

LED 封装用导电银胶的制备及性能研究

琚 伟¹, 伊希斌^{1*}, 张 晶¹, 王启春¹, 陈义祥², 范会利¹, 牟秋红¹

(1. 山东省科学院 新材料研究所 山东省粘结材料重点实验室, 济南 250014;

2. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

摘 要: 通过研究树脂体系、固化剂及片状银粉对导电银胶体系力学性能、导电性能及耐候性能的影响, 制备出可常温储存的导电银胶。结果表明, 银粉质量含量 75%, 环氧树脂(EP)与聚酰胺酰亚胺树脂(PAI)质量比为 80/20, 二氨基二苯甲烷/二氨基二苯醚质量比为 60/40, 所配制的导电银胶的性能能够达到技术指标。样品经封装企业进行上线测试, 能够满足应用要求。

关键词: 金属材料; LED; 导电银胶; 片状银粉; 体积电阻率; 剪切强度

中图分类号: TM241, O648.2⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)03-0024-05

Study on the Preparation and Properties of Conductive Adhesive for LED Packaging

JU Wei¹, YI Xibin^{1*}, ZHANG Jing¹, WANG Qichun¹, CHEN Yixiang², FAN Huili¹, MU QiuHong¹

(1. New Material Institute, Shandong Academy of Sciences,

Key Lab for Adhesion & Sealing Materials of Shandong Province, Ji'nan 250014, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: By the studying of the influential factors of the resin system, curing agent and flake silver powder on the mechanical properties, conductivity and weather resistance properties, a conductive adhesive which could be stored at room temperature was prepared finally. The results showed that the conductive adhesive with 75% silver powder, the quality ratio of EP resin to PAI resin being 80/20, the quality ratio of 4, 4-diaminodiphenyl methane to 4,4-oxydianiline being 60/40, could meet the technical indicators. After being tested in a LED packaging factory, the bulk production could meet the application requirements of the enterprise.

Key words: metal materials; LED; conductive adhesive; flake silver powder; volume resistivity; shear strength

目前, LED 光源已经具备大功率高亮度低能耗的特点, 正在引发照明领域一场伟大的绿色革命。LED 产业的变革必将带动相关产业的快速发展, 其中用于 LED 固晶的导电银胶应用前景广阔。单电极芯片 GaAs、SiC 导电衬底, 以及具有背面电极的红光、黄光和黄绿芯片 LED 在封装过程中都需用导电银胶^[1-3]。由于其起到导电和固定芯片的作用, LED 封装用导电银胶需要具备电导率高、耐热性好以及剪切强度大等特点^[4-6]。

目前导电银胶的市场份额基本被美国和日本占据。相比于美国和日本的导电银胶, 我国的 LED 导电银胶存在着品种较少、技术水平较低以及产品稳定性较差等缺点。已有的国产银胶存在一些共同的缺陷: 导电银胶剪切强度低, 导电性能差, 储存时间短等。这些缺陷直接影响到了 LED 器件稳定性和使用寿命。因此, 研制适应功率型 LED 封装要求的导电银胶, 对大功率 LED 器件的研制与规模化生产具有十分重要的意义。

收稿日期: 2015-12-17

基金项目: 山东省中青年科学家科研奖励基金(BS2011CL036)、山东省自然科学基金(ZR2015YL002)、中国科学院院地合作项目。

第一作者: 琚 伟, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: juwei@sdas.org

*通讯作者: 伊希斌, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 纳米材料。E-mail: yixb@sdas.org

本文首先确定银胶的树脂体系及固化剂体系,以保证银胶的力学性能。通过调节片状银粉的含量,制备可常温储存的高性能的导电银胶。测试导电银胶性能,确定配方,对样品进行应用测试,考察其应用技术指标。

1 实验

1.1 实验材料及设备

实验材料主要包括片状银粉(田中贵金属,质量分数>99.99%,平均粒径2 μm)、无水乙醇(分析纯);环氧树脂(EP)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、固化剂二氨基二苯甲烷和二氨基二苯醚、稀释剂、偶联剂等均为工业级;实验用水为去离子水。

实验设备有高速砂磨机、三辊研磨机、电热烘箱、冷热冲击试验箱等。使用的检测设备有扫描电子显微镜(德国 ZEISS, EV018 型);四探针电阻率测试仪(美国 4D, MODEL280 型);飞旋转粘度计(美国博勒, RVDVII+PRO 型);推拉力试验仪(英国 Dage, SERIES-4000 型)。

