

# 电子工业用加成型硅橡胶型灌密封胶的研究进展

史玉莲 胡仰栋

(中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266003)

**摘要:**硅橡胶型灌密封胶主要由基础聚合物、交联剂、催化剂、填料等组成,灌密封胶的性能与胶料的组成、结构有关。重点讨论了加成型硅橡胶的组成对性能的影响,综述了加成型硅橡胶灌密封胶在电子工业中的应用研究进展。指出我国硅橡胶生产的原材料大量依赖进口,产品品种少,产品质量有待提高,应加强对成本低、性能好的硅橡胶型灌密封胶的研究开发。

**关键词:**灌密封胶;加成型硅橡胶;硅凝胶;电子工业

中图分类号:TQ433.438;TQ436.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0093-03

## Application of addition-type silicone encapsulants in electronic industry

SHI Yu-lian, HU Yang-dong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

**Abstract:** Silicone encapsulants consist of rubber compound, cross-linking agent, catalyst and filler, their performance is related to materials and compositional structure. The effect of the composition on the property of addition-type silicone rubbers is especially described. The recent research progress in the silicone rubber encapsulated electronic parts is reviewed. It is indicated that a great amount of materials for silicone products in China depend on import, the varieties of products are scarce, the quality of products is to be improved and the R&D on silicone encapsulants with low cost and excellent performance should be enhanced.

**Key words:** encapsulants; addition-type silicone rubbers; silicone gel; electronic industry

在电子工业中,为了提高元器件和整机的稳定可靠性,往往需要对电子元件或组装部件进行灌封,使其避免大气中水气、杂质及各种化学气氛的污染和侵蚀,从而使整机能够稳定发挥正常电气功能<sup>[1-5]</sup>。

最常用的灌封材料有环氧树脂类、有机硅烷类及聚氨酯类。环氧树脂的综合性能极佳,但不能达到高弹性,固化时有一定的内应力,固化物发脆。聚氨酯材料具有良好的电性能,但有毒,对人体健康有危害。而聚硅氧烷具有优良的电绝缘性,与前两类灌封料相比,具有硫化时发热少,减振缓冲效果好及耐热、耐寒、耐候性好等特点。若在用环氧树脂灌封前先用硅凝胶灌封电子元件,可以大大改善热处理不好的情况,而且硅凝胶具有较低的弹性模量和对环氧树脂的好的粘着性,因此在使用环氧树脂对电子元件灌封时经常先涂覆硅凝胶作为第一层保护性材料<sup>[6-8]</sup>。

电子元器件灌封材料要求具有:①优异的电性

能,绝缘性好;②优良的力学性能,强度高,弹性好;③黏度低,流动性好,便于灌封操作<sup>[9]</sup>。

## 1 主要影响因素

硅橡胶是聚硅氧烷最重要的产品之一,硫化前为高分子质量的线型聚硅氧烷,硫化后成为网状结构的弹性体。液体硅橡胶主要由基础聚合物、交联剂、催化剂、填料等组成,按硫化机理可分为缩合型和加成型。由于加成型液体硅橡胶具有硫化过程中不产生副产物、收缩率极小、能深层硫化的优点,是目前国内外大力发展的一类灌封胶<sup>[10]</sup>。

加成型液体硅橡胶灌封料的优异性能与原料的组成及结构有关。主要组分对灌封料的性能的影响如下。

### 1.1 基础聚合物的影响

聚甲基乙烯基硅氧烷是加成型液体硅橡胶的基础胶,其相对分子质量较低且分布大(一般从数千至一二十万),小分子组分可以降低黏度,大分子组分

收稿日期:2003-12-18;修回日期:2004-06-03

作者简介:史玉莲(1978-),女,硕士生;胡仰栋(1957-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事化学工程方面的研究,通讯联系人,0532-2032141, ydhuhd@mail.ouc.edu.cn。

可以提高强度<sup>[11]</sup>。根据所需硫化胶的性能,基础胶中乙烯基含量应在一定范围内变化。乙烯基含量太低,交联密度小,硫化胶性能差;反之,则交联密度过大,硫化胶变脆,伸长率、耐老化性能不好。基础胶分子的端基为乙烯基时,有利于扩链和提高抗撕性能;而分子链间及两端均有一定量乙烯基时,交联时伴有分子链本身的增长,还能进一步提高硫化胶的物理机械性能<sup>[12-13]</sup>。

