http://pmse.scu.edu.cn

# 阳离子固化环氧固晶胶在LED小芯片封装中的应用

陈江聪[1,2]，李秉轩[1]，李衡峰[1]，张淑娟[3]

(1. 中南大学 材料科学与工程学院，湖南 长沙 410083；2. 吉安市木林森新材料科技有限公司,江西 吉安 343000；
3. 吉安市木林森实业有限公司，江西 吉安 343000)

**摘要：**采用差示扫描量热法(DSC)对环氧树脂ERL-4221阳离子聚合固晶胶的反应动力学进行研究，并利用Kissinger模型对非等温数据进行分析。在阳离子固化剂质量分数为1.0%的条件下，该环氧固化体系的表观活化能为81.76 kJ/mol，表明该反应体系在常温下反应速度较慢，具有明显的潜伏特性。利用$T$-$\beta$外推法及等温固化过程确定了体系固化烘烤工艺为105 ℃ (30 min)+170 ℃(30 min)。同时，采用芯片剪切力测试及分层试验证实了工艺参数的有效性。研究结果可为该固晶胶固化工艺及应用提供理论支撑。

**关键词：**LED封装；小芯片；阳离子固化；反应动力学；固晶胶

**中图分类号：** **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2022)05-000

近年来，随着LED封装技术的快速发展和应用领域的扩宽，LED市场的竞争愈加激烈。作为中游的LED封装厂，为了控制成本多采用更廉价的材料。芯片作为LED封装的主要材料，在这种大趋势下，尺寸切割得越来越小[1]。而固晶胶作为连接芯片与基板的重要纽带，在芯片尺寸变小的前提下，对其性能也有了更高的要求。目前市面上的固晶胶主要有环氧树脂固晶胶及加成型甲基有机硅硅胶，其中环氧树脂固晶胶因其优异的粘接性能和较高的硬度，更适合小芯片封装[2]。为了实现自动化加工及缩短操作时间，LED固晶胶通常采用单组分固化体系[3]。其方法是选择具有一定潜伏特性的固化剂直接加入到环氧树脂体系中，在常温或低温过程中潜伏剂不与环氧树脂发生反应，在加热、光照或加湿等条件下，固化剂表现出催化活性，诱导环氧基团开环聚合[4]。环氧树脂阳离子聚合具有无溶剂挥发，低毒环保的优点。在光照或加热条件下，可以产生强的Bronsted酸，使环氧基团被质子化并引发单体开环，具有快引发、快增长等特点，并且可以在常温下长期储存，具有良好的热潜伏性而被认为更适用于固晶胶[5,6]。当前国内外有关环氧树脂的阳离子固化的研究主要集中在光固化领域[7,8]，但是由于光源穿透能力有限，很难实现均匀固化，且环氧体系中已存在的颜色或某些添加剂也会影响光固化的效率[9]。相比较而言，热致阳离子固化环氧树脂的工艺更具有实用性，但是与此有关的报道甚少。

热致环氧树脂阳离子聚合主要受单体、引发剂和引发条件的影响，其中引发剂的浓度和引发条件是主要的影响因素[10]。通常引发剂浓度越大、反应温度越高，反应速率越快。但引发剂浓度或反应温度过高，反应速率过快，可能导致材料结构不够致密且固化后的孔隙率较高的问题，从而影响聚合物的性能。因此研究不同的引发剂浓度的固化动力学和固化温度便具有十分重要的意义。

本文基于热致环氧树脂阳离子聚合反应，开发了一款适用于LED小芯片封装的环氧固晶胶。采用非等温差示扫描量热法研究了其反应动力学，主要包括反应活化能和最佳固化温度2个参数。反应活化能可以判定固化反应进行的难易程度，用以评估最优的引发剂浓度；而固化温度可以用来指导生产，提高LED封装的可靠性。最后根据芯片剪切力和分层扫描实验的结果，讨论了固化后树脂的黏结能力及材料匹配能力。