1.2 导电银胶的制备

将 EP 树脂、PAI 树脂、稀释剂、偶联剂等按一定比例预混合,得到基体树脂;再将片状银粉、固化剂按一定比例与基体树脂混合,然后用高速砂磨机、三辊研磨机混合均匀,形成膏状物即导电银胶。

1.3 导电银胶的性能测试

1.3.1 体积电阻率

导电银胶的体积电阻率采用四点探针法测试,按照绝缘材料直流电阻或电导率的标准试验方法标准^[7]进行导电胶标准样的制备及体积电阻率测试。

1.3.2 剪切强度

试样制备及测试方法按拉伸剪切强度的测定标准^[8]执行,试样测试示意图如图1所示。

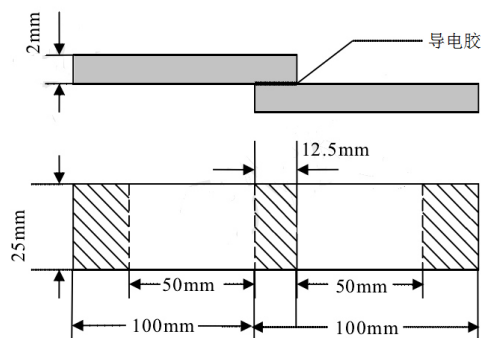


图1 剪切强度试样测试示意图

Fig.1 Sketch diagram of testing of shear strength

1.3.3 粘度

采用旋转粘度计法^[9],测试在5 r/min 转速下导电银胶的粘度。

1.3.4 剪切推力

按照焊球剪切推力的测试方法^[10],测定导电胶固化后的剪切推力。

2 结果与讨论

2.1 聚合物基体材料对树脂剪切强度的影响

导电银胶的剪切强度是一个非常重要的性能指标,对于导电银胶能否在实际中应用起到决定性的作用。银胶剪切强度越大,则导电银胶对芯片和楔形支架的粘接强度就越大,芯片的抗冲击性能就越高。实践证明用于LED封装的导电银胶的剪切强度要大于15 MPa 才能满足要求。

导电银胶的剪切强度主要由树脂基体材料决定,因此必须先制备出满足一定剪切强度要求的树脂基体材料,然后再加入片状银粉配制导电银胶。使用 EP 树脂和 PAI 树脂,以二氨基二苯甲烷和二氨基二苯醚为固化剂,考察树脂和固化剂不同质量对比对树脂基体剪切强度的影响。

2.1.1 EP 树脂与 PAI 树脂的质量配比的影响

在其他固化条件不变的情况下,改变 EP 树脂和 PAI 树脂2种原料的比例,共混树脂固化后的剪切强度如表1所示。

表1 EP 和 PAI 树脂质量对比对固化物剪切强度的影响

Tab.1 The influence of the quality ratio of EP resin to PAI resin on shear strength

EP 树脂/PAI 树脂质量比	剪切强度/MPa
100/0	16.49
90/10	20.15
80/20	26.22
70/30	24.85
60/40	21.38

由表1可以看出,共混树脂固化后的剪切强度随着 PAI 比例的增加先增加后下降,当 EP 树脂与 PAI 配比为80/20时最大,为26.22 MPa。这是因为,PAI 树脂中的酰胺基-NH-CO 结构能够显著增加树脂基体材料的粘结性能;但是 PAI 树脂结构中同时含有亚胺环,分子链刚性较大,PAI 树脂比例过高时会严重影响其与 EP 树脂的相容性,导致固化物

剪切强度降低。

2.1.2 固化剂协同效应的影响

固化剂是多官能团化合物,可以与树脂中的活性基团经过缩合、闭环、加成或催化等化学反应形成网络结构。本文要研制的是单组份导电银胶,故选择潜伏性固化剂,即树脂基体混合物在室温(或 25℃)下能够保持化学稳定,而在加热、紫外光照或压力的作用下能够进行固化反应,形成稳定的导电胶分子骨架。

根据文献[11-12]介绍及实际情况,本文选定二氨基二苯甲烷和二氨基二苯醚为固化剂。这 2 种固化剂常温下为固体颗粒,在 EP 树脂及 PAI 树脂中不溶解,化学性质稳定,而且熔点较低,因此通常是以微粒的形式分散于树脂基体中作为加热固化型的潜伏性固化剂。本文考察了不同比例的 2 种固化剂对剪切强度的影响,结果列于表 2。

