

硅微粉填料对环氧灌封材料性能的影响

刘运学^{1,2}, 王晓丹², 范兆荣², 谷亚新^{1,2}, 礼航², 杨水林²

(1 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2 沈阳建筑大学材料学院, 辽宁 沈阳 110168)

摘要:以液态双酚 A 环氧树脂为基料, 苯酐为固化剂, 咪唑类为促进剂, 苧基缩水甘油醚为稀释剂, 硅微粉为填料制得了性能优异的电器灌封材料。考察了硅微粉的种类及用量对环氧灌封材料的凝胶化时间、冲击强度、吸水率、体积电阻率的影响。结果表明活性硅微粉对提高环氧灌封材料的性能有利, 当活性硅微粉用量为 150 质量份时, 环氧灌封材料的综合性能最佳。

关键词:环氧灌封材料; 硅微粉; 性能; 影响;

doi:10.3969/j.issn.1008-1267.2009.04.010

中图分类号:TQ323.5 **文献标志码:**B **文章编号:**1008-1267(2009)04-0030-03

由于纯的环氧树脂具有高的交联结构, 存在质脆、耐热性不够好、抗冲击韧性差等缺点。而电子封装用环氧灌封材料要求具有快速固化、耐热、低应力、低吸湿性和低成本。因此有必要研究环氧灌封材料体系中各组分对固化物性能的影响, 指导实际生产, 设计出综合性能最佳的配方。不仅降低了材料的成本, 还改善了灌封材料的力学性能和电学性能。其次利用正交设计安排实验, 分析环氧灌封材料主要组成部分对固化物性能的影响, 从而进一步得出综合性能最佳的配方。该实验得出的固化物影响因素及配方对实际生产提供了有价值的参考。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

E-51 环氧树脂, 固化剂混合物, 活性稀释剂(苧基缩水甘油醚), 硅微粉: 600 目, 皆为工业品。

1.2 实验仪器及设备

旋片式真空泵; 增力电动搅拌机; 电热套; 真空干燥箱; 常规玻璃仪器。

1.3 工艺流程

电子封装用环氧灌封材料制备工艺流程见图 1。

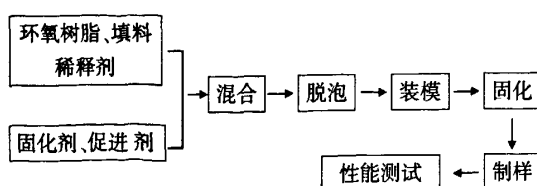


图 1 电子封装用环氧灌封材料制备工艺流程

1.4 性能测试

1.4.1 体积电阻率:采用上海精密科学仪器有限公司生产的 ZC46A 型高阻计, 按照 GB/T 1410-200 进行测试。

1.4.2 冲击性能:采用深圳瑞格尔仪器有限公司生产的 RXJ-22 型液晶显示冲击试验机, 按 GB/T 1043-1993 进行测试。

1.4.3 玻璃化转变温度:采用承德试验机有限责任公司生产的 XWJ-500B 型热机分析仪。

1.4.4 吸水率:按塑料吸水性试验方法 GB/T 1034-1998 进行测试。

1.4.5 凝胶时间:采用平板小刀法, 测试温度为 200℃。

2 结果与讨论

硅微粉是一种常见的固体无机填料, 普通的硅微粉不与环氧树脂灌封材料组分发生反应, 是属于惰性填料。为了更好地使硅微粉与环氧树脂相容, 提高材料的性能, 常对硅微粉进行表面改性。即硅微粉通过偶联剂处理形成活性硅微粉。

活性硅微粉是以普通的硅微粉为原料, 经硅烷偶联剂按特定的工艺处理制得^[1]。硅微粉表面形成一层极薄而牢固的硅烷偶联剂膜。表面的有机基团与环氧树脂和固化剂的反应基团在一定的条件下起交联反应, 从而表现出了填料的活性。改性的目

收稿日期: 2009-02-01

作者简介: 刘运学(1969-), 男, 博士研究生, 副教授。

的是为改变普通硅微粉表面原有的性质,即极性改为非极性,从而改善硅微粉与环氧树脂的亲性和相容性,以及加工流动性、分散性,增强硅微粉与树脂界面之间的结合力,提高材料的力学性能和电学性能,增加填充量,降低生产成本等^[2]。