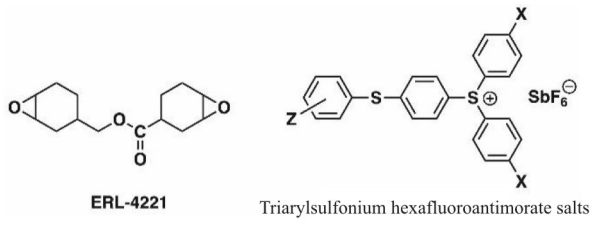
doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0099
收稿日期：2021-10-15
基金项目：江西省吉安市双百计划
通讯联系人：李衡峰，主要从事功能高分子材料的制备与性能研究，E-mail: lihf@csu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

脂环族环氧树脂ERL-4221(3.4环氧基环己甲酸-3,4环氧基环己甲酯)：日本大赛璐公司出品；阳离子固化剂六氟锑酸三苯基硫鎓盐：江苏玲诺轩新材料科技有限公司出品。化学结构式如Scheme 1所示。

真空脱泡搅拌机:Z-700VS，深圳市中毅科技有限公司。




**Scheme 1 Chemical structure of epoxy resin and the cationic curing agent**

### 1.2 环氧固晶胶的制备

首先称量设定质量的引发剂，再称量设定质量的环氧树脂，采用真空脱泡搅拌机充分搅拌和脱泡后备用。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1** 非等温差示扫描量热分析：采用美国TA公司DSC25型差示扫描量热仪（DSC）进行。研究不同含量阳离子固化剂浓度的环氧树脂体系的反应动力学。实验条件为40~280℃，升温速率分别为5 K/min，10 K/min，15 K/min和20 K/min，样品量为3~5 mg，测试气氛为氮气，流量为50 mL/min。

**1.3.2** 红外表征：使用美国赛默飞Nicolet-iS20傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR），在波数为400~4000 $cm^{-1}$范围内进行扫描分析。

**1.3.3** 芯片剪切力测试：采用英国DAGE 4000多功能推拉力机进行，比较了该阳离子固化体系和目前市面上主流固晶胶的常温和高温推力数据。固晶胶通过固晶机自动化操作粘接LED基板和双电极芯片（3.3×5.1 mil）。试验固晶材料固化工艺采用优选的105 ℃ (30 min)+170 ℃(30 min)烘烤，对照样品采用厂家推荐固化工艺。推力测试速度为200 μm/s、测试高度为35 μm。分别比较常温，160 ℃和260 ℃的剪切力，每个组别分别测试10颗灯珠，取平均剪切力值。