表 2 固化剂质量比对剪切强度的影响

Tab.2 The influence of the quality ratio of 4,4-diaminodiphenyl methane to 4, 4-oxydianiline on shear strength

二氨基二苯甲烷/ 二氨基二苯醚质量配比	剪切强度/MPa
100/0	24.33
80/20	25.74
60/40	27.32
40/60	25.68
20/80	24.89
0/100	22.63

由表 2 可以看出,2 种固化剂对树脂固化后剪切强度的影响不同,单一使用时,二氨基二苯甲烷固化效果(24.33 MPa)略优于二氨基二苯醚(22.63 MPa),当 2 种固化剂并用时,固化树脂的剪切强度均优于使用单一固化剂的树脂。这说明 2 种固化剂

存在一定的协同效应,当二氨基二苯甲烷/二氨基二苯醚质量配比为 60/40 时固化物剪切强度最高,固化反应过程也较温和。

2.2 银粉含量对导电银胶性能的影响

固定树脂基体配方为:EP 树脂/PAI 树脂质量比为 80/20,固化剂二氨基二苯甲烷/二氨基二苯醚质量比为 60/40,与不同比例银粉混合,制备得到不同的导电银胶。考察片状银粉含量对导电银胶性能的影响。表 3 中列出了银粉含量对导电银胶的体积电阻率、剪切强度及粘度 3 个因素的影响情况。

表 3 银粉质量含量对银胶性能的影响

Tab.3 The influence of the quality content of silver powder on volume resistivity, shear strength and viscosity

银粉质量 分数/%	体积电阻 率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	剪切 强度/MPa	粘度*/(Pa·s)
70	9×10^{-4}	20.65	9000
75	1×10^{-5}	17.80	11000
80	8×10^{-6}	15.62	11500
85	7×10^{-6}	12.23	12500

*注:粘度测定条件为 25℃, 5 r/min。

2.2.1 对体积电阻率的影响

表 3 数据表明,银粉含量 75%以上导电银胶的体积电阻率能够符合应用指标($\leq 1 \times 10^{-5}$)的要求。由表 3 可以看到,银胶的体积电阻率随银粉含量的增加而降低,这是因为高的银粉填充量意味着银粉颗粒之间的接触几率增加,即形成了更多的导电通道,从而有利于体积电阻率的减小。由于树脂基体等有机组分的存在,银胶中导电通道的数量存在着一个最大值,表 3 中银粉含量 80%及 85%的导电银胶的体积电阻率基本没有差别即可证实这一结论。用扫描电子显微镜对银含量分别为 70%和 75%的导电银胶进行了形貌表征,结果如图 2 所示。

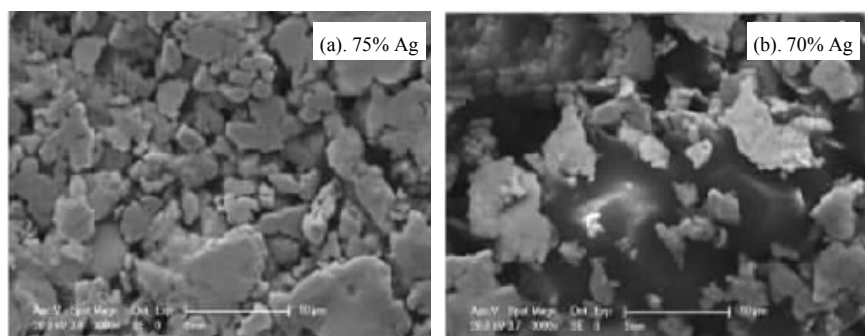


图 2 银粉质量含量为 70%和 75%银胶横截面的扫描电镜图

Fig.2 The SEM photographs of the section of conductive adhesive with the quality content of 70% and 75%

由图 2(a)可知，银含量为 70%的导电银胶中，由于树脂的阻隔，银粉颗粒之间无法致密接触，导致电阻率较高。当银粉含量增加到 75%，如图 2(b)所示，银粉颗粒致密联结，树脂的阻隔作用被弱化，因此体积电阻率较低。