徐志君等<sup>[14]</sup>用乙烯基质量分数为 10% 的乙烯基硅油制得的硫化胶性能较好,采用乙烯基质量分数更高的乙烯基硅油并没有多大的帮助。Mark<sup>[15]</sup>提出一个交联点集中的问题,在硫化体系中,有一部分乙烯基硅油的乙烯基相对集中,能产生强度较大的塑性微区,从而对硫化胶的物理机械性能有很大的帮助。但若 2 个乙烯基相邻或几个挤在一起,即使加成完全,其弹性相当于只有 1 个交联点来提供。笔者在实验中发现:当低分子质量乙烯基硅油的加入量过多时,硫化胶变脆,弹性变差,扯断伸长率降低,拉伸强度同样也会随之下降。

### 1.2 交联剂的影响

含氢硅油是加成型硅橡胶的交联剂,其分子结构及分子质量不仅影响硫化胶的结构、性能而且也影响相应的硫化工工艺。因此,要控制含氢聚硅氧烷中活泼氢的位置、含量以及分子质量,使交联剂具有适当的活性,以保证胶料的使用期,活性氢基可位于交联剂分子的侧基或端基上,也可兼而有之<sup>[12]</sup>。

宋晓慧<sup>[16]</sup>在实验中使用这种复合交联剂,能使硅橡胶的撕裂强度有较大的改善,因为氢基在端基上的交联剂也是链增长剂,它可使生胶的分子链成倍增长,同时也可使分子链间的桥键得到增长,致使硫化胶网状结构的柔顺性和物理机械性能得到明显提高。

葛建芳等<sup>[17]</sup>用红外光谱和气相色谱分析方法证明,硅橡胶硅氢加成硫化过程中,含氢硅油在铂络合物催化剂作用下,发生脱氢反应是硫化胶中形成残留气泡的主要原因;含氢硅油用量控制不当也会造成硅橡胶介电常数减小、电气强度降低。

### 1.3 催化剂的影响

由于催化剂在反应中要经历数以万次的位置转移,而且体系黏度要迅速增大,因此,催化剂在胶中的溶解度很重要;其次,也要求催化剂的催化速度适当。

目前主要使用的是均相催化剂,其中较普遍的是氯铂酸与链烯烃、环烷烃、醇、醛、醚等形成的络合

物。苏正涛等<sup>[18]</sup>发现,铂催化剂种类对灌封料的流变性能有重大影响,醇类等极性小分子的加入能够破坏灌封料中经处理的白炭黑粒子表面的有效包膜,使具有良好流动性的灌封料变成凝胶,发生了不可逆转变。

北京航空材料研究院从催化机理的角度初步探讨了催化剂不同活性差异的原因,结果表明:氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷的活性较大可以使加成反应在室温下完成,氯铂酸-邻苯二甲酸二乙酯在室温下活性较低,但在 60℃ 以上能使加成反应很快完成,氯铂酸-异丙醇的活性相对较低<sup>[19]</sup>。

在配制加成型单组分液体硅橡胶时,抑制剂及铂催化剂的选择十分重要。美国通用电气(General Electric)公司<sup>[20]</sup>采用过氧化物抑制剂,可使单组分加成硫化硅橡胶活性期长达 6~12 月,使双组分活性期达几周,高温加成硫化胶料具有足够的安全操作时间。对于高温加成胶来说,在低于硫化温度时,过氧化物起抑制作用,在硫化温度上,它能加速加成反应。

### 1.4 填料的影响

液体硅橡胶自身的强度很低,加入补强填料后,其强度可提高数十倍,对于液体加成型硅橡胶而言,它不仅要求硅橡胶具有良好的物理机械性能,还要求硅橡胶胶料满足液体灌封的工艺要求,选择适宜的补强填料是十分必要的。许多文献中还提到液体硅橡胶需要加入增量填料以降低成本,但是对于增量填料在硅橡胶的作用机理却未见研究报道。