**1.3.4** 分层扫描：采用KSI-V400E进行，扫描探头分辨率为30 MHz。封装芯片尺寸为3.3×5.1 mil。比较了封装后LED过回流焊和双85条件吸湿2 h后抗分层能力，回流焊最高温度为260 ℃。

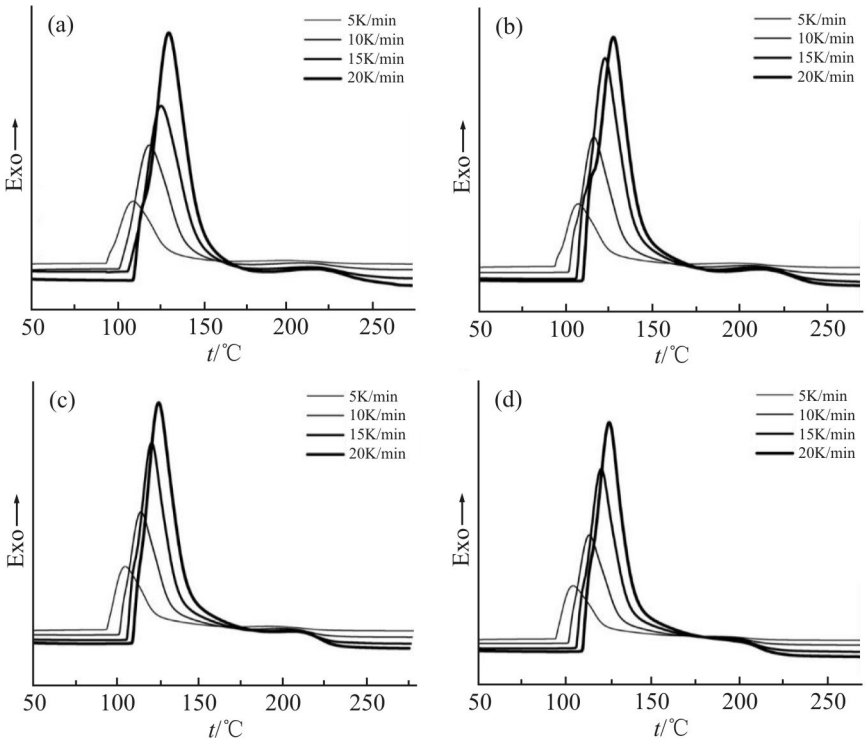



**Fig.1 Dynamic DSC curves of the adhesives with different mass fractions of cationic curing agent at different heating rates**
(a): 0.5%; (b): 1.0%; (c): 1.5%; (d): 2.0%

**Tab. 1 Peak temperature $T_p$ of the epoxy resins with different mass fractions of cationic curing agent at different heating rates**

| $\beta$/(K·min$^{-1}$) | 0.5% | 1.0% | 1.5% | 2.0% |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 383.4 | 380.8 | 379.01 | 377.8 |
| 10 | 392.8 | 389.9 | 388.23 | 386.93 |
| 15 | 399.6 | 396.0 | 394.7 | 393.7 |
| 20 | 404.0 | 400.8 | 398.8 | 398.3 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化特征温度

不同浓度阳离子固化剂与环氧树脂的非等温DSC图见Fig.1。从图中可以看出，阳离子引发环氧树脂聚合的反应放热峰比较尖锐，表明该环氧树脂在特征温度下可以迅速固化，固化反应时间可以显著缩短。Tab.1显示了不同浓度阳离子固化剂与环氧树脂在不同升温速率时主峰峰值温度，从数据可以看出，随着阳离子引发剂含量的提高，体系中的活性中心增加，反应速率加快，DSC放热峰向低温方向移动。这是因为阳离子固化剂一方面能够加快固化速率并缩短固化时间，另一方面提高了固化反应的反应程度从而增加放热量。图中可观察到，不同浓度阳离子引发剂的环氧树脂体系在不同升温速率下在高温范围均有宽而钝的拖尾峰，表明该固化反应由2个阶段组成，分别对应环氧树脂阳离子聚合中链增长的2个不同的机制——活性链末端（Activated chain ending，ACE）机制和活性单体（Activated monomer，AM）机制[11,12]。聚合初期以反应速率较快的ACE机制为主导，由三级氧鎓离子与环氧基团反应生成1个新的三级氧鎓离子进行链增长。聚合后期以反应速率缓慢的AM机制为主导，由醇羟基与二级氧鎓离子反应生成1个新的羟基和1个质子进行链增长。

### 2.2 固化反应活化能

Kissinger方程[13]通常被用来计算聚合反应的表观活化能。假定固化反应放热峰的峰值温度为最大反应速率，根据Kissinger方程以$\ln(\beta/T_p^2)$对$1/T_p$作图，得到斜率为$-(E_a/R)$，如Fig.2所示，从而计算出反应活化能

$$\frac{d(\ln\frac{\beta}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})}=-\frac{E_a}{R}\ \# \tag{1}$$

