

# 绝缘导热加成型有机硅灌封胶的制备及性能研究

潘科学<sup>1</sup>, 赖学军<sup>1</sup>, 李红强<sup>1</sup>, 胡新嵩<sup>2</sup>, 曾幸荣<sup>1\*</sup>

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510450; 2. 广州市高士实业有限公司, 广东 广州 510640)

**摘要:** 研究绝缘导热加成型有机硅灌封胶的制备及性能。结果表明: 当采用粘度为300和1 000 mPa·s的端乙烯基硅油以质量比40:60复配、选用活性氢质量分数为0.005 0的含氢硅油且硅氢基/硅乙烯基摩尔比为1.2时, 有机硅灌封胶的物理性能较佳; 当三氧化二铝用量为150份时, 有机硅灌封胶具有良好的综合性能。

**关键词:** 有机硅灌封胶; 加成型; 绝缘; 导热

**中图分类号:** TQ333.93; TQ336.4<sup>+2</sup> **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)06-0347-05

加成型有机硅灌封胶是一种重要的电子封装材料, 不仅具有一般有机硅材料的电绝缘性、疏水性、耐高温、耐老化等优良性能, 还具有固化时无副产物产生、尺寸稳定性好、线收缩率低、可以深层固化、操作时间可控和成型工艺简便等优点<sup>[1]</sup>, 在电子工业领域得到快速发展。加成型有机硅灌封胶一般以乙烯基硅油为基础聚合物、含氢硅油为交联剂、铂络合物为催化剂, 在室温或加热条件下发生硅氢加成反应, 形成具有立体交联结构的弹性体<sup>[2]</sup>。

随着现代电子科学技术的不断进步, 电子元器件日益趋于微型化、集成化和轻量化, 对灌封材料的导热性能要求越来越高<sup>[3]</sup>。普通加成型有机硅灌封胶的热导率较低, 只有 $0.2 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 左右, 使电子器件工作时产生的热量不能快速散出, 容易形成局部高温, 严重影响电子设备的稳定性和使用寿命<sup>[4]</sup>。目前, 常用加入绝缘导热填料的方法来提高有机硅灌封胶的导热性能。不同种类绝缘导热填料的热导率差别很大, 对有机硅灌封胶性能的影响有较大差异。加入大量绝缘导热填料虽然可以制备热导率较高的有机硅灌封胶, 但会使灌封胶的流动性和物理性能变差<sup>[5]</sup>。因此, 选择合适的绝缘导热填料及用量是制备具有良好流动性的导热有机硅灌封胶的关键。

本工作以不同粘度端乙烯基硅油复配物为基础聚合物, 含氢硅油为交联剂, 三氧化二铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硅微粉(SP)和碳化硅(SiC)为导热填料, 制备绝缘导热加成型有机硅灌封胶, 研究不同粘度端乙烯基硅油用量比、含氢硅油的活性氢含量、导热填料的种类和用量等对有机硅灌封胶性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

端乙烯基硅油, 牌号PDMS-1, 粘度为300 mPa·s, 乙烯基含量为 $0.258 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 牌号PDMS-2, 粘度为1 000 mPa·s, 乙烯基含量为 $0.108 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 浙江新安化工集团股份有限公司产品; 含氢硅油, 活性氢质量分数为0.001 8, 0.005 0和0.008 0, 山东大易化工有限公司产品; 氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(卡斯特催化剂), 铂质量分数为 $2.6 \times 10^{-3}$ , 佛山市顺德区金纯硅材料有限公司产品; 炔基环己醇, 分析纯, 深圳市鑫泽业科技有限公司产品;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 粒径5  $\mu\text{m}$ , 佛山市维科德材料科技有限公司产品; SP, 粒径10  $\mu\text{m}$ , 百图高新材料有限公司产品; SiC, 粒径5  $\mu\text{m}$ , 秦皇岛一诺高新材料开发有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

