行政院原子能委員會 委託研究計畫研究報告

影響聚光型太陽電池模組轉換效率因素研究 (Investigation the effect of conversion efficiency of HCPV-based cells and modules)

計畫編號:1012001INER025

受委託機關(構):明新科技大學化學工程與材料科技學系

計畫主持人:陳密

聯絡電話: 03-5593142 ext 2310

E-mail address: chenmi@must.edu.tw

核研所聯絡人員:李岳穆

報告日期:101 年11 月 30日

目錄

中文摘要	1
ABSTRACT	2
壹、計畫緣起與目的	3
一、太陽能電池簡介	3
二、 太陽能電池種類	4
(一)矽基太陽能電池	4
(二)有機半導體太陽能電池	5
(三)化合物半導體太陽能電池	7
三、聚光型太陽能電池	7
四、聚光型太陽能電池的封裝膠質材料	9
貳、研究方法與過程	15
一、矽膠試片紫外光劣化試驗	15
(一)矽膠試片紫外光曝光劣化試驗	15
(二)矽膠試片暴露在高溼度環境下之附著度試驗	17
二、儀器設備	20
(一)傅立葉轉換紅外線光譜儀	20
(二)紫外光/可見光光譜儀	21
(三)示差掃描熱量分析儀	22
參、主要發現與結論	24
一、矽膠有機樹脂材料之光學特性分析	24
二、矽膠有機樹脂材料 FT-IR 之特性官能基與 DSC 分析	26
三、矽膠有機樹脂材料之濕氣試驗特性分析	31
建、杂老文獻	35

影響聚光型太陽電池模組轉換效率因素研究 Investigation the effect of conversion efficiency of HCPV-based cells and modules

(計畫編號:1012001INER025)

陳密^{1*}、顧鴻壽²、陳栢峰¹、何紹鴻² ¹明新科技大學化材料系, ²明新科技大學光電系

中文摘要

高聚光型太陽光電發電系統是由化合物太陽能電池、高聚光菲涅 爾透鏡和太陽光追蹤器等組成,光電轉換效率可達 30-40%。一般 聚光型太陽能電池元件、模組及其系統是處於高工作溫度、高濕 度的戶外環境,其組成材料的耐候性以及使用壽命成為重要探討 議題。封裝材料需具備高附著性、高耐溫性。當封裝材料因長時 間日照而產生劣化現象,會促使太陽能電池元件的光電能量轉換 效率降低。本研究將探討以矽膠(Silicone)作為聚光型太陽能電池 的封裝矽膠材料,紫外光、濕氣及高溫對封裝膠材劣化的基本機 制。研究結果顯示,矽膠材料在紫外光之連續曝光下,穿透率會 隨曝光時間增加而明顯下降,2400 小時曝光後矽膠材料,穿透率 下降約 10%。矽膠材料之化學穩定性佳,在長時間 2400 小時之連 續曝光下矽膠材料結構未產生變化,薄膜長時間置在高濕氣環境 下附著性仍佳。顯示矽膠材料具有良好性質,並具有抗紫外光效 應。矽膠材料之劣化現象,仍需較長時間之實驗數據進行探討。

Abstract

High concentrator photovoltaic system (HCPV) is composed of compound-based photovoltaic cell, Fresnel lenses and sun tracker. Energy conversion efficiency of HCPV can achieve 30%-40%. It is well known that the HCPV usually installs in the surroundings of high working temperature and high humidity environment. Anti-climate and life-time characteristics of encapsulant material are important Especially encapsulation materials for compound-based photovoltaic cells. The encapsulant material of HCPV cell must possess high adherence, high anti-temperature, high mechanical properties Silicone resin encapsulant material has numerous physical properties. The project has investigated the effect of silicone encapsulant on the degradation mechanism of HCPV-based cells and modules in the high-temperature and h humidity environment. The results show that transmittance of silicone resin encapsultant materials decrease about 10% with 2400 hours exposure time. But silicone resin encapsultant materials has excellent chemical stability and thin film adhesive properties. No macromolecule bond destructed and induced free radicals with 2400 UV light exposure time.