式中：$\beta$——升温速率，K/min；$T_p$——放热峰峰值温度，K；$E_a$——反应活化能,kJ/mol；$R$——气体常数。

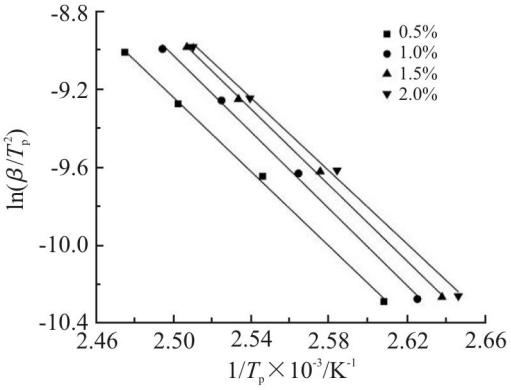



**Fig.2 Kissinger's plots of $\ln\frac{\beta}{T_p^2}$ versus $\frac{1}{T_p}$**

由Fig.2可知，4种浓度的阳离子引发剂的环氧树脂体系的Kissinger模型直线拟合图的$R^2$均大于0.99，说明采用Kissinger模型方程对上述2个体系的研究是合理的。由回归方程可计算出，当阳离子引发剂质量分数为0.5%，1.0%，1.5%和2.0%时，环氧树脂体系的活化能依次为79.38 kJ/mol，81.76 kJ/mol，80.89 kJ/mol和77.64 kJ/mol。表明该固化体系在常温下反应缓慢，固化程度随温度变化明显。考虑固晶胶作为潜伏性胶黏剂及反应的放热程度，确定1.0%为最佳的引发剂质量分数。

### 2.3 固化反应条件

环氧单体需要经过一定工艺的固化，才能发挥其良好的粘接性能。根据质量分数1.0%的阳离子

引发环氧体系固化动力学特征温度对升温速率($\beta$)作图，考虑到该固化体系有一个高温拖尾峰，拖尾峰温度较主峰温度高出100 ℃左右，采用主峰温度烘烤可能存在固化不完全的问题，而直接采用拖尾峰的高温烘烤，则可能引起胶水快速反应放热，固化体系出现大量孔隙，导致粘接强度下降。因此，此次固化温度的确定采用峰值温度和拖尾峰的起始温度对$\beta$拟合，结果如Fig.3所示，其中，$T_{p1}$为主峰的峰值温度，$T_{i2}$为拖尾峰的起始温度，将线性拟合后得到的直线外推至$\beta$=0处，确定了环氧树脂的固化工艺的最佳温度段分别为102 ℃和166 ℃。

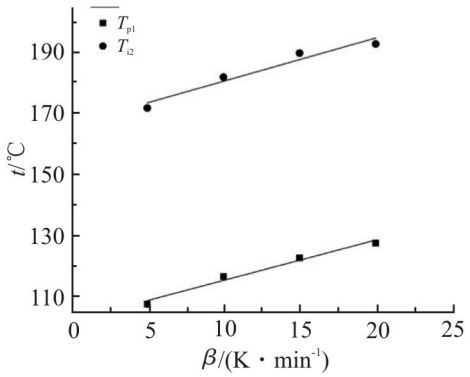



**Fig.3 Relationship of curing temperature ($T$) and heating rating ($\beta$) of the epoxy resins**

等温DSC法经常被用来研究固化反应，因为在等温固化过程中样品热容量的改变不会造成DSC基线的移位。Fig.4是以等温固化转化率为$Y$轴、固化时间为$X$轴绘制的不同温度下等温固化的转化率曲线。由图可知，等温固化初期，固晶胶快速固化，在温度高于85 ℃时，各实验组均可在30 min之内达到90%以上的转化率，温度高于105 ℃后，温度每升高10 ℃，初期固化速率增加约1倍，而固晶胶在170 ℃恒温固化时，在2.7 min转化率已经达到100%。对于热固性树脂，缓慢的固化过程有助于形成致密的三维网状结构。如果固化速度过快，容易形成空洞，且活性基团被冻结得相对较多，容易导致固化物的$T_g$点偏低。在测试温度范围内，各实验组转化率达到99%所用时间相差不大，在1 h的等温固化条件下，样品均很难100%固化。因此样品需要在高温下进行后固化。结合前面的分析结果，该体系的固化温度确定为105 ℃ (30 min)+170 ℃ (30 min)烘烤。