GFJ-0.8型高速分散机, 江苏省江阴市双叶机械有限公司产品; Brookfield RVT型旋转粘度计, 美国Brookfield公司产品; DZF-6050型真空干燥箱, 上海市新苗医疗器械制造有限公司产品; RH-

**基金项目:** 粤港关键领域重点突破项目(2008A092000002)

**作者简介:** 潘科学(1984—), 男, 山东潍坊人, 华南理工大学博士, 主要从事有机硅材料研究。

\*通信联系人

7010型冲片机,江苏省江都市韧恒机械厂产品;CMT-4304型微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;LX-A型硬度计,上海六菱仪器厂产品;ZC36型高阻计,上海第六电表厂有限公司产品;DRPL-1型热导率测试仪,湖南省湘潭市仪器仪表有限公司产品。

### 1.3 试样制备

将一定量的乙烯基硅油和绝缘导热填料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SP或SiC)在高速分散机的作用下搅拌均匀制得基料,然后加入适量的含氢硅油、0.01份抑制剂炔基环己醇和0.38份卡斯特催化剂,混合均匀,最后将混合物放入真空干燥箱中真空脱泡15 min,倒入模具中在130℃下固化2 h,制成标准试样进行性能测试。

### 1.4 性能测试

各项性能均按照相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同粘度端乙烯基硅油用量比

使用单一乙烯基硅油往往难以制备性能优异的加成型有机硅灌封胶,本工作考察了不同粘度端乙烯基硅油PDMS-1/PDMS-2用量比对有机硅灌封胶粘度和物理性能的影响,结果如表1所示。

表1 PDMS-1/PDMS-2用量比对有机硅灌封胶粘度和物理性能的影响

项 目	PDMS-1/PDMS-2用量比					
	0/100	20/80	40/60	60/40	80/20	100/0
乙烯基含量/ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	0.108	0.138	0.168	0.198	0.228	0.258
粘度/( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	3 720	2 840	2 160	1 840	1 600	1 400
邵尔A型硬度/度	52	57	61	62	62	63
拉伸强度/MPa	1.85	2.10	2.23	1.92	1.81	1.74
拉断伸长率/%	91	84	73	70	66	64

注:含氢硅油的活性氢质量分数为0.005 0,硅氢基(SiH)/硅乙基(SiVi)摩尔比为1.2, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量为150份。

从表1可以看出,随着PDMS-1用量的增大,有机硅灌封胶的粘度降低。此外,有机硅灌封胶的拉伸强度随着PDMS-1用量的增大先增大,当PDMS-1/PDMS-2用量比为40/60时达到最大值,这是因为基础聚合物中乙烯基含量增大,使得有机硅灌封胶的交联密度提高,可以更好地分散受到的应力<sup>[6]</sup>;继续增大PDMS-1用量,灌封胶生成

的交联点过多,造成应力集中而导致拉伸强度下降<sup>[7]</sup>。从表1还可以看出,随着PDMS-1用量的增大,有机硅灌封胶的拉断伸长率下降而邵尔A型硬度增大。综合考虑灌封胶的粘度和物理性能,选用PDMS-1/PDMS-2用量比为40/60的复配端乙烯基硅油为基础聚合物进行后续试验。

### 2.2 含氢硅油活性氢含量

含氢硅油活性氢含量对有机硅灌封胶物理性能的影响如表2所示。

表2 含氢硅油活性氢含量对有机硅灌封胶物理性能的影响

项 目	活性氢质量分数		
	0.001 8	0.005 0	0.008 0
邵尔A型硬度/度	53	61	64
拉伸强度/MPa	1.70	2.23	2.32
拉断伸长率/%	86	73	67