我们采用相同的环氧树脂灌封材料的配方(硅微粉 80PHR)、配制工艺及固化条件,用硅微粉和活性硅微粉作填料,对固化物的性能进行了对比。

2.1 硅微粉种类对灌封材料凝胶时间的影响

凝胶化是环氧树脂固化过程中一个重要现象,凝胶化时间的测定对于制定环氧灌封材料的固化工艺具有非常重要的意义。普通硅微粉与活性硅微粉对灌封材料凝胶时间的比较,见图 2。

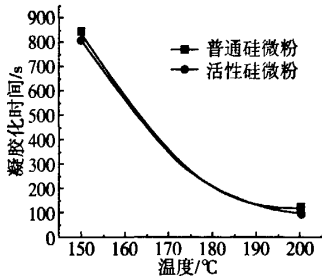


图 2 硅微粉对灌封材料凝胶化时间-温度曲线的比较

从图 2 中可以看出,总体的趋势是,凝胶化时间随温度的增加而减短。普通硅微粉和活性硅微粉填充环氧树脂材料,在相同温度下,测试的凝胶化时间相近。普通硅微粉通过硅烷偶联剂处理后变成活性硅微粉,使得颗粒表面带有能与环氧树脂和固化剂起反应的基团,但是这种变化对体系的反应活性不影响,也就是不影响正常的灌封工艺和固化条件。

2.2 硅微粉种类对灌封材料体积电阻率的影响

电学性能是环氧树脂用于电子灌封材料的一个很重要的指标,体积电阻率是评价电学性能的指标之一。图 3 为普通硅微粉与活性硅微粉对灌封材

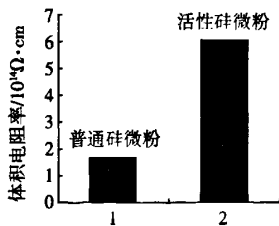


图 3 硅微粉对灌封材料体积电阻率的比较

料体积电阻率的比较情况。

测试结果表明,硅微粉经活化后,使得填充灌封材料的体积电阻率得到提高。因为经偶联剂处理后,硅微粉表面由亲水性变成疏水性,环氧树脂的润湿性提高,填料与树脂之间通过偶联剂化学键结合,使灌封材料的电性能大幅度提高。

2.3 硅微粉种类对灌封材料吸水率的影响

众所周知灌封材料的材料吸水后将导致材料的介电性能变差,电阻率下降。因此选择硅微粉也要考虑它们对环氧灌封材料吸水率的情况。图 4 为普通硅微粉与活性硅微粉对灌封材料吸水率的比较情况。

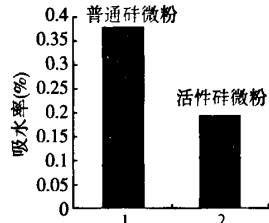


图 4 硅微粉对灌封材料吸水率的比较

从图 4 中可以看出,活性硅微粉填充环氧灌封材料具有更低的吸水率。普通的硅微粉是极性粉体,对水有很好的亲水性。而活性硅微粉的表面,具有一定极薄而牢固的硅烷偶联剂膜,它的水解基团通过水解、缩合与硅微粉表面起化学作用,形成共价键,同时活性处理剂在硅微粉表面铺展成一层连续的薄膜,从而改变了表面原来的性质,从极性变成非极性,使之具有憎水、亲有机溶剂的性质,浸润性好。因此用活性硅微粉填充环氧灌封材料的吸水性能明显比普通硅微粉作填料的灌封材料的低。

通过实验比较了普通硅微粉与活性硅微粉填充灌封材料性能的影响。发现活性硅微粉填充环氧灌封材料的电学性能明显优于普通硅微粉为填料的灌封材料,并且硅微粉改性填充后,灌封材料的吸水性得到很大的改善。因此,本研究选用 600 目的活性硅微粉作为环氧灌封材料的填料。

2.4 活性硅微粉的添加量对灌封材料性能的影响

活性硅微粉的添加量对环氧灌封材料性能影响见图 5a~e。

硅微粉是无机粉体材料,不直接参与固化反应,但是能阻碍环氧树脂分子与固化剂分子的接触,从而降低固化速度,增加凝胶化时间。体系中硅微粉的填充量越多,凝胶化时间越长,如图 5(a)所示。