日本东芝有机硅(Toshiba Silicone)公司<sup>[8]</sup>以加入气相白炭黑、沉淀白炭黑等补强填料和硅藻土、二氧化钛(钛白粉)、氢氧化铝、碳酸钙等增量填料来控制胶料的流动性和涂覆层的介电强度,这些填料在使用前用有机硅烷进行表面处理,以提高其疏水性。

但是在既要求高强度又要求高流动性的电子元件灌密封胶中,使用高细度白炭黑等作补强填料后,胶料黏度将大幅度提高,很难满足上述要求,据此,开发出了含有乙烯基或氢基的 MQ 树脂。该树脂可溶于加成型液体硅橡胶中,不致引起胶料黏度剧增,补强效果十分明显,还能制得透明硅橡胶<sup>[21]</sup>。黄伟等<sup>[22]</sup>验证了含乙烯基的 MQ 硅树脂对加成型室温硫化硅橡胶有明显的增强作用,硅橡胶透明性较好。MQ 硅树脂通过交联剂与硅橡胶产生化学结合,硅橡胶的强度随着 MQ 硅树脂中乙烯基含量的增加先增加后下降。

美国道康宁(Dow Corning)和日本东丽(Toray)合

资的道康宁-东丽有机硅(Dow Corning Toray Silicone)公司<sup>[23]</sup>提出氢氧化铝可以提高硅橡胶的电绝缘性,不同用量的氢氧化铝对硅橡胶硫化胶物理机械性能和电性能的影响比较明显。硫化胶的硬度随着氢氧化铝用量的增加而升高,拉伸强度、扯断伸长率以及撕裂强度等随着氢氧化铝用量的增加而降低,这说明:高填充量下,氢氧化铝在硅橡胶中主要起到了一般填充增容剂的作用,对硫化胶的力学性能有较大的影响<sup>[24]</sup>。

二氧化钛(钛白粉)对液体硅橡胶的补强效果不明显,但着色效果特别好,主要用作增量填料及白色颜料,但二氧化钛经金属氧化物(如 Sn/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)处理后,则可成倍提高其补强效果<sup>[10]</sup>。

碳酸钙可分为轻质碳酸钙、活性碳酸钙及重质碳酸钙3种,活性碳酸钙对液体硅橡胶具有补强作用,可提高胶料黏度并赋予触变性,因而用量最大;重质碳酸钙粒径较粗,补强效果较差,且无触变性,主要用作增量填料<sup>[10]</sup>。

## 2 研究进展

美国、日本、德国是世界上具有实力的硅橡胶灌封胶开发生产国家。美国道康宁、通用电气,日本东芝、信越化学,德国威凯等公司为全球硅橡胶研究生产的几家著名企业。近年来在硅橡胶原料的制备技术、催化剂选择和提高制品性能等诸多工艺方面取得了相当大的进展。国内的晨光化工研究院有机硅应用中心、北京科化新材料科技有限公司、上海橡胶制品研究所、武汉大学化学系、吉化公司研究院、江西星火化工厂等在硅橡胶科研攻关中有所进展,并常有研究成果公开报道。北京科化新材料科技有限公司研制成功的单包装中温固化的液体硅橡胶(简称“白胶”)适用于二极管灌封,固化后性能优异。

20世纪70年代末,美国Dow Corning化学公司和日本东丽有机硅公司利用硅氢加成反应制备了注射成型液体硅橡胶<sup>[25]</sup>,拓展了加成型硅橡胶的应用领域。自80年代以来,人们对加成型硅橡胶进行了较为系统的研究,这些研究集中在加成型硅橡胶的固化机理<sup>[26]</sup>,提高加成型硅橡胶的粘结性<sup>[27]</sup>,防止催化剂中毒<sup>[11]</sup>以及开发高强度抗撕的加成型硅橡胶<sup>[12]</sup>等方面。国内对加成型硅橡胶的研究多集中于提高硅橡胶的强度、耐热性及注射成型等方面。苏正涛等<sup>[18]</sup>研究了加成型硅橡胶灌封料的耐热性的影响因素,分析了耐热添加剂的作用机制。