壹、 計畫緣起與目的

人類目前對於能源的取得以煤、石油、天然氣等石化能源主,但二氧化碳的排放量逐年增加,導致溫室效益的問題日益嚴重,節能減碳的議題不斷衍生,環保意識抬頭,綠色能源產業近年來引起各界的關注,其中又以太陽能太陽能電池最受矚目,因為其取之不盡用之不竭以及對環境無污染等特性,引起各國學者與業界積極的探討。太陽能電池依材料可分為:矽基太陽能電池、化合物半導體太陽能電池、有機半導體太陽能電池。

一、太陽能電池簡介

太陽能電池主要是利用兩種以上的物質界面來產生電位差,將太陽的光能轉換為電能的一種物理效應。 當太陽光照射到太陽能半導體晶片時,光子所提供能量會把半導體中的電子激發出來,產生電子—電洞對,電子與電洞均會受到內建電位的影響,電洞往電場的方向移動,而電子則往相反的方向移動,因而產生光電流。用導線將太陽能電池與一負載連結起來,便形成一個迴路,此為太陽能電池發電的原理。圖 1 所示為太陽能電池發電原理示意圖。

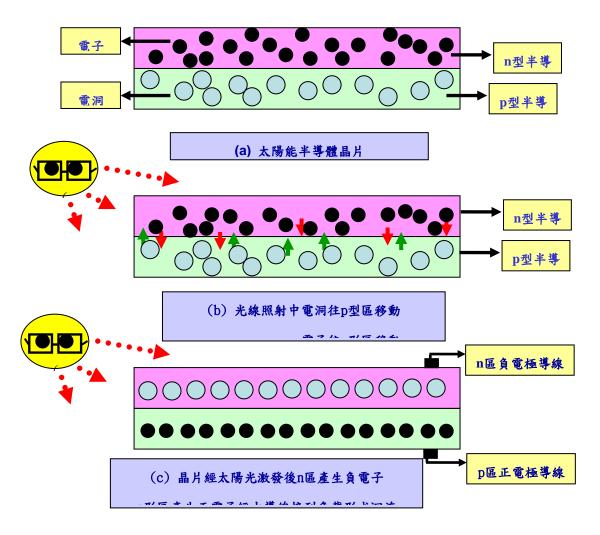


圖 1 太陽能電池發電原理

二、 太陽能電池種類

太陽能電池依材料可分為:矽基太陽能電池、化合物半導體太陽能電池、有機半導體太陽能電池。分述如下:

(一) 矽基太陽能電池

1954年由美國貝爾實驗室發表,以鋰元素在矽表面擴散製程接面並以氦電漿表電處理,成功的研發出光電轉換效率為4.5%的矽太陽能電池。矽基佔所有太陽能電池年產量的80%,因結晶矽的太陽能池光電轉換效率穩定性高,且製造技術

已相當成熟,再加上矽是地球上蘊藏量第二大的元素,矽佔了大約28%,材料的取得容易,結晶矽又可分為單晶矽與多晶矽及非晶矽三種。單晶矽太陽能電池中結晶性非常完整,無晶界存在,所以光電轉換效率是結晶矽中最高,缺點是製作成本高、價格較貴與製作時間較長。太陽能電池中存在的懸浮鍵會影響電子、電洞的遷移,導致電子、電洞的復合,造成光電流降低。

(二) 有機半導體太陽能電池

以矽基化合物半導體為材料的光伏特電池,雖然光電轉換效率高,但由於製造技術的限制、面積不大、原材料成本價格昂貴等因素。在1986年柯達公司研發出有機半導體太陽能電池。有機半導體的太陽能電池具備了輕薄、可撓曲性、低成本、環保,除此之外製程相較於結晶矽半導體太陽能電池簡單許多,在製程上可用蒸鍍、旋轉塗佈、浸液塗佈、網印法等方法製造大面積的元件。未來更可利用噴墨技將高分子材料以印刷的方式,快速製作出大面積且成本低廉的元件,若能改善於原材料高分子的熱裂解性且有效地提升其光電轉換效率,為未來之運用性可以提升。