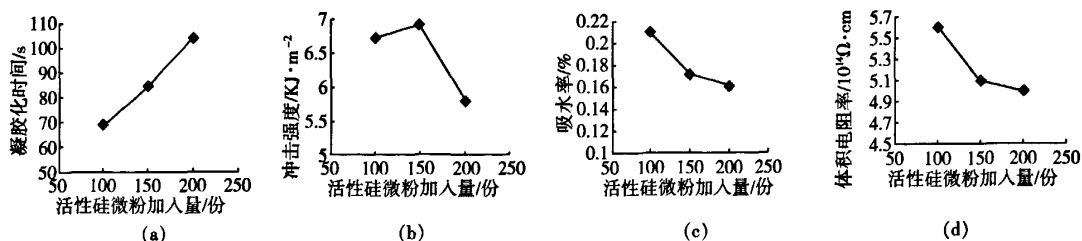


图5 活性硅微粉的添加量对环氧灌封材料性能的影响

从图 5(b)可以看出,材料的冲击强度随着活性硅微粉的增加,先增大后减弱。当硅微粉含量为 150 份时,材料的冲击强度最大。我们也发现,纯环氧树脂是脆性材料,断裂面是平整的,但是材料冲击后的断裂面却出现少量的微波状,微褶形,这是因为加入一定量的硅微粉能起到增韧作用。当受外力时,硅微粉粒子作为应力集中能引发大量的银纹,同时还能终止银纹的增长,而这些都需要能量,从而改善材料的冲击性能。但是随着硅微粉用量的增加,体系粘度增大,硅微粉在体系中的分散性下降,造成局部团聚现象,从而会使材料的冲击强度下降。

从图 5(c)中可看出,材料的吸水率随着体系活性硅微粉含量的增加而下降。活性硅微粉是经过偶联剂处理,在其颗粒表面具有一层极薄而牢固的硅烷偶联剂膜,从而改变了颗粒表面原有的性质,即从原来的极性变成非极性,使之具有憎水的作用。因此,体系中活性硅微粉含量增加,材料的吸水率

必然下降。

从图 5(d)中可以看出,材料体积电阻率随着活性硅微粉含量的增加而降低。纯的环氧树脂固化物具有很高的体积电阻率,而体系中活性硅微粉的加入,导致引入其他的无机盐杂质。随着引入杂质的增加,材料的体积电阻率下降。

3 结论

3.1 对于环氧灌封胶来说,活性硅微粉比普通硅微粉对提高其性能有利。

3.2 活性硅微粉对环氧灌封胶的力学性能及电学性能均产生影响。综合考虑活性硅微粉的加入量以 150 质量份为宜(相对于环氧树脂而言)。

参考文献:

- [1] 赵世琦,云会明等.刚性粒子增韧环氧树脂的研究[J].中国塑料,1999,13(9).
- [2] 陈建强,陈清等.硅微粉的表面改性及其在环氧树脂浇铸件中的应用[J].浙江化工,2004,12(35):6-7.

The influence of filler on the properties of epoxy encapsulating materials

LIU Yun-xue^{1,2}, WANG Xiao-dan², Fan Zhao-rong², GU Ya-xin^{1,2}, Li Hang², YANG Shui-lin²

(1.School of Materials & Metallurgy,Northeastern University,Shenyang 110004,China;2.School of Material Science and Engineering,Shenyang Jian Zhu University,Shenyang 110168,China)

Abstract: Epoxy encapsulating materials with high property were prepared using epoxy as matrix,PA as curing agent,imidazole as accelerant,benzyl glycidol ether as thinner,silica powder as the filler.The influence of the kind and using level of silica powder on the gelation time,impact strength,water absorption and volume resistivity of the epoxy encapsulating materials were studied.The experimental results indicated that the active silica powder played an important role in material's property,the combination property is better when the using level of active silica powder is 150 mass number.

Key words: epoxy encapsulating materials; silica powder; property; influence

硅微粉填料对环氧灌封材料性能的影响

作者: [刘运学](#), [王晓丹](#), [范兆荣](#), [谷亚新](#), [礼航](#), [杨水林](#), [LIU Yun-xue](#), [WANG Xiao-dan](#), [Fan Zhao-rong](#), [GU Ya-xin](#), [Li Hang](#), [YANG Shui-lin](#)

作者单位: [刘运学, 谷亚新, LIU Yun-xue, GU Ya-xin \(东北大学材料与冶金学院, 辽宁, 沈阳, 110004\); 沈阳建筑大学材料学院, 辽宁, 沈阳, 110168\)](#), [王晓丹, 范兆荣, 礼航, 杨水林, WANG Xiao-dan, Fan Zhao-rong, Li Hang, YANG Shui-lin \(沈阳建筑大学材料学院, 辽宁, 沈阳, 110168\)](#)

刊名: [天津化工](#)

英文刊名: [TIANJIN CHEMICAL INDUSTRY](#)

年, 卷(期): 2009, 23(4)

被引用次数: 0次

参考文献(2条)