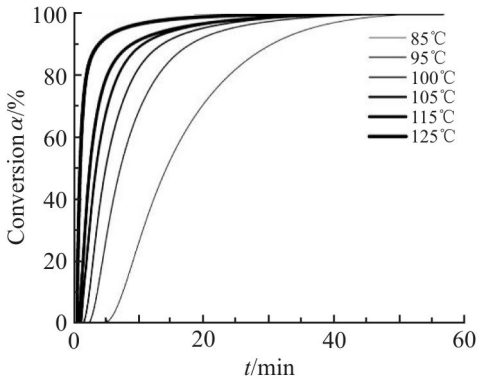



**Fig.4 Conversion fraction $\alpha$ as a function of time at different temperatures**

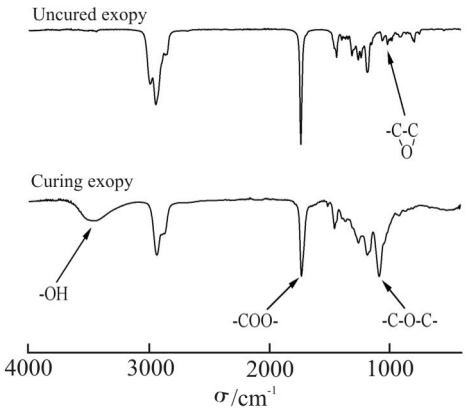
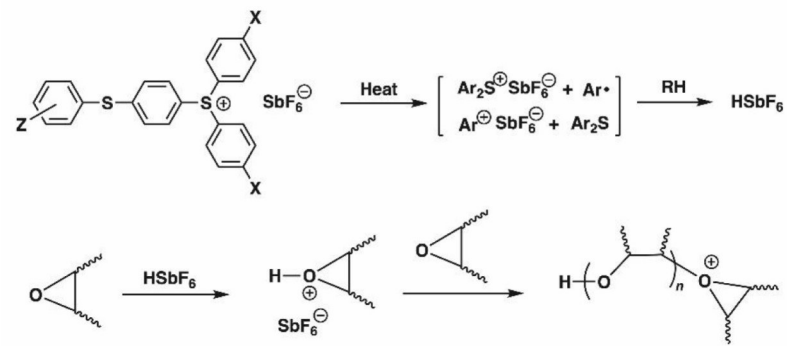



**Fig.5 FT-IR spectra of ERL-4221 before/after cure**

## 2.4 红外光谱

环氧树脂固化前后的红外光谱谱图如Fig.5所示。未固化的环氧单体在789 cm$^{-1}$和903 cm$^{-1}$有明显的特征吸收，这是脂环族环氧基团所特有的吸收峰。1436 cm$^{-1}$处的吸收峰对应—$CH_2$的弯曲振动，1733 cm$^{-1}$处的吸收峰对应酯基中C=O的拉伸，而2941 cm$^{-1}$处的吸收峰对应—CH的拉伸振动。随着固化反应的进行，环氧基团开环，789 cm$^{-1}$和903 cm$^{-1}$的吸收峰消失，并在1082 cm$^{-1}$处观察到C—O—C的特征吸收峰，说明环氧单体以醚键的形式键接到主链上进行了链增长。3427 cm$^{-1}$处的吸收峰对应—OH的拉伸振动，说明树脂固化后，部分环氧基团开环生成了羟基。这也证明了该体系固化过程中存在活化单体机制。其反应方程式如Scheme 2所示，首先阳离子固化剂热解产生超强酸$HSbF_6$，然后由超强酸引发环氧树脂的链增长，对应了红外谱图中环氧基团吸收峰的消失，以及羟基和醚键吸收峰的出现。




**Scheme 2 Cationic polymerization of epoxy resin**

### 2.5 芯片粘接强度及分层可靠性确认

剪切力强度和抗分层能力作为固晶胶的一种重要性能，对LED固晶效果考察起着决定性的作用。剪切力越高，则粘接强度也越高。而LED封装胶或固晶胶与金属基板的微剥离是造成LED常见的失效死灯的原因。本文考察了质量分数为1.0%的阳离子引发剂对小尺寸芯片（3.3×5.1mil）的常、高温剪切强度和抗超声扫描分层能力，并与目前市面上主流的固晶胶（GCM-4000，中国台湾国硕）性能做对比。测试结果如Fig.6和Fig.7所示。