染料敏化太陽能電池(Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)是 1991年瑞士科學家"Grätzel"等人,採用奈米結構半導體材料當

作電極,以及適當的染料組成太陽能電池,光電轉換效率超過7%的光伏特電池,染料敏化太陽能電池可其工作原理是以光合作用藉由染料做為吸光,經由光激發出電子而躍升至高能階,進而傳導至奈米二氧化鈦半導體的導電層,再經由電極傳引至外部迴路。而染料失去的電子會經由電解液中得到電子。染料敏化太陽能電池之優點是製作技術簡單、材料資源豐富、無須在高真空狀態下製作、圖案化和生產成本僅為矽基電池的10%~20%左右,但效率較低。圖 2 所示為染料敏化太陽能電池示意圖。

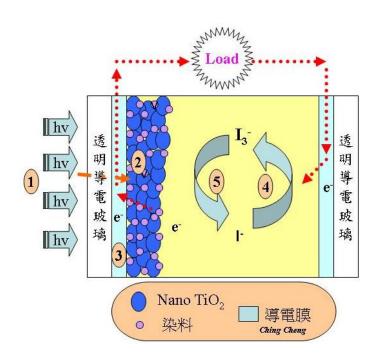


圖 2 染料敏化太陽能電池示意圖

(三)化合物半導體太陽能電池

化合物半導體太陽能電池之優點為光電轉換效率高。一般由 III-V和II-VI族材料所構成的半導體,如砷化鎵(GaAs)、磷化銦(InP)與磷化鎵銦(InGaP),硫化鎘(CdS)、碲化鎘(CdTe)、鎘鋅碲化物(Cd_{1-x}Zn_xTe)、銅銦硒(CuInSe₂, CIS)與銅銦鎵硒(CIGS)等。目前化合物太陽電池效率一般可達25~27%。而以堆疊式結構其光電轉換效率更可高達33%。化合物太陽能電池雖然轉換效率高,但源材料的成本高且製造程序繁複困難。

三、聚光型太陽能電池

聚光型太陽能電池(Concentrator Photovoltaic)主要材料是砷化鎵(GaAs),高聚光鏡面菲涅爾透鏡(Fresnel Lens)膠合於玻璃上以利於聚光,搭配太陽光追蹤器(Sun Tracker)偵測光源以達到聚光效果,一般矽晶材料只能夠吸收太陽光譜中 400-1100 nm 波長之能量,而聚光型太陽能透過多接面化合物半導體,可吸收較寬廣波長之太陽光能量,其太陽能能量轉換效率可達 31~40.7%。圖3所示高效率聚光型太陽能發電系統示意圖。

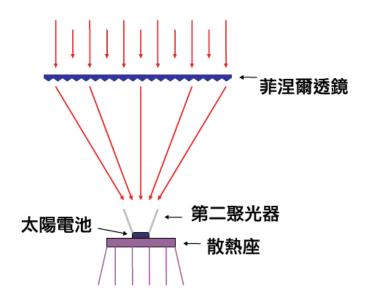


圖 3 高效率聚光型太陽能發電系統示意圖

聚光型太陽能電池可使用透鏡將太陽光聚集到狹小的面積上,提高電池之發電效率。但聚光會引起的溫度上升,導致太陽能電池元件及發電系統之損傷,因此必須要抑制聚光率。採用 1000 倍聚光倍率的菲涅爾透鏡,單位模組的太陽能電池單元的成本可降低至僅為結晶矽類電池單元的 10%,而所需的面積僅矽晶圓的40%,聚光型太陽能電池必須要置於透鏡焦點附近才能發揮聚光功能,因此必須搭配使用太陽光追蹤器(Sun Tracker),使模組需朝向太陽的方位。此設計雖可以提高電池轉換效率,但因聚光透鏡重量及體積使系統模組較重與較大,因此聚光型太陽能電池不適合裝置在日式住宅的屋頂。圖 4 所示為聚光型太陽能電池模組。