1. [赵世琦, 云会明](#) [刚性粒子增韧环氧树脂的研究](#) 1999 (09)
2. [陈建强, 陈清](#) [硅微粉的表面改性及其在环氧树脂浇铸件中的应用](#)[期刊论文]-[浙江化工](#) 2004 (35)

相似文献(3条)

1. 学位论文 [哈恩华](#) [环氧灌封材料的制备、结构与性能研究](#) 2004

首先通过共混技术, 分别用普通硅微粉和活性硅微粉制备出填充改性环氧材料, 实验结果表明, 填充改性后, 耐热性和电性能明显提高, 线膨胀系数显著降低。其中活性硅微粉比普通硅微粉在力学性能尤其是冲击强度、浸水后的电性能和耐吸水性方面效果更好。采用原位分散聚合法制备了环氧树脂/纳米SiO₂>材料, 并通过透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、差示扫描量热法(DSC)等对材料的结构与性能进行了分析和讨论。结果表明, 所制备的环氧树脂/纳米SiO₂>材料具有纳米材料的结构特征, 对于提高环氧树脂的力学性能、热学性能及其电性能等都有作用, 其中线膨胀系数明显降低, 冲击强度和弯曲强度在SiO₂>含量3%附近出现最大值, 分别提高112%和109%。认为材料制备时所采用的硅烷偶联剂, 使降低了纳米SiO₂>的表面能, 有利于纳米SiO₂>粒子在环氧树脂中的分散并易被大分子链浸润, 对材料纳米结构的形成和性能的改善具有重要作用。同时, 因材料中纳米SiO₂>用量少, 粘度变化很小, 对工艺性能没有多大影响。在环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备中, 用十六烷基三甲基氯化铵通过阳离子交换的方法对蒙脱土进行了有机化处理, 使蒙脱土由亲水性变成亲油性, 其层间距也由原来的1.2nm扩大到2.2nm。用X射线衍射仪、透射电镜等研究了有机蒙脱土在环氧体系中的插层、剥离行为, 并测试了所制材料的性能。结果表明, 环氧树脂与有机蒙脱土的相容性好; 混合条件和固化剂是影响有机蒙脱土在环氧树脂中剥离的两个重要因素, 在一定的混合条件下并选用合适的固化剂可以使蒙脱土在环氧树脂中完全剥离; 剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的力学性能、电性能、热性能以及吸水性能与纯环氧树脂固化物相比均有不同程度的提高和改善。在各种不同制备方法研究的基础上, 选用不同的改性体系制备出环氧灌封材料, 并对其性能作了评价。结果表明, 活性硅微粉对环氧灌封材料的热变形温度和电学性能提高较为显著, 尤其在浸水后, 电学性能降低幅度很小, 但活性硅微粉用量较大, 材料的工艺性能明显降低; 纳米SiO₂>对环氧灌封材料具有显著的增强和增韧作用, 冲击强度、弯曲强度由原来的13.95 kJ/m²>和64.95 MPa分别提高到27.64 kJ/m²>和136.68 MPa。蒙脱土使环氧灌封材料的冲击强度和弯曲强度由纯环氧树脂的14.24 kJ/m²>和91.96 MPa分别提高到18.24 kJ/m²>和109.84 MPa; 耐热性得到了很大提高, 当有机蒙脱土含量为5%时纳米复合材料玻璃化温度比纯环氧固化物的高出13.2℃; 热变性温度最大提高16℃; 线膨胀系数当蒙脱土含量为1%时, 环氧灌封材料的线膨胀系数比未加时降低了44%, 吸水率明显下降。

2. 期刊论文 [李芝华, 谢科予, 郑子樵, LI Zhi-hua, XIE Ke-yu, ZHENG Zi-qiao](#) [磨碎玻璃纤维/聚氨酯/环氧灌封材料的形态结构与力学性能](#) -[中南大学学报\(自然科学版\)](#) 2007, 38(1)

采用真空灌注工艺, 制备磨碎玻璃纤维(MG)/聚氨酯(PU)/环氧(EP)灌封材料, 并对其力学性能和微观结构进行研究。研究结果表明: 随着PU含量的增加, PU/EP共混聚合物的拉伸和冲击强度呈先升后降的变化趋势。当PU含量为15%时, 共混聚合物的综合力学性能最佳, 拉伸强度为60.57 MPa, 冲击强度为23.56 kJ/m², 与EP相比分别提高32.77%和115%。为进一步提高材料的强度, 并保持良好韧性, 采用添加MG的方法来增强PU/EP。当MG与EP的质量比为1:1时, 材料的拉伸强度达到79.72 MPa, 与PU/EP相比提高31.95%, 而冲击强度为17.83 kJ/m², 仍保持较高水平; 同时, 与相同含量的活性硅微粉相比增强PU/EP材料的拉伸强度和冲击强度分别提高18.91%和11.51%。