注:SiH/SiVi摩尔比为1.2, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量为150份。

从表2可以看出,随着含氢硅油中活性氢含量的增大,有机硅灌封胶的拉伸强度和邵尔A型硬度增大,拉断伸长率减小。这是由于含氢硅油中活性氢含量较高时,灌封胶交联密度较大,可以使应力分散到更多的分子链上,因此表现出更高的拉伸强度。硬度增大以及拉断伸长率减小是由于灌封胶交联密度增大使分子链不容易发生滑移导致。虽然含氢硅油活性氢质量分数为0.008 0时,灌封胶拉伸强度较大,但是活性氢含量较高时,含氢硅油在卡斯特催化剂作用下易发生副反应,在灌封胶中形成较多气泡<sup>[8]</sup>,造成缺陷。因此,采用活性氢质量分数为0.005 0的含氢硅油制备有机硅灌封胶比较适宜,后续试验均采用该含氢硅油。

### 2.3 SiH/SiVi摩尔比

SiH/SiVi摩尔比对有机硅灌封胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,随着SiH/SiVi摩尔比的增

表3 SiH/SiVi摩尔比对有机硅灌封胶物理性能的影响

项 目	SiH/SiVi摩尔比				
	1	1.2	1.4	1.6	1.8
邵尔A型硬度/度	57	61	59	57	56
拉伸强度/MPa	1.94	2.23	2.01	1.87	1.78
拉断伸长率/%	81	73	76	77	79

注: $\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量为150份。

大,有机硅灌封胶的邵尔A型硬度和拉伸强度均先增大后减小,拉断伸长率则先降低后升高。当SiH/SiVi摩尔比为1.2时,有机硅灌封胶的物理性能较好。这是由于SiH/SiVi摩尔比较小时,含氢硅油用量不足,不能使灌封胶完全固化,有些交联点没有形成,导致灌封胶物理性能较差;而SiH/SiVi摩尔比过大时,含氢硅油用量太大,过量部分会残留在体系中<sup>[9]</sup>,使有机硅灌封胶的物理性能下降。因此,SiH/SiVi合适的摩尔比为1.2。

#### 2.4 导热填料种类和用量

导热填料种类和用量对有机硅灌封胶粘度的影响如图1所示。

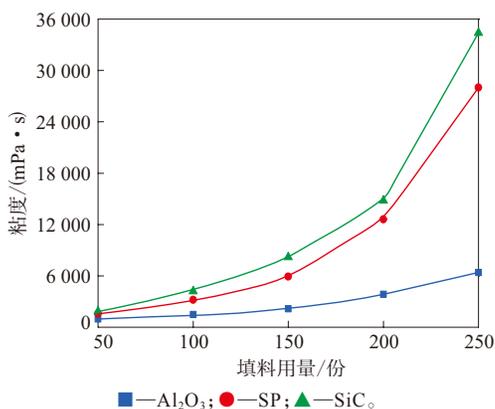


图1 导热填料种类和用量对有机硅灌封胶粘度的影响

从图1可以看出:随着导热填料用量的增大,有机硅灌封胶的粘度升高;特别是导热填料用量大于150份后,灌封胶的粘度上升幅度明显增大。这是由于导热填料表面的活性基团与聚硅氧烷分子链之间存在物理吸附和化学键合作用<sup>[10]</sup>,导热填料用量越大,灌封胶流动时受到的阻力越大,因此灌封胶粘度越高。从图1还可以看出,在填料用量较大时,采用SP和SiC作填料制备的灌封胶粘度比采用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作填料制备灌封胶的粘度要高很多,这可能是由于SP和SiC表面的活性基团较多,与聚硅氧烷分子链的相互作用更大。因此,采用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作导热填料比较适合制备具有良好流动性的有机硅灌封胶。

