl and hydrogen

另外一组的 Choi 等^[10]合成出了一种亚甲基联苯桥基倍半硅氧烷薄膜,其亮点在向桥基部分引入联苯基,结构新颖且增加了硅苯基的含量,他们以不同摩尔比的双三甲氧基联苯基硅烷和三甲氧基甲基硅烷通过溶胶-凝胶法(如图4所示)制备了这种聚硅氧烷,再将该原料旋涂到硅晶片上得到了具有高折射率的薄膜。当双三甲氧基联苯基硅烷的摩尔分率从0%至100%变化时,制得的薄膜折射率从1.400变至1.600。

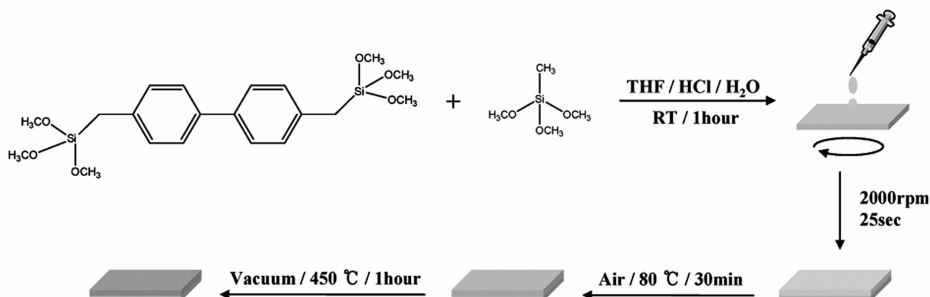


图4 桥基含有苯基的有机硅材料的制备

Figure 4 Synthesis of silicone material containing phenyl bridge

对于提高LED封装材料折射率,我国在提高硅苯基含量方面做了大量工作,制备方法多采用水解缩合法^[11~13,17]和开环聚合法^[14~16]。吴连斌等^[11]通过水解两步法制备出甲基苯基乙烯基硅树脂,该树脂具有良好的透明性、耐热性和耐候性等,折射率高于1.50,适于用作LED封装材料的高分子基础胶。陈智栋等^[12]以苯基三氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷和甲基三氯硅烷为原料,并以二苯基二甲氧基硅烷为扩链剂,采用水解缩聚法,合成了高折射率和高透光率的有机硅树脂,合成的树脂具有高的折射率(大于1.54)和高的透过率(大于99%)。杨雄发等^[13]将甲基苯基二氯硅烷与二甲基二氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷和苯基三氯硅烷共水解后,在KOH催化下共聚,以三甲基氯硅烷为封端剂制备含有甲基苯基硅氧链节的甲基苯基乙烯基树脂,并与甲基苯基含氢硅油按一定比例在铂催化下固化成型,制得LED封装硅树脂。产品在400nm处的透光率大于90%,折射率为1.52。

杨雄发等^[14]以八甲基环四硅氧烷(D_4)、四甲基四氢环四硅氧烷(D_4^H)、甲基苯基环体($D_n^{\text{Me, Ph}}$, $n=3, 4, 5$ 等)和含氢双封头(HMM)为原料,在甲苯溶剂中通过阳离子开环共聚制得了可用于LED封装的甲基苯基含氢硅油,其外观无色透明,折射率为1.39~1.51、粘度为100~500mPa·s。徐晓秋等^[15]制备了透明

的乙烯基封端的聚二甲基-甲基苯基-甲基乙烯基硅氧烷,该产物以四甲基氢氧化铵硅醇盐为催化剂,在 100℃ 下催化环硅氧烷开环聚合反应制得,在得到共聚物的基础上又加入了低粘度的甲基苯基含氢硅油交联剂后获得硅凝胶,其折射率大于 1.52,产品在 800nm 波长下的透光率达到了 90% 以上,400nm 波长下的透光率达到 80% 以上。孙大伟等^[16]以甲基苯基环硅氧烷为原料,二乙烯基四甲基二硅氧烷为封端剂,在四丁基氢氧化铵催化下,采用阴离子聚合法制备了不同分子质量的端乙烯基甲基苯基硅油,其折射率均在 1.52 以上,最高可达 1.54。

苏俊柳等^[17]的研究表明,硅苯基质量分数越大,有机硅封装材料的折射率越高。同时硅苯基含量的增加还使材料的收缩率降低、耐冷热循环冲击性能提高,苯基质量分数为 40% 时硅材料的折射率为 1.51,苯基含量为 45% 时折射率几乎可以达到 1.55。然而,他们的研究表明,当苯基含量过高(超过 50%)时,封装材料的透光率会下降,热塑性太大而使产品失去使用价值,当苯基摩尔分数为 30%~40% 时,产物的综合性能最佳。