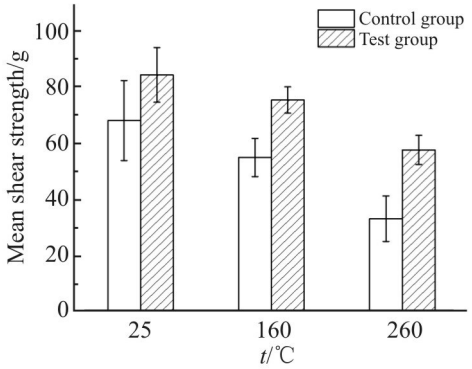



**Fig.6 Mean die shear test results of epoxy resin with different types at different temperatures**

芯片剪切力可反映芯片与固晶胶、固晶胶层及固晶胶与基板间的粘接强度[14]。本文比较了2款固晶胶在常温、160 ℃（常规焊线压板温度）和260 ℃（无铅回流焊最高温度）条件下的芯片长边的剪切强度。从Fig.6可以看出，2款样品在常温下的推力值均大于50 g，符合LED行业的通用要求。在160 ℃和260 ℃下，该固晶胶仍具有一定的粘接力。可以避免焊线过程中出现的掉晶及回流焊过程中的失效现象。试验样品固化体系在常温及高温下的推力值均明显大于对照组，说明该阳离子固化环氧树脂体系具有很好的粘接性能，可以有效解决固晶胶在小芯片打线过程中的掉晶问题。

LED灯珠在使用过程中会经受热、光及湿气等复杂外界条件的影响，一旦产品内部出现分层，会给水汽或杂质提供路径，使得LED内部容易发生氧化、水解、硫化等化学反应，降低LED的可靠性。Fig.7显示了2款固晶胶在过回流焊和在85 ℃/85% RH条件下储存2 h后过回流焊的抗分层扫描图片，从图中可以看出，2款固晶胶固晶位置在上述条件下均未出现分层异常，这表明试验样品性能满足LED基本使用要求。

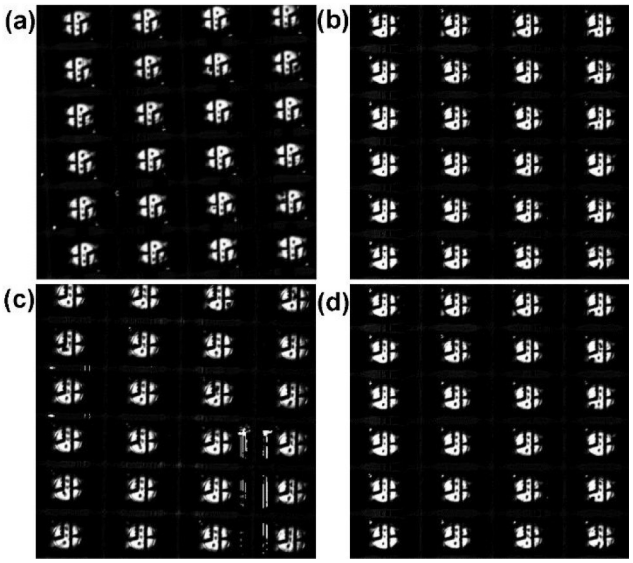



**Fig.7 Acoustic microscopy of LED packaged with different adhesives for different pretreatment**
(a): once reflow---control group;
(b): 85 ℃/85%RH for 2 h+ reflow--- control group;
(c): once reflow---test group;
(d): 85 ℃/85%RH for 2 h+ reflow--- test group

## 3 结论

通过红外光谱和非等温DSC扫描方法证明了环氧树脂阳离子聚合是通过ACE机制和AM机制进行链增长的。采用Kissinger模型研究了其反应活化能，结果表明，随着浓度增加，反应活化能呈先

上升再下降的趋势。考虑到固晶胶作为单组分胶黏剂，储存稳定性是一个重要性能参数，优选1.0%的阳离子固化体系为最佳配比，并确定了该固化体系的最佳烘烤工艺为105 ℃ (30 min)+170 ℃(30 min)。此外，还对比了1.0%的阳离子固化环氧树脂体系与目前主流固晶胶的推力及抗分层扫描能力，结果表明，试验样品的常高温推力均优于对照样品，抗分层扫描能力与对照样品相当，表明该阳离子固化体系可以满足LED行业固晶胶的性能要求。

**参考文献：**


[1] 刘传标, 刘晓锋, 赵强. 高可靠性LED显示屏SMD器件封装关键技术[J]. 佛山科学技术学院学报（自然科学版）, 2017, 35(4): 67-70.