以前国内外使用的加成型液体硅橡胶主要是以

乙烯基聚硅氧烷为基础聚合物,在铂催化剂作用下硫化,但是在应用中普遍存在:与其他材料的粘接能力很差;固化用的微量铂催化剂对杂质很敏感,极易“中毒”的缺点。这2个不足使加成型硅橡胶在某些方面(如电子元件灌封、材料粘接等)的应用受到一定限制。

为了克服这些缺点,国内外都做了不少工作:①各种乙烯基硅橡胶的增黏;②改善催化剂对“毒物”敏感性。杨维生等<sup>[28]</sup>介绍了一种由 $\alpha, \omega$ -双(甲基二烯丙基硅基)聚二甲硅氧烷(MDAS)、含氢硅油和氯铂酸的烯基硅氧烷络合物组成的新型硅橡胶。研究发现,新型硅橡胶对多种材料呈现良好的粘接性,且粘接界面在潮湿环境、甚至浸入水中均能保持稳定。另外,MDAS-Pt固化体系对许多能阻止乙烯基加成型硅橡胶固化的物质不敏感。林满辉等<sup>[29]</sup>考察了各种杂质对加成型硅橡胶中铂催化剂催化活性的影响,对比了不同铝化合物对铂催化剂的防中毒效果,并讨论了催化剂中毒的机理。

## 3 结语

由于聚硅氧烷具有优良的电绝缘性,特别是加成型液体硅橡胶不用极性化合物作原料,交联时又无副产物释放,故能在苛刻条件下保持更佳的电气性能,此外,加成型液体硅橡胶还具有良好的耐热、耐寒、耐臭氧、可靠性及工艺性,这使它在电子元件、电器设备封装或灌封中具有更加优异的性能,在国内外均被公认为是极有发展前途的电子工业用新型材料。目前国内在这方面存在的问题是硅橡胶的生产技术、产品品种及质量有待进一步提高,另一方面原材料来源少,现在国内企业使用的灌封胶大多是来自道康宁、通用电气及信越化学等国外大型有机硅生产企业,价格较高,因此,研究开发成本低、性能好的硅橡胶型灌封胶将大大促进我国有机硅在电子工业中的应用。

### 参考文献

- [1] The United States of America as represented by the Secretary of the Army. Removable encapsulant for protection of electronic equipment [P]. US 4118861, 1978-10-10.
  - [2] Polyplastics Co Ltd. Sealing resin composition for electronic component and electronic component [P]. US 5110861, 1992-05-05.
  - [3] Nisshinbo Industries Inc. Film-shaped encapsulating agent for electronic parts [P]. US 6310119B1, 2001-10-30.
  - [4] Bell Telephone Laboratories Incorporated, Western Electric Company Inc. Removal of RTV silicon rubber encapsulant [P]. US 4089704, 1978-05-16.
- (下转第97页)

固体相接触促使扩散发生,过一段时间后对气相的压力情况进行监测,根据压降的数值来估计扩散度数值,并通过平衡能力获得平衡数值用来计算溶解度。测压法最显著的优点在于它所需的测试装备结构简单,价格便宜。图1为测压法测量系统。

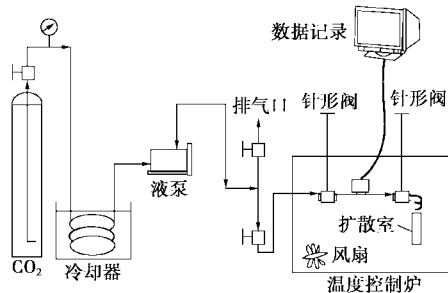


图1 测压法测量系统

Durrill和Griskey在461.5 K下对一系列气体/聚合物系统进行了测量<sup>[3-4]</sup>;Sato等测量了温度范围为313~323 K、最高压力为20 MPa的氮气和二氧化碳气体在聚苯乙烯、聚丙烯和高密度聚乙烯的溶解度和扩散度系数<sup>[5-6]</sup>。

测压法也存在缺陷,特别是很难在高温、高压条件下进行测量。一方面,在高温条件下,很难找到合适的压力传感器,传感器要求内部体积小而且有足够的精确度,而且如果温度过高,例如,在200℃下对聚苯乙烯进行测量,就必须考虑到聚合物的降解现象。不仅如此,该方法往往需要大量的试样(约