以上介绍的有机硅封装材料的固化方式,大多采用缩合反应及硅氢加成,这种固化方法的催化剂含有重金属铂,需要在高温下固化 4h 左右才能实现完全固化,能量消耗大,而且催化剂本身也极易氧化,使得材料变黄,从而影响了材料的折射率和透过率。紫外光固化具有高效、能耗低和环保等优点,成为了另一主要的固化方法。

Yang 等^[18]报道了一种脂环族环氧树脂-低聚硅氧烷杂化材料。这种杂化材料是以 2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷和二苯基硅二醇为原料通过溶胶-凝胶缩合反应制备,以甲基六氢苯酚和四丁基磷甲磺酸盐为催化剂进行紫外固化,利用紫外固化可以减少固化时间,排除了热固化中对材料的损害。测试表明,固化产物热稳定性高,其折射率为 1.550,在空气中 120℃ 下加热 360h 不会发黄变色。Yang 等^[19]又以 2-(3,4-环氧环丁基)三甲氧基硅烷和二苯基二羟基硅烷原料,采用同样的方法合成有机硅-环氧预聚体,然后加入鎢盐催化剂、氧杂环丁烷交联剂和抗氧剂,在紫外光照射下(波长 365nm,照射时间 2min)发生阳离子聚合反应而固化,得到折射率 1.54、硬度 85 邵氏 D 的封装材料。该材料可经受 120℃ 热老化,1008h 而不发生黄变,热稳定性高于道康宁公司 OE-6630 型产品。

如果折射率从 1.5 增加到 1.6,取光效率能提高约 20%。道康宁公司报道^[20],即使将有机硅材料中的有机基团全部苯基化,有机硅材料的折射率最高可达到 1.57。引入苯基后可以提高有机硅材料的折射率,但也很难达到 1.6 以上^[21]。具有较高折射率的硅胶材料和硅树脂材料已成为国内外公司的研究热点 and 产品销售热点。目前,美国道康宁公司和日本信越公司对引入高含量硅苯基的有机硅材料进行了大量的研发,及有效的专利布局,形成了行业垄断。这使得各国竞相研发新材料和产品,一方面,希望能够打破其垄断;另一方面,期望能得到更高折射率的有机硅 LED 封装材料。

2.3 引入无机纳米粒子复合的有机硅 LED 封装材料

一些具有高的折射率的无机氧化物,例如氧化钛^[22~27]($n \sim 2.4$)、氧化锆^[28~30]($n \sim 2.2$),其纳米粒子与有机硅封装材料复合,不仅能提高有机硅聚合物的折射率、耐热性和耐紫外照射,而且可以保持材料的透明性。但由于纳米粒子高的表面能,实际难以达到单纳米颗粒分散的复合体系,因此会影响封装材料的透明性乃至机械性能,特别是当添加量较高时,往往会有纳米粒子的团聚发生。通过金属氧化物的前驱体与有机硅共缩聚,可以在提高材料折射率的同时,保持较好的透过率。

Chen 等^[25]采用苯基三甲氧基硅烷制得的苯基倍半硅氧烷前驱体,与钛酸正丁酯混合后进行缩合反应,通过匀胶甩膜(spin coating)和分步固化,最终得到高度均匀的透明光学薄膜(厚度在 100nm 左右),其反应过程如图 5 所示。随着二氧化钛的含量由 0 变化到 54.8%,折射率可以从 1.527 增加到 1.759。而且 Ti—O—Ti 键的引入使材料的热稳定性大幅度提升,TGA 结果显示,失重 5% 时的温度高达 544℃。

Zhan 等^[26]利用乙烯基三甲氧基硅烷、二苯基硅二醇和钛酸四异丙酯(TPT)通过非水解溶胶-凝胶法,制备了透明钛杂化硅树脂(TSR)(如图 6 所示),三种原料分别以摩尔比 4:6:0、3:6:1、2:6:2 和 1:6:3 的比例反应。随着 TPT 的含量由 0 增加到 30%,材料的折射率从 1.56 增加到 1.71。由于 Si—O—Ti