导热填料种类和用量对有机硅灌封胶邵尔A型硬度的影响如图2所示。

从图2可以看出,随着导热填料用量的增大,有机硅灌封胶的邵尔A型硬度提高,当填料用量

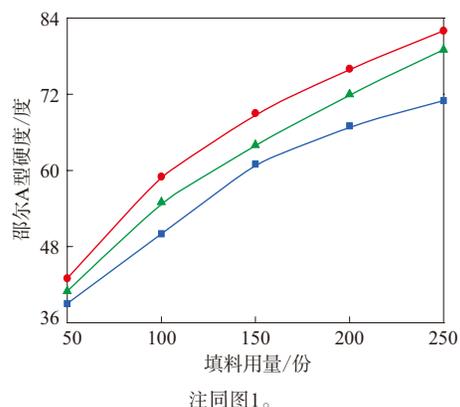


图2 导热填料种类和用量对有机硅灌封胶邵尔A型硬度的影响

为150份时,以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SP和SiC为导热填料制备的有机硅灌封胶的邵尔A型硬度分别为61,69和64度,可见由于导热填料与聚硅氧烷分子链有较强的相互作用。从图2还可以看出,在填料用量相同的条件下,以SP为填料制备的有机灌封胶邵尔A型硬度最高,这可能是由于SP密度小于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiC,用量相同时,有机灌封胶中SP的体积分数更大。

导热填料种类和用量对有机硅灌封胶拉伸强度的影响如图3所示。

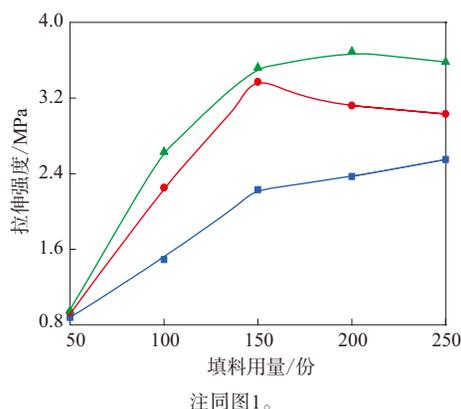


图3 导热填料种类和用量对有机硅灌封胶拉伸强度的影响

从图3可以看出,随着导热填料用量的增大,以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为填料制备的灌封胶拉伸强度逐渐增大,以SP和SiC为填料制备的灌封胶拉伸强度先增大后减小。当填料用量为150份时,以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SP和SiC为导热填料制备的有机硅灌封胶拉伸强度分别为2.23,3.37和3.52 MPa,后两者均为最大值。这是由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SP和SiC均对硅橡胶有一定补强

作用,在150份以下时,用量越大,与聚硅氧烷分子链的相互作用力越强,有机硅灌封胶的拉伸强度越大;SP和SiC对有机硅灌封胶有比较明显的增稠作用,当其用量较大时,有机硅灌封胶粘度较高,填料很难分散均匀,容易造成局部团聚,导致灌封胶的拉伸强度减小。与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比,以SP和SiC为填料制备的灌封胶拉伸强度更高,这可能是由于SP和SiC与聚硅氧烷分子链的相互作用力更大所致,也可以从图1所示的粘度增幅得到验证。

导热填料种类和用量对有机硅灌封胶拉断伸长率的影响如图4所示。

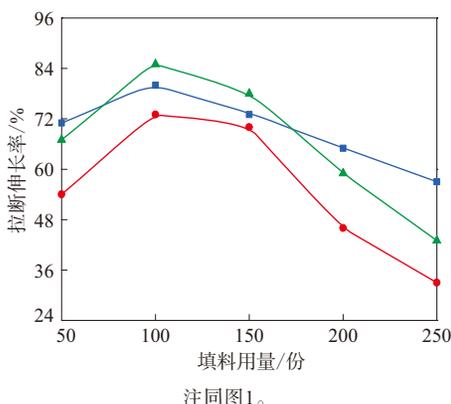


图4 导热填料种类和用量对有机硅灌封胶拉断伸长率的影响

从图4可以看出,随着导热填料用量的增大,有机硅灌封胶的拉断伸率先增大后减小,在填料用量为100份时达到最大值,这时采用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SP和SiC为填料制备的灌封胶拉断伸长率分别为80%,73%和85%。这是由于在低用量时,填料对有机硅灌封胶补强作用较小,在应力作用下容易发生破坏,因此灌封胶的拉断伸长率较低;用量较高时,填料与聚硅氧烷分子链的作用力较大,使聚硅氧烷分子链的运动受到更大限制,因此灌封胶的拉断伸长率降低。