圖 4 聚光型太陽能電池模組

四、聚光型太陽能電池的封裝膠質材料

聚光型太陽能電池雖然轉換效率高,但是由於向陽時間長,溫度和紫外線照射均會影響封裝材料的光學性質。封裝膠質材料需能夠耐黃化、耐熱、耐紫外能力,還要有很好的導熱能力具有低吸濕性、低應力、好的穩定性和流動性。此外,封裝膠質材料不能黏度太大,以便於塗佈,材料要有較高的硬度。玻璃、壓克力、光學尼龍及鑄模成型的環氧樹脂等材料,在正常的操作條件下光學透明度會隨著時間衰減。目前常用之透明封裝材料可分為環氧樹脂(epoxy)及矽氧樹脂(silicone),環氧樹脂具有優良的電絕緣性、介電性能、機械性能、透明性好、與基

材的黏接力強、配方靈活等特點。但因環氧樹脂結構中具有芳香環構造,容易吸收紫外光,當受到紫外光或其他波長較短的光長期照射時,在含氧的環境下,主鏈容易受到自由基的攻擊造成化學鍵斷裂,被氧化產生羰基,而形成發色基團使樹脂變色,進而導致環氧樹脂在近紫外光波長範圍內的透光率下降,影響光電轉換效率,如圖5所示為環氧樹脂受紫外光照射之劣化機制,紫外光照射容易造成封裝材料產生黃化,而降低透光率。

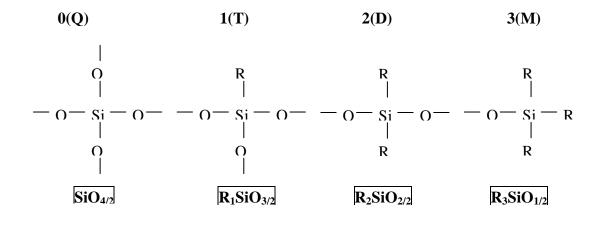
Barton 等人研究發現,在 135~145℃ 範圍會引起環氧樹脂嚴重退化,透明度降低。環氧樹脂的熱阻比較高,約為250-300℃/W。

$$CH_3$$
 CH_2C
 $CHCH_2O$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

圖 5 環氧樹脂受紫外光照射之劣化機制

矽膠材料對在廣泛的溫度範圍之溫度測試及紫外線照射下較具穩定性。樹脂、壓克力和其他的黏著材料有較高的熱膨脹係數值,矽膠材料較具柔軟性而且對兩種不同膨脹係數的基材為理想的連接材料。當封裝完成受到拉伸或壓縮時的應力。矽膠比其他封裝材料有相對較低的彈性係數,不易拉斷線材或損壞線材的銲接點。

矽氧樹脂或矽膠(silicone)是介於有機與無機的聚合物,通 過控制主鏈的長度、有機基團的種類和主鏈的交聯,可得到具 有不同性質和組成的矽氧樹脂,而因其優異的光學特性,近年 來廣泛應用於 LED 及太陽能產業之封裝技術上,矽氧樹脂相較 於傳統的環氧樹脂有較好的抗紫外光效果,其主要由 Si-O-Si 鍵 結所組成,比構成環氧樹脂之 C-C 鍵或 C-O 鍵有較高的鍵能, 不易遭受破壞,具有較好的耐熱性,矽氧樹脂的折射率約為 1.40-1.55,會因其官能基的不同而造成折射率有些微變化[3],其結構 圖如下圖 6 所示。



 $R=CH_3$, C_2H_3 , C_6H_5 , etc.

圖 6 矽氧樹脂之不同種類的結構示意圖

近年來許多學者探討矽膠封裝材料,但多以應用於LED封裝材料上和太陽能產業之封裝技術上。有機矽材料其可提高LED出光效率和減少內部熱累積的優勢,已經成為大功率高亮度LED理想的封裝材料,但因折射率、透光率、耐熱、耐黃變性能以及熱傳導性都需要改善。有機矽早期在LED封裝材料上的使用,主要是用於改質環氧樹脂,彌補它在LED封裝上的缺陷,Haitko等人曾用4-乙烯基環氧己烷與苯基矽烷在催化劑作用下,獲得了具有優越的耐輻射性能、高透光率和耐冷熱衝擊性能,熱膨