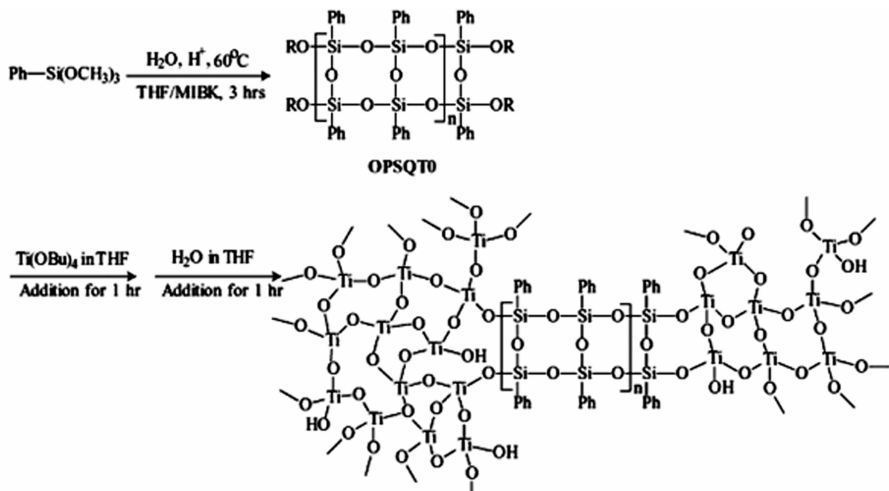


图 5 苯基倍半硅氧烷和二氧化钛的杂化材料

Figure 5 Hybrid materials of phenyl and titanium dioxide

键有高的极化率,这样薄膜在可见光区域具有良好的透明性和表面疏水性,并且具有较高的介电常数(1MHz 约 3.9)。Ti—O 键的含量越多,第二分解温度(最高达 512℃)、玻璃化转变温度(最高达 53.8℃)增加的越多。

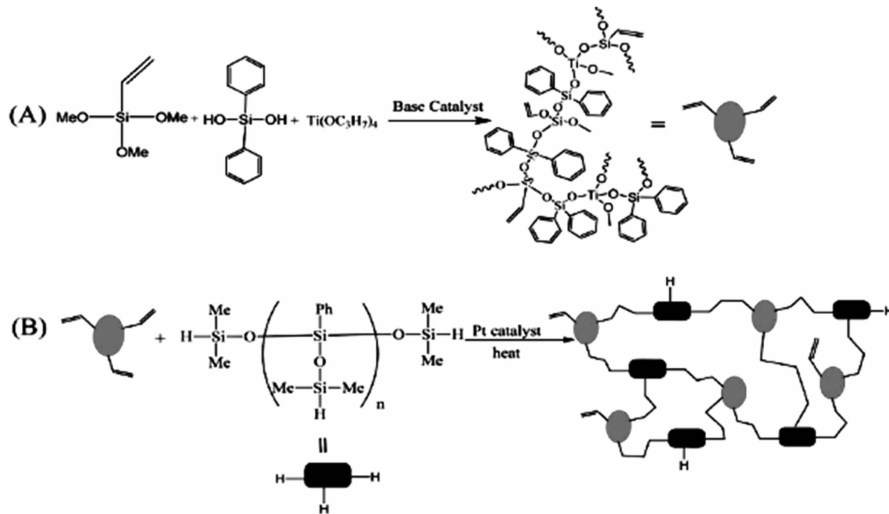


图 6 溶胶凝胶法制备有机硅/二氧化钛的杂化材料

Figure 6 Synthesis of organic silicon/titanium dioxide hybrid materials by sol-gel process

Liu 等^[27] 制备二氧化钛/硅纳米复合材料,并研究了二氧化钛的结晶相的影响,以及二氧化钛表面改性的光学特性。添加质量分数为 5% 的 TiO_2 ,材料的折射率可以提高到 1.62。此外,使用乙烯基封端的硅烷进行表面改性,以提高纳米颗粒的分散性,使得有机硅材料的透过率能够达到 84% 以上。

除了上述的纳米 TiO_2 粒子,不少报道利用纳米 ZrO_2 粒子来提高有机硅材料的折射率。Bae^[28] 组通过溶胶-凝胶法合成锆/苯基硅氧烷杂化材料,其折射率可达到 1.58。且从他们报道的透过率及热老化等性能来看,相同的老化时间,材料的透过率几乎没有变化,而道康宁 OE-6630 的减少了将近 40%。

Brien 等^[29] 采用锆醇盐($\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$)或二苯基二甲氧基硅烷(DPDMS)作为折射率调节剂,与 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷发生溶胶-凝胶反应,经过紫外辐照或光引发作用最终形成了交联网络。结果表明,随着($\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$)的含量由 0 增加到 18%,折射率由 1.505 增加到 1.512,

而 DPDMS 的含量由 0 增加到 18%，折射率由 1.49 增加到 1.52。Lei 等^[30]将商业级的有机硅树脂和二氧化锆进行原位复合,通过加入不同含量(1%~15%)的 ZrO₂,使得复合材料的折射率由 1.52 提高到了 1.62。