3. 学位论文 [谢科予](#) [高强度高韧耐高温环氧灌封材料的研究](#) 2007

本文采用真空灌注工艺, 以高性能环氧树脂TDE-85、固化剂甲基四氢苯酐(MeTHPA)为主体, 采用弹性聚氨酯(PU)为增韧剂, 应用互穿聚合物网络技术, 形成环氧/聚氨酯互穿聚合物网络(IPN), 同时采用磨碎玻璃纤维(MG)进行填充改性, 制备了高强度高韧耐高温环氧树脂灌封材料。

利用扫描电镜(SEM)、差示扫描量热(DSC)、拉伸实验、冲击实验、体积电阻率测试等实验方法和检测手段, 研究了不同环氧树脂TDE-85、711、E-51和固化剂甲基四氢苯酐(MeTHPA)、甲基纳迪克酸酐(MNA)对灌封材料力学性能、热性能和电性能的影响; 探讨了端羟基丁腈橡胶(CTBN)增韧剂、分子量为1000、2000的聚醚二元醇(PPG210、PPG220)为原料合成的PU增韧剂对灌封材料力学性能、热性能和电性能的影响; 研究了磨碎玻璃纤维(MG)、氯化铝(AIN)和硅微粉(SiO₂>)三种填料及其各自的含量对灌封材料的力学性能、热性能和电性能的影响; 并对填料的混杂效应对灌封材料力学性能与电性能的影响进行了探讨。

研究结果表明: ①与缩水甘油醚型环氧树脂711及双酚A型环氧树脂E-51相比, 采用脂环族缩水甘油醚型环氧树脂TDE-85制备的灌封材料的拉伸强度、冲击强度、玻璃化温度、体积电阻率, 分别达到79.72 MPa、17.83 kJ/m²>、144℃和2.78×10¹⁴ Ω·cm, 具有最佳的综合性能。②MeTHPA固化的灌封材料的拉伸强度、半导温度、体积电阻率均高于MNA固化的灌封材料, 但冲击强度和玻璃化温度则略低于MNA固化的灌封材料。③CTBN和PU增韧剂的加入可以有效提高灌封材料的力学性能, 但灌封材料的热性能与体积电阻率略有下降。用增韧剂CTBN与PU改性环氧灌封材料时, 形成互穿聚合物网络的PU增韧方法效果优于形成“海岛结构”的CTBN增韧改性方法, 其中PPG210为原料合成的PU增韧改性灌封材料的拉伸强度与冲击强度分别为79.72 MPa和17.83 kJ/m²>, 与CTBN增韧改性灌封材料相比, 分别提高了20.02%, 22.54%。④填料的加入提高了灌封材料的拉伸强度、耐热性, 但灌封材料的冲击强度和体积电阻率略有下降。随着填料含量的增加, 灌封材料的拉伸强度呈先上升后下降的变化趋势; AIN、SiO₂>增强灌封材料的冲击强度随填料含量的增加而减小; MG增强灌封材料的冲击强度则随填料含量的增加先上升后下降。在m<、填料>/m<、TDE-85=100/100的条件下, 采用高强度高韧MG制备的灌封材料具有最佳的综合性能。⑤MG/SiO₂>与MG/AIN混杂填料的混杂效应对灌封材料力学性能以及电性能的影响与所选用填料的混杂比以及填料种类的不同有关。MG/SiO₂>与MG/AIN混杂增强灌封材料的拉伸强度主要由具有较高长径比的MG决定。MG/SiO₂>和MG/AIN增强灌封材料在冲击强度和体积电阻率上的不同变化规律, 是由于AIN与SiO₂>、2>填料种类的不同, 对增强体系产生不同的混杂效应所造成的。⑥制备出了一种高性能新型灌封材料。当m<、PU>/m<、(TDE-85+MeTHPA)=15/85, m<、MG>/m<、TDE-85=100/100时, 灌封材料的拉伸强度、冲击强度、体积电阻率分别为79.72 MPa、17.83 kJ/m²>、144℃和2.78×10¹⁴ Ω·cm, 均超过了项目指标要求。

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_tjhg200904010.aspx
授权使用: qkbyq(qkbyq), 授权号: bb13315a-8885-4bdd-985f-9dff0109e57b

下载时间: 2010年9月28日