脹係數與晶片相近的封裝材料。除直接使用有機矽改性環氧樹 脂作為封裝材料外,亦可以將改質的環氧樹脂與矽樹脂進行共 混,美國 GE 公司曾採用氯代矽烷水解縮聚,製備烴基矽膠,然 後與有機矽改性的環氧樹脂共混,以酸酸酐作催化劑,製備折 射率可調(1.2~1.6)的封裝材料。日本信越公司將矽烴基的乙烯 基矽樹脂、含氫矽油及少量有機矽加入環氧樹脂中,在觸媒作 用下進行矽氫合成反應,烷氧基或酰基鋁化物做環氧固化劑, 經注射成型獲得折射率高達 1.15、低模數、低收縮的封裝材料。 Hou 等人採用 γ -(2,3-環氧丙氧)丙基三甲氧基矽烷為原料,製 備出環氧半矽氧烷,耐熱、耐紫外光、透明性好、力學性能佳, 可以適用晶片的封裝與透鏡封裝材料。Goto等人用氯矽烷水解 縮合製備乙烯基矽樹脂,然後與含苯基矽氧鍵結的含氫矽油, 在觸媒作用下進行固化,得到折射率達 1.51,邵氏硬度 75~85 度之固化物,經紫外線照射 500 小時後,透光率由 95%降為 92%, 材料強度較差,仍需改進才能滿足封裝材料之需求。Shinji 等 人由雙成份通過矽氫加成反應得到的固化物具有高透過率、高 折射率(1.54~1.65),力學強度性能較佳。Miyoshi 等人採用乙 烯基二甲基氯矽烷和三甲基氯矽烷與矽酸酯反應製備乙烯基矽 樹脂,與定量的乙烯基矽油與含氫矽油進行混合固化,得到折 射率 1.51,拉伸強度 5.4 Mpa 的封裝材料。其在分子結構中引

入苯環以改變材料的折射率,發現經過長時間的紫外光老化之 後仍保持 90%以上透光率。Peng 等人以有機矽單體水解得到矽 醇,然後再加入苯基鹵代矽烷/乙烯基鹵代矽烷,有機金屬觸媒 (二丁基錫、環烷酸鋅、環烷酸鈷等)進行縮聚反應,得到的有 機矽樹脂作為封裝材料耐熱性、耐濕性、收縮性均較好,而且 透光率大於 98%,折射率大於 1.57。

本研究將以有機矽樹脂作為聚光型太陽能電池的封裝膠質 材料,並探討紫外光、濕氣及高溫對封裝膠材劣化的基本機制。 使用示差掃描量熱儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)、 傳立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)、紫外光/可見光光譜儀(UV-Vis)來進行特性 分析。以探討降低矽膠封裝膠材之劣化現象,以百格試驗觀察矽 膠試片是否會因長期暴露在高溼度環境下對基材附著變化關 係,進而提升聚光型太陽能電池之壽命與光電能量轉換效率。

貳、 研究方法與過程

- 一 、矽膠試片紫外光劣化試驗
 - (一) 矽膠試片紫外光曝光劣化試驗
 - 1. 首先先利用調配好的液態矽膠(dimethylvinylated and trimethylated silica) 分別均勻塗佈在載玻片(25.4 x 76.2 mm 厚:1-1.2 mm)上。
 - 2. 矽膠厚度約為 0.8 mm, 矽膠黏度 2900/4100(A/B) mPa*s,以烘箱進行高溫固化,製備成紫外光劣化試驗 與濕氣試驗分析之試片。
 - 以標準光源組裝紫外光曝光老化試驗簡易設備如圖7
 所示,圖8為紫外光曝光老化試驗簡易設備示意圖。
 - 4. 固化完成後矽膠試片放置於紫外光曝光老化試驗設備 中進行紫外光光照射。確認每一矽膠試片曝光之距離與 強度均相同,每10天取一次試片。
 - 5. 以示差掃描熱量分析儀(DSC)、傅立葉轉換紅外線光譜 儀(FT-IR)、紫外光/可見光光譜儀(UV-Vis)來進行特 性分析。