5 g)才可进行,熔融状态下所需测量时间太长。另一方面,在高压条件下测量会产生很大误差,在Durrill和Griskey的实验中发现,当测量压力在2 MPa以上时,就会由于误差过高而不能获得有意义的实验数值;Singh等对Durrill和Griskey的方法做了进一步的改进,实现在压力为11.7 MPa下得到合理的测量结果,但当压力达到11.7 MPa以上,仍出现了误差过大的问题<sup>[7]</sup>。

## 1.2 测重法

测重法也是测量CO<sub>2</sub>和其他气体在聚合物中的扩散度和溶解度的重要方法。早期的测重法是将聚合物试样放入事先经过排气处理的压力管中,不断加压注入所测气体,在此期间定期将制品取出压力管称重,直到试样重量不再变化为止,由这些数据可推导出扩散系数和平衡时的溶解度。该方法的缺陷也很明显,在实验过程中,尤其是在将试样取出的操作过程中,不可避免地会出现气体泄漏,从而造成测量误差,而且这种测量误差的大小与许多因素,例如,聚合物的性质、尺寸和形状以及气体的性质等都有关联,难以对其大小进行估计;另一方面,这种方法用于速度慢的扩散剂耗时太长,用于速度快的扩散剂又会使结果产生许多不确定性<sup>[8]</sup>。

许多研究者对测重法进行了重要的改进。有些研究者将电子天平直接放入压力管中进行测量,这样不仅有效地防止了取出测量情况下可能出现的泄

(上接第95页)

- [5] 杨维生,毛晓丽.[J].热固性树脂,1994,(2):15-24.
- [6] Kabushiki Kaisha Toshiba. Semiconductor device encapsulant[P]. US 5258426,1993-11-02.
- [7] AT&T Bell Laboratories. Method for encapsulating integrated circuit[P]. US 5275841,1994-01-04.
- [8] Toshiba Silicone Co Ltd. Process for producing an electronic part[P]. US 5019419,1991-05-28.
- [9] 东芝シリコン株式会社.接着性粘有するポリオルガノシロキサン組成物[P].JP特开昭60-101146,1985-06-05.
- [10] 幸松民.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [11] 袁强.[J].合成橡胶工业,1990,13(1):32.
- [12] 戴孟贤.[J].合成橡胶工业,1993,16(1):31.
- [13] Yu Liang, Liang Guangcai, Zhang Liping.[J]. China Synthetic Rubber Industry,2002,25(5):309.
- [14] 徐志君,范元蓉,唐颂超.[J].合成橡胶工业,2002,25(5):286-288.
- [15] Mark J E.[J]. Advances in Polymer Science,1982,44(1):33.
- [16] 宋晓慧.[J].特种橡胶制品,2002,21(6):19-21.
- [17] 葛建芳,卢凤纪.[J].绝缘材料,2002,(1):26-28.
- [18] 苏正涛,郑俊萍,潘大海,等.[J].特种橡胶制品,1995,16(2):11-14.
- [19] 谭必恩,赵华,潘慧铭.[J].中国胶粘剂,2001,10(4):1-4.
- [20] General Electric Company. Inhibitor for platinum catalyzed silicone rubber compositions[P]. US 4061609,1977-12-06.
- [21] General Electric Company. Silicone potting compositions comprising mixtures of organopolysiloxanes containing vinyl groups [P]. US 3436366,1969-04-01.
- [22] 黄伟,黄英,赵洪涛,等.[J].合成橡胶工业,2000,23(3):170-172.
- [23] Dow Corning Toray Silicone Co Ltd. Silicone rubber composition for application as electrical insulation[P]. US 6090879,2000-07-18.
- [24] 林修勇.[J].特种橡胶制品,2002,23(5):14-17.
- [25] 惠广全,张荣兴.[J].合成橡胶工业,1988,11(2):142.
- [26] 杜作栋.有机硅化学[M].北京:高等教育出版社,1990.106.
- [27] Dow Corning SA. Curable organopolysiloxane compositions [P]. US 4912188,1990-03-27.
- [28] 杨维生,周庆生.[J].精细石油化工,1995,(1):18-23.
- [29] 林满辉,刘东灿,黄素娟.[J].有机硅材料,2001,15(1):24-26.