由于 TiO₂ 和 ZrO₂ 都能够有效地提高材料的折射率,所以杭建忠等^[31]将钛酸酯和锆酸酯在酸性催化剂的催化下得到了锆钛复合溶胶,并将复合溶剂加入自制的硅树脂之中,得到了一种高折射、高透过、高耐热的锆钛复合溶胶/有机硅树脂,不仅折射率在 1.5~1.7 之间可调,而且透过率可以达到 98%。Basin 等^[32]研究结果表明:在 LED 用有机硅封装材料中引入亚微米级的 TiO₂ 和 ZrO₂,可有效提高封装材料的折射率;当 TiO₂ 和 ZrO₂ 的质量分数为 2.5%~5%时,GaN 型 LED 的发光效率提高了 5%。

除了 TiO₂ 和 ZrO₂,也有报道提到其它金属化合物与有机硅树脂形成杂化材料,用于提高有机硅 LED 封装材料的折射率,例如 ZnO^[33,34]、La₂O₃^[35]、ZnS^[36~38]等。

3 总结及展望

随着大功率 LED 时代的到来,提高有机硅 LED 封装材料的折射率十分必要。通过引入杂原子、高苯基以及纳米粒子等手段可以有效提高有机硅封装材料的折射率。杂原子的引入,在提高材料折射率方面虽然高效,但可能会引起催化剂中毒或者材料黄变等不良反应。提高封装材料中硅苯基的质量分数是目前的研究热点,不仅可以提高材料的折射率,而且还可降低材料的收缩率、提高其耐冷热循环冲击性能。但是只依靠引入硅苯基来提高折射率,目前还很难得到折射率高于 1.6 的有机硅封装材料。通过引入纳米粒子是另一提高折射率的有效的手段。但是较高的含量往往导致封装材料的透光率下降,从而影响发光效率。对于如何进一步提高有机硅 LED 封装材料的折射率,同时保持其优良的耐温性和高的透过率,可能需要多种途径的协同作用。我国对于 LED 封装材料的研究正处在黄金飞跃时期,开发高折射率 LED 封装材料,打破现有技术壁垒,对于我国大功率 LED 的研制与规模化生产、提升我国 LED 行业在国际上的竞争力将具有十分重要的意义。

参考文献：

[1] 苏永道, 吉爱华, 赵超. LED 封装技术. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 223~225.

[2] Van Krevelen D W. Properties of Polymer. New York: Elsevier Science, 1990: 290.

[3] 王全, 曾建伟, 汤胜山, 殷永彪, 中国, 102093581. 2011-06-15.

[4] Gan Y, Jiang X, Yin J. J Mater Chem C, 2014, 2(28): 5533~5539.

[5] Miyoshi K. USP 0116640. 2004-06-17.

[6] Bahadur M, Norris A W, Zarisfi A. USP 12085, 422. 2006-11-13.

[7] Morita Y, Kato T, Togashi A, Enami H. USP 7, 282, 270. 2007-10-16.

[8] Kim J S, Yang S C, Bae B S. Chem Mater, 2010, 22(11): 3549~3555.

[9] Bae J Y, Kim Y H, Kim H Y, Lim Y W, Bae B S. RSC Adv, 2013, 3(23): 8871~8877.

[10] Jin K C, Duck H L, Soon K R, Jeong H D. J Phys Chem, 2010, 114(33), 14233~14239.

[11] 吴连斌, 杨雄发, 伍川. 中国, 101343365. 2009-01-14.

[12] 陈智栋, 邓雪爽, 彭银波, 金小凤, 许娟. 化工新型材料, 2010, 38(11): 49~52.

[13] 杨雄发, 杨琳琳, 曹诚, 朱小鹰, 华西林, 郑群亮, 宋光鑫, 吴连斌, 来国桥. 高等学校化学学报, 2012, 33 (5): 1078~1083.

[14] 杨雄发, 伍川, 董红, 吴海福, 来国桥, 蒋剑雄. 高分子通报, 2010, 25(2): 43~49.

[15] 徐晓秋, 杨雄发, 伍川, 来国桥, 蒋剑雄. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 129~132.

[16] 孙大伟, 陈功. 粘接, 2011, 32(5): 58~60.

[17] 苏俊柳, 汤胜山, 杨育农, 王全, 王斌, 王浩江, 谢宇芳, 殷永彪, 许明霞. 有机硅材料, 2011, 25(6): 367~370.