圖7紫外光曝光老化試驗簡易設備圖

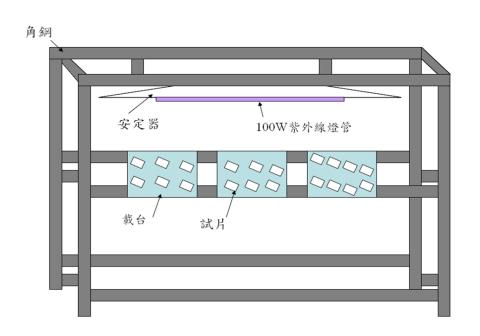


圖 8 紫外光曝光老化試驗簡易設備示意圖

(二) 矽膠試片暴露在高溼度環境下之附著度試驗

- 1. 組裝濕氣試驗簡易設備如圖 9 所示。
- 2. 固化完成後矽膠試片放置於濕氣試驗簡易設備中進行濕 氣試驗(相對溼度:68%)。
- 3. 每 30 天取一次試片。以百格試驗觀察矽膠試片是否會因 長期暴露在高溼度環境下對基材附著變化關係。
- 4. 矽膠試片在濕度環境下之薄膜附著度採用百格試驗檢測, 圖 10 為百格試驗儀器圖,百格試驗之詳細步驟:
 - (1)壓住刀頭劃過測試樣本,刀頭刮起塗佈物(至基材), 再作 90 度角交叉切割,形成十字型的交叉方格狀。
 - (2)由小清潔刷由 45 度斜角方向,輕輕掃去碎屑。
 - (3)以穩定的速度,撕取長約7.5公分的標準膠帶,黏在剛才交錯切割好的區域,用手指輕壓貼平。
 - (4)穩定小心的在 0.5~1 秒鐘時間內,以 60 度角撕起膠帶 (膠帶停留在樣本表面時間勿超過 5 分鐘)。
 - (5)檢視交叉切割的格狀區域,評估矽膠試片表面的附著 力(參照表 1)。





圖 9 濕度試驗設備圖



圖 10 百格試驗儀器圖

表 1 薄膜附著力評估表(符合 DIN EN ISO 2409, ASTM D3359 規範)

DIN EN ISO 2409	ASTM	圖例(以六刃刀頭
	D3359(剝落%)	作示範)
Gt 0:	5B 0%	
切割邊緣平滑完整,完全無剝落		
Gt 1:		
在切割線交叉處有小碎屑, 剝落區	4B 低於 5%	
域少於總切割面積的 5%		
Gt 2:		
在交叉線或交叉點有剝落,剝落區	3B 5~15%	**
域在總切割面積的 5~15%		
Gt 3:		
在切割線邊緣有部分或全部剝落,		50
且/或小方格有部分或全部脫落,	2B 15~35%	
剝落區域在總切割面積的 15~35%		
之間		
Gt 4:		
在切割線邊緣全部剝落,且/或小		55
方格有部分或全部脫落, 剝落區域	1B 35~65%	
在總切割面積的 35~65%		
Gt 5:	0D 11 2801	
任何高於 Gt 4 的剝落程度	0B 高於 65%	

二、儀器設備

(一) 傅立葉轉換紅外線光譜儀

本研究使用(Jasco FT/IR-4200)傅立葉轉換紅外線光譜 儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)分析矽膠封 裝材料紫外光曝光老化試驗前後鍵結及官能基的分析。圖 11 所示為 FTIR 系統。其技術原理是由紅外光源產生不同波長 混合的光束,經準值儀(Collimator)變成平行後,再被分光鏡 (Beam Splitter)分成兩光束,一數到達固定鏡(Fixed Mirror) 再反射,另一束到移動境(Moving Mirror)再返回分光鏡,此 束光的光徑剛好差移動鏡所移動距離的兩倍,移動鏡會自動 移動位置,以產生干涉光譜,再經傳立葉轉換後得 FTIR 光 譜,並可在短時間內進行全光譜之多次掃描。如圖 12 所示 為 FTIR 原理示意圖。