Liu C B, Liu X F, Zhao Q. Key encapsulation technology of high reliability SMD for LED display application [J]. Journal of Foshan University (Natural Sciences Edition), 2017, 35(4): 67-70.

[2] 吴海彬, 王昌铃. 白光LED封装材料对其光衰影响的实验研究[J]. 光学学报, 2005, 25(8): 1091-1094.

Wu H B, Wang C L. Experimental research on influence of packing materials of white led on its luminous decay [J]. Acta Optica Sinica, 2005, 25(8): 1091-1094.

[3] Jee S M, Ahn C H, Park J H, *et al*. Solvent-free encapsulation of curing agents for high performing one- component epoxy adhesives[J]. Composites Part B:Engineering, 2020, 202: 108438.

[4] 苏哲鹏. 潜伏性环氧树脂固化促进剂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.

Su Z P. Research on latent curing agent for epoxy resin[D]. Shanghai. East China University of Science and Technology, 2016.

[5] Sangermano M, Razza N, Crivello J V. Cationic UV- curing: technology and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299: 775-793.

[6] Crivello J V, Ortiz R A. Design and synthesis of highly reactive photopolymerizable epoxy monomers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39: 2385-2395.

[7] Crivello J V, Lam J H W. Photoinitiated cationic polymerization by dialkylphenacylsulfonium salts[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1980, 17: 2877-2892.

[8] Boey F, Rath S K, Ng A K, *et al*. Cationic UV cure kinetics for multifunctional epoxies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 86: 518-525.

[9] 张琳. 脂环族环氧树脂的热阳离子聚合反应研究[D]. 大连:大连理工大学, 2016.

Zhang L. Study of Thermo- initiated cationic polymerization of cycloaliphatic epoxy resins[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016

[10] 潘鹏举, 单国荣, 黄志明,等. 2-乙基-4-甲基咪唑固化环氧树脂体系动力学模型[J]. 高分子学报, 2006(1): 21-25.

Pan P J, Shan G R, Huang Z M，*et al*. Curing kinetic model of the 2- ethyl- 4- methylimidazole/epoxy system[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(1): 21-25.

[11] Pustkova P, Hutchinson J M, Román F, *et al*. Homopolymerization effects in polymer layered silicate nanocomposites based upon epoxy resin: Implications for exfoliation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114:1040-1047.

[12] Crivello J V, Lee J L, Conlon D A. Developments in the design and applications of novel thermal and photochemical initiators for cationic polymerization[J]. Macromolecular Symposia. 1988, 13-14: 145-160.

[13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702-1706.

[14] 葛秋玲, 王洋, 丁荣峥. 芯片粘接失效模式及粘接强度提高途径[J]. 电子与封装, 2009, 9(6): 1-4.

Ge Q L, Wang Y, Ding R Z. Failure mode of die bonding and improved path of bonding strength[J]. Electronics & Packaging, 2009, 9(6): 1-4.

# Application of Cationic Polymerization of Epoxy Resins in LED Packaged with Small Size Chips

Jiangcong Chen[1,2], Bingxuan Li[1], Hengfeng Li[1], Shujuan Zhang[3]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;2. Ji'an Mulinsen New Material Technology Co., Ltd., Ji'an 343000, China;3. Ji'an Mulinsen Industrial Co., Ltd., Ji'an 343000, China*)

**ABSTRACT:** The reaction kinetics of cationic polymerization of epoxy resins (ERl-4221) was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The model-fitting Kissinger was applied to the analysis of non-isothermal data, and the apparent activation energy with the cationic curing agent mass fraction of 1.0% is 81.76 kJ/mol. The results show that the cationic polymerization of epoxy resins is a deferred reaction at room temperature with obvious latent features. The curing parameters was obtained by adopting "T-$\beta$" extrapolation, and the die shear test and C-SAM test prove the validity of the curing parameters designed in this paper. These results constitute a theoretical basis for the curing and application of the die attach adhesive.

**Keywords:** LED packaging; small size chips; cationic polymerization; kinetics; die attach adhesive