[18] Yang S C, Kim J S, Jin J H, Kwak S Y, Bae B S. J Appl Polym Sci, 2010, 117(4): 2140~2145.

[19] Yang S C, Kwak S Y, Jin J H, Kim J S, Choi Y, Paik K W, Bae B S. J Mater Chem, 2012, 22(18): 8874~8880.

[20] Bahadur M, Norris A W, Zarisfi A, Alger J S, Windiate C C. Proc SPIE, 2006, 6337: 63370F.

[21] 张保坦, 李茹, 陈修宁, 张帆, 刘白玲, 王公应, 何国锋. 化工新型材料, 2010, 38(4): 23~27.

- [22] Huang K C, Huang Y R, Chuang T L, Ting S Y, Tseng S H, Huang J E. *Mater Lett*, 2015, 143: 244~247.
- [23] Huang J H, Li C P, Chang-Jian C W, Lee K C, Huang J H. *J Taiwan Inst Chem E*, 2014, 46: 168~175.
- [24] Wang P C, Lin C L, Su Y K, Chien P C, Huang G S, Kuo S C, Lyu G C. *Thin Solid Films*, 2014, 570: 273~276.
- [25] Chen W C, Liu W C, Wu P T, Chen P F. *Mater Chem Phys*, 2004, 83(1): 71~77.
- [26] Zhan X, Xing Q, Liu H, Zhang J, Cheng J, Lin X. *RSC Advances*, 2014, 4(27): 13909~13918.
- [27] Liu Y, Lin Z, Zhao X, Tuan C C, Moon K S, Yoo S, Jang M G, Wong C P. *IEEE Trans on*, 2014, 4(7), 1125~1130.
- [28] Kim Y H, Bae J Y, Jin J, Bae B S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(5): 3115~3121.
- [29] O'Brien S, Çopuroğlu M, Crean G M. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(19): 7969~7972.
- [30] Lei I A, Lai D F, Don T M, Chen W C, Yu Y Y, Chiu W Y. *Mater Chem Phys*, 2014, 144(s1/2): 41~48.
- [31] 杭建忠, 施利毅, 赖雅文, 孙小英, 孙东博, 金鹿江. 中国, 104725643. 2015-06-24.
- [32] Basin G, Haque A S, Chen C H, West R S, Martin P, USP 7791093 B2. 2010-09-07.
- [33] Zhao X, Li L, Li Z, Wong C P. *Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, 2014 IEEE 64th. IEEE, 2014: 1745~1749.
- [34] Liu Y, Lin Z, Zhao X, Yoo S, Moon K S, Wong C P. *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*. 2012: 2140~2144.
- [35] Seo J, Kim S, Kim Y, Kim H. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(9): 2789~2793.
- [36] Park S Y, Kim H S, Yoo J, Kwon S, Shin T J, Kim K, Jeong S, Seo Y S. *Nanotechnology*, 2015, 26(27): 275602.
- [37] Yoon C, Kim T, Shin M H, Song Y G, Shin K, Kim Y J, Lee K. *J Mater Chem C*, 2015.
- [38] Sergienko N, Godovsky D, Zavin B, Lee M, Ko M. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7(1): 1~7.

Silicone Based LED Encapsulants with High Refractive Indices

WANG Jie^{1,2}, SHANG Xin-xin², ZHANG Xiang-lan¹, CAO Xin-yu^{2*}, MA Yong-mei²

(1. *School of Chemical&Environmental Engineering, China University of Mining&Technology, Beijing 100083, China;*

2. *Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)*

Abstract: The light-emitting diode lighting (LED) encapsulant is an indispensable part of the LED devices, and it protects the LED chip from the damage of the environmental temperature, humidity, radiation, mechanical forces and so on. So far, the silicone based LED encapsulants considered as an ideal kind of material for high-power LED encapsulation. They show excellent thermal stability, UV radiation stability, durable thermal cycling performance, as well as high transparency, good hydrophobicity. However, the refractive index difference between the silicone encapsulant and the chip material usually cause noticeable loss of the light output. How to enhance the silicone encapsulant's refractive index in order to improve the light output efficiency of LED has become one of the hot points in this area. This review reports the research progress of the silicone based LED encapsulants with high refractive index in the near decade. There are mainly three ways to enhance the refractive index of the encapsulants according to the literature, that includes introducing hetero-atoms into the molecular chain, introducing phenyl groups attached to silicon and introducing inorganic nano-particles to the material. The progress in this field is also illustrated by analysis the changes of the amount of the publication and patent disclosed in the recent years.

Key words: Silicone resin; LED encapsulant; Refractive index; Organosilane