圖 11 Jasco FT/IR-4200 傅立葉轉換紅外線光譜儀

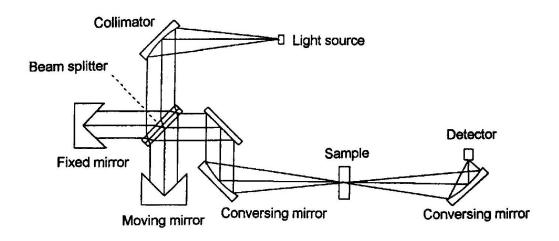


圖 12 傅立葉轉換紅外線光譜儀示意圖。

(二) 紫外光/可見光光譜儀

本實驗使用 JASCO V-550 分光光譜分析儀分析矽膠封 裝材料紫外光曝光老化試驗前後穿透率。分光光譜分析儀之 原理,乃是利用可見光及紫外光之燈管,初始通過濾光鏡調 整色調後,經聚焦後通過單色光分光稜鏡,再經過狹縫選擇 波長,而形成單一且特定波長之光線,之後射入樣品槽中, 最後射入光電管中將光能轉換為電器訊號,由電腦接收。操 作時藉由空白樣品間做為背景值(Background),再與樣品所吸 收之光能量差,與標準片之能量吸收值相比較,便可律定樣 本中之待測物穿透率。圖 13 為 JASCO V-550 分光光譜分析儀。



圖 13 JASCO V-550 分光光譜分析儀

(三)示差掃描熱量分析儀

本研究以示差掃描熱量分析儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)分析矽膠封裝材料紫外光曝光老化試驗前後之熱穩定性。示差掃描熱量分析儀在儀器中兩個試樣容器有的加熱系統及測溫系統來偵測待測物即標準物的溫度。DSC的原理,測量樣品的轉移溫度,並測量在轉移過程中所發生的熱流變化與時間及溫度的函數關係。在設定的溫度(或降溫)過程中,儀器的控溫系統將兩者於測試的過程中一直保持相同的溫度,當待測物發生吸熱(放熱)反應時,待測物一側的測溫器會偵測出因吸熱(放熱)反應時造成此處的溫度較標準物側的溫度低(高),因此,待測物端的加熱系統會比標準物側的溫度低(高),因此,待測物端的加熱系統會比標準物側的加熱系統多輸入(減少)一些熱量(以電流或電壓的變化),以增加(減少)待測物的溫度,如此可以保持兩

者的溫度一致。而在測試的過程為保持兩者溫度相同,其所需在待測物端的增加或減少熱量,即為待測物在測試過程中由於反應所造成的實際熱量變化。DSC的用途廣泛,各種物質的反應或相變化具有吸熱或放熱反應,皆可偵測得知其反應的起始溫度。可分析的反應如金屬材料的合金熔煉後的析出過程、礦物的脫水反應、有機的熱聚合及硬化反應、陶瓷材料的相變化、玻璃材料的再結晶等。

參、主要發現與結論

一、矽膠有機樹脂材料之光學特性分析

圖 14 所示為矽膠有機樹脂材料試片 以紫外光曝光 0~40 天後 UV-Vis 分析圖, 圖中顯示,矽膠材料會隨照射 UV 光時間越長穿透率越低,0~40 天初期由 88%降至約 86%。下降幅度並不大。圖 15 所示為矽膠有機樹脂材料試片 以紫外光曝光 50~100 天後,矽膠材料穿透率由 86%降至約 82%。結果顯示,矽膠有機樹脂材料紫外光之曝光下其透光率會明顯隨著曝光時間增長而下降。圖 16 所示為矽膠有機樹脂材料之透光率(400 nm)與曝光時間變化圖。