结合图2~4分析得出,在导热填料用量为150份时,以SP和SiC为导热填料制备的有机硅灌封胶的综合物理性能较好。

导热填料种类和用量对有机硅灌封胶体积电阻率的影响如图5所示。

从图5可以看出,有机硅灌封胶体积电阻率随导热填料用量的增大而减小。这是由于尽管

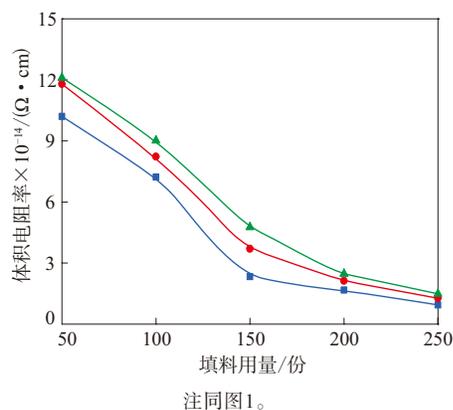


图5 导热填料种类和用量对有机硅灌封胶体积电阻率的影响

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , SP和SiC是电绝缘性能优良的导热填料,但其体积电阻率小于硅橡胶基体,可以在灌封胶中起导电介质的作用,使灌封胶电绝缘性能下降,因此导热填料用量越大,灌封胶体积电阻率越小。当导热填料用量为150份时,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SP和SiC为导热填料制备的有机硅灌封胶体积电阻率虽然都有下降,但仍然大于 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ,电绝缘性能良好,可以在大多数电绝缘场合下使用。

导热填料种类和用量对有机硅灌封胶热导率的影响如图6所示。

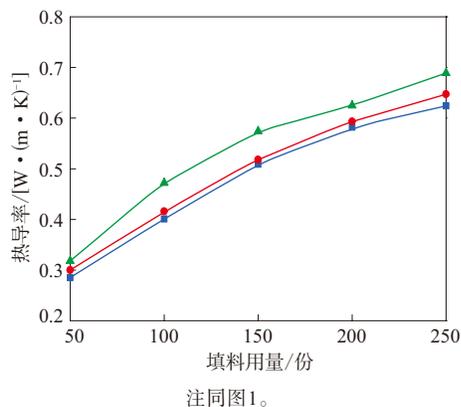


图6 导热填料种类和用量对有机硅灌封胶热导率的影响

从图6可以看出,随着导热填料用量的增大,有机硅灌封胶热导率迅速增大。当导热填料用量为150份时,以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SP和SiC为导热填料制备的灌封胶热导率分别为0.509,0.518和0.574  $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ,此后继续增大导热填料用量,灌封胶热导率增速变缓。这是由于导热填料用量增大,灌封胶中导热填料粒子间距减小,填料开始相

互接触形成导热通路,灌封胶热导率显著提高。当导热填料用量超过150份后,灌封胶中有效导热通路已基本形成,继续增大导热填料用量,导热性能增幅减小。从图6还可以看出,在3种导热填料中,SiC制备灌封胶的导热性能最好,这是由于SiC的热导率最高,为 $85 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ [11]。此外,SP制备灌封胶的热导率略高于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 制备灌封胶,这可能有两方面原因:一是虽然 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 热导率比SP高,但用量相同时,由于SP密度较小,因此灌封胶中SP体积分数更大;二是SP粒径( $10 \mu\text{m}$ )较大,比表面积较小,在相同用量下被硅橡胶包裹程度低,SP粒子间传热阻力较小,因此更容易形成导热通路。