2.2.2 对剪切强度的影响

从表 3 可以看出，导电银胶的剪切强度随着银粉填充量的增大而降低：银粉含量在 70%时剪切强度最大；当银粉含量为 85%时，剪切强度不能满足应用指标(15 MPa)。这是因为在导电银胶中对剪切强度起决定作用的是树脂基体，树脂基体的网络结构能够增强导电胶的剪切强度；而银粉颗粒则会破坏树脂基体形成的网络结构，使得剪切强度变小。因此，只有银粉含量在合适的范围时，才能满足剪切强度的要求。

2.2.3 粘度

粘度是衡量导电银胶施工性能的重要指标。随着银粉含量的升高，银粉颗粒之间碰撞的几率显著增加，因而银胶粘度增大。粘度直接影响导电胶的施工性能，粘度过小，在点胶过程中，银胶易发生流动；粘度过大，则银胶的流动性较差，这两种情况下银胶都不易形成理想的线路图案。由表 3 数据及应用企业反馈结果，银含量 70%时，粘度稍小，线路易流淌，银含量 75%及 80%时，粘度合适。

综上所述，根据表 3 中列出的指标，基体树脂中银粉适宜填充量应在 75%~80%范围内。

2.3 高温高湿对导电银胶性能的影响

导电银胶在高温高湿环境中的性能变化直接关系到 LED 光源的使用寿命^[13-16]。将试样在 85℃及 85%RH（相对湿度）下贮藏 1000 h，模拟银胶固化样品在高温高湿环境中的性能变化，以确定导电胶各组分的比例。将银粉含量为 75%及 80%的导电银胶固化制备体积电阻率测试试样及剪切强度测试试样，进行高温高湿性能测试实验，其体积电阻率及剪切强度变化试验结果列于表 4。

从表 4 可以看出，2 种导电银胶在高温高湿贮藏前后的体积电阻率变化不大，说明银粉颗粒之间的接触情况受高温高湿条件的影响不大。银粉含量为 75%的导电银胶剪切强度变化在 10%以内，而银粉含量为 80%的导电银胶剪切强度已经低于导电银胶应用指标(15 MPa)。这是因为导电胶中的 EP 树脂、PAI 树脂含有大量的羟基、胺基等极性基团，因此具有较强的吸水性。在高湿环境下，水蒸汽进入树脂基体形成的网络结构内部，从而对树脂基体

表 4 贮藏前后的体积电阻率及剪切强度

Tab.4 The influence of high temperature and humidity on the volume resistivity and shear strength

银粉的质 量分数/%	体积电阻率/(Ω·cm)		剪切强度/(MPa)	
	贮藏前	贮藏后	贮藏前	贮藏后
75	1×10 ⁻⁵	2×10 ⁻⁵	17.80	16.33
80	8×10 ⁻⁶	9×10 ⁻⁶	15.62	13.47

的力学性能产生重要影响。树脂含量越高，吸水量越大，树脂基体的剪切强度下降的也越明显。

因此，最终确定导电胶中银含量为 75%，树脂等有机组分填充量为 25%。

2.4 导电银胶冷热冲击性能测试

导电胶在应用过程中还需要考虑其与基板的结合力，即导电胶的剪切推力。本研究通过对导电胶进行冷热冲击循环实验来考察导电胶剪切推力的变化情况。将银含量 75%的导电银胶制作成剪切推力及剪切强度测试试样，将试样在-40℃保持 30 min、150℃保持 30 min 为一周期，反复冲击 100 次，测试结果列于表 5。

表 5 冷热冲击 100 次前后的剪切强度及剪切推力

Tab.5 The influence of cold and hot impact (100 times) on shear strength and thermal expansion coefficient

试样状态	剪切强度/MPa	剪切推力/N
冲击前	17.80	210
冲击后	16.53	195

表 5 数据表明，经冷热冲击试验后，导电胶剪切强度及剪切推力均有所下降。这是因为在骤冷骤热情况下，不同材料的热膨胀系数随温度变化的速率不同，在加热或降温过程中 2 种材料之间会产生一定的热应力，从而引起材料间一定程度的脱离，使得剪切强度及剪切推力有所下降。从表 5 数据可见，经 100 次冷热冲击后，银含量 75%的导电银胶的结合能力仍然能够满足应用指标的要求。

2.5 生产线测试及结果

将银含量 75%的导电银胶提供给深圳某 LED 生产企业进行生产线测试。样品由自动固晶机进行固晶作业后由自动焊线机焊金线，然后由自动灌胶机灌胶，电热烘箱烘烤，制成发光管。

发光管经过冷热循环后经过分光机分光，未发现有死灯现象。将发光管做 5 组模块，均过波峰焊接，经测试，未发现有死灯和漏电现象。表明此

导电银胶封装 LED 光源效果良好,产品性能与进口导电银胶性能相当。

3 结论

本文研究了树脂、固化剂及片状银粉含量对导电银胶体系力学性能、导电性能及耐候性能的影响,制备出可常温储存的导电银胶。结果表明:

1) 二氨基二苯甲烷与二氨基二苯醚 2 种固化剂并用时存在一定的协同效应,固化树脂的剪切强度优于使用单一固化剂的树脂。导电胶吸水性会严重影响其剪切强度,但对体积电阻率影响不大。

2) 随着银粉填充量的增加,导电胶的体积电阻率下降,剪切强度降低,粘度增加。

3) 采用银粉含量 75%、EP 树脂与 PAI 配比为 80/20、二氨基二苯甲烷/二氨基二苯醚为 60/40 配制的导电银胶经高温高湿、冷热冲击后性能仍然满足使用要求。经企业生产线实测,能够满足应用要求。

参考文献:

- [1] CRAWFORD M H. LEDs for solid-state lighting: performance challenges and recent advances[J]. IEEE journal of selected topics in quantum electronics, 2009, 15(4): 1028-1040.
- [2] SHAKYA J, KNABE K, KIM K H, et al. Polarization of III-nitride blue and ultraviolet light-emitting diodes[J]. Applied physics letters, 2005, 86(9): 1107.
- [3] LEE S N, CHO S Y, RYU H Y, et al. High-power GaN-based blue-violet laser diodes with AlGaIn/GaN multiquantum barriers[J]. Applied physics letters, 2006, 88(11): 1101.
- [4] 李珺鹏, 齐暑华, 谢璠. 聚合物基导热绝缘复合材料导热机理及应用研究[J]. 材料导报, 2012, 26(3): 69-72.
LI J P, QI S H, XIE P. Thermally conductive mechanism and application of polymer-based insulating thermally conductive composite[J]. Materials review, 2012, 26(3): 69-72.
- [5] AGRAWAL A, SATAPATHY A. development of a heat conduction model and investigation on thermal conductivity enhancement of AlN/epoxy composites[J]. Procedia engineering, 2013, 51: 573-578.
- [6] HAN Z D, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. Progress in polymer science, 2011, 36(7): 914-944.
- [7] US-ASTM D09.12. Standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials: ASTM D257-2007[S]. USA: ASTM, 2007.
- [8] 全国胶粘剂标准化技术委员会. 胶粘剂 拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料): GB/T 7124-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [9] 全国胶黏剂标准化技术委员会. 胶黏剂黏度的测定 单圆筒旋转黏度计法: GB/T 2794-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [10] JEDEC 固态技术协会. 焊球剪切推力的测试方法: JESD22-B117A[S]. JEDEC 固态技术协会, 2006.
- [11] LU D Q, WONG C P. Effects of shrinkage on conductivity of isotropic conductive adhesives[J]. International journal of adhesion and adhesives, 2000, 20(3): 189-193.
- [12] INOUE M, MUTA H, YAMANAKA S, et al. Electrical properties of isotropic conductive adhesives composed of silicone-based elastomer binders containing Ag particles [J]. Journal of electronic materials, 2009, 38(9): 2013.
- [13] LAU J, WONG C P, LEE N C, et al. Electronics manufacturing: With lead-free, halogen-free, and conductive-adhesive materials[M]. New York: McGraw-Hill, 2002: 10-11.
- [14] KIM S S, KIM K S, LEE K J, et al. Electrical resistance and microstructural changes of silver-epoxy isotropic conductive adhesive joints under high humidity and heat[J]. Journal of electronic materials, 2011, 40(2): 232.
- [15] 牟秋红, 琚伟, 彭丹, 等. LED 封装用导电银胶的研制 [J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(3): 39-41.
MU Q H, JU W, PENG D, et al. Study on conductive silver adhesive for LED encapsulation[J]. World rubber industry, 2014, 41(3): 39-41.
- [16] 琚伟, 马望京, 彭丹, 等. 导电银胶用片状银粉的制备 [J]. 贵金属, 2015, 36(2): 29-32.
JU W, MA W J, PENG D, et al. Preparation of flake silver powders used for conductive adhesive[J]. Precious metals, 2015, 36(2): 29-32.