综上所述,虽然以SP和SiC为导热填料制备有机硅灌封胶的物理性能较好,但是以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为导热填料的体系粘度较低,而且填充 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,SP和SiC制备灌封胶的热导率差别不是很大,因此选用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为导热填料比较合适,当其用量为150份时,有机硅灌封胶具有良好的综合性能。

### 3 结论

(1) 当采用粘度为300和1 000  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的端乙烯基硅油以质量比40:60复配、含氢硅油活性氢质量分数为0.005 0且SiH/SiVi摩尔比为1.2时,有机硅灌封胶物理性能较佳。

(2) 以SP和SiC为导热填料的灌封胶物理性能较好,但填充 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的体系粘度较低,更适合灌封工

艺。当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量为150份时,有机硅灌封胶具有良好的综合性能。

### 参考文献:

- [1] 黄文润. 液体硅橡胶[M]. 成都:四川科学技术出版社,2009.
- [2] Esteves A C C, Brokken-Zijp J, Laven J, et al. Influence of Cross-Linker Concentration on the Cross-Linking of PDMS and the Network Structures Formed[J]. *Polymer*, 2009, 50 (16): 3955-3966.
- [3] Hsieh C Y, Chung S L. High Thermal Conductivity Epoxy Molding Compound Filled with a Combustion Synthesized AlN Powder[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102 (5): 4734-4740.
- [4] 李国一,陈精华,林晓丹,等. 导热有机硅电子灌封胶的制备与性能研究[J]. *有机硅材料*, 2010, 24 (5): 283-287.
- [5] 陈元章. 绝缘导热灌封硅橡胶的应用[J]. *航天工艺*, 1997 (2): 40-42.
- [6] 郭建华,曾幸荣,罗昆. 乙烯基含量对热硫化硅橡胶抗撕裂性能的影响[J]. *弹性体*, 2010, 20 (5): 6-10.
- [7] 涂志秀,刘安华,王鹏,等. 甲基乙烯基硅橡胶加成硫化研究[J]. *弹性体*, 2006, 16 (5): 47-50.
- [8] 戚云霞. 加成型室温硫化硅橡胶的制备及改性[D]. 济南:山东大学,2006.
- [9] 徐志君,范元蓉,唐颂超. 加成型液体乙烯基硅橡胶的研制. I. 乙烯基硅油等对物理机械性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2002, 25 (5): 286-288.
- [10] Levesse P, Feke D L, Manas-Zloczower I. Analysis of the Formation of Bound Poly (Dimethylsiloxane) on Silica[J]. *Polymer*, 1998, 39 (17): 3919-3924.
- [11] Wang L, Li F P, Su Z T. Effective Thermal Conductivity Behavior of Filled Vulcanized Perfluoromethyl Vinyl Ether Rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108 (5): 2968-2974.

收稿日期:2015-12-01

## Preparation and Properties of Electrical Insulated and Thermal Conductive Addition-Cure Silicone Encapsulant

PAN Kexue<sup>1</sup>, LAI Xuejun<sup>1</sup>, LI Hongqiang<sup>1</sup>, HU Xinsong<sup>2</sup>, ZENG Xingrong<sup>1</sup>,

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510450, China; 2. Guangzhou Glorystar Chemical Co., Ltd, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In this study, the electrical insulating and thermal conductive addition-cure silicone encapsulant was prepared and its properties were investigated. The results showed that, when the mass ratio of vinyl end silicone oils with viscosity of 300 and 1 000  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  was 40:60, active hydrogen mass fraction of hydrogen-containing silicone oil was 0.005 0 and molar ratio of SiH and SiVi was 1.2, the physical properties of silicone encapsulant were good. When the addition level of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was 150 phr, the silicone encapsulant had good comprehensive performance.

**Key words:** silicone encapsulant; addition-cure; electrical insulating; thermal conductive