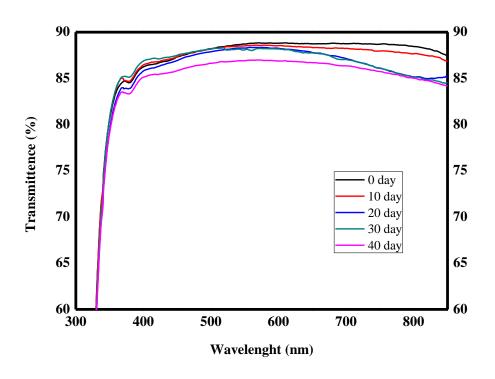


圖 14 矽膠試片紫外光曝光 0~40 天 UV-Vis 分析圖

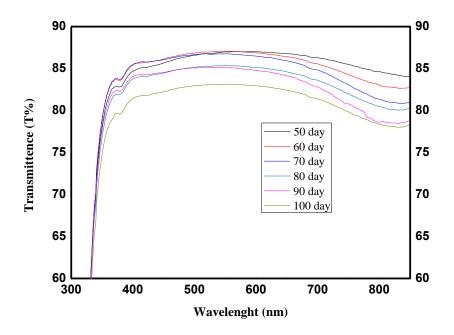


圖 15 矽膠試片以紫外光曝光 50~100 天 UV-Vis 分析圖,

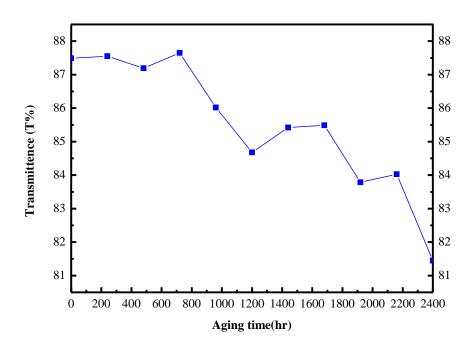


圖 16 矽膠試片之透光率(400 nm)與曝光時間變化圖

二、矽膠有機樹脂材料 FT-IR 之特性官能基與 DSC 分析

矽膠有機樹脂材料 FT-IR 之特性官能基,主要特徵峰訊號區為:4000~1500 cm⁻¹ 的特性頻率區以及 1500~600 cm⁻¹ 指紋區,指紋區的範圍內的吸收峰主要含有大多數的複雜振動且來源是各種不含氫原子的單鍵,可用來辨別分子是否含有某些官能基,而特性頻率區的範圍內,吸收峰來源為含氫原子的單鍵、各種雙鍵、三鍵的伸縮振動之基頻率峰,此區的特點是峰的數目少且有明顯的特徵,可用以鑑定官能基,圖 17 所示,為矽膠有機樹脂材料官能基之標準參考圖。

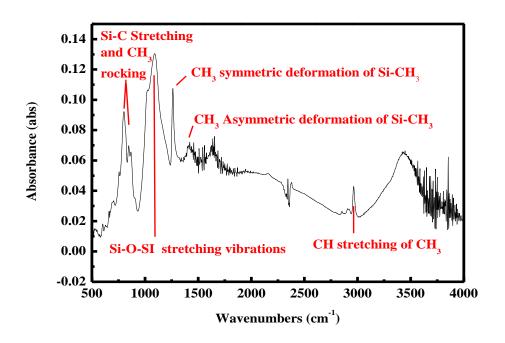


圖 17 矽膠有機樹脂材料官能基之標準參考圖

在特性頻率區的範圍內 CH 基的伸縮振動吸收峰位於 3300~2700 cm⁻¹, 高於 3000 cm⁻¹ 時, 表示與氫原子相連的碳 原子是不飽和的,低於 3000 cm⁻¹ 的表示出氫與相連的碳原子 為飽和鍵。圖 18 為矽膠樹脂材料試片以紫外光曝光 0 到 60 天 之 FT-IR 分析圖,圖 19 所示為矽膠樹脂材料試片以紫外光曝 光 70-100 天後之 FT-IR 分析官能基之變化圖, UV 光照射後並 未產生出新的官能基,顯示矽膠材料之化學穩定度佳。圖中, 2963 cm⁻¹ 產生了一個 CH₃ 伸縮振動的峰值,而指紋區的部分, 在 1024 cm⁻¹ 及 1091 cm⁻¹ 為 Si-O-Si 的特徵峰、1262 cm⁻¹ 和 1420cm⁻¹ 分別為對稱及非對稱變形 Si-CH₃ 之 CH₃ 官能基,這 些皆與標準樣品相同, UV 光照射後並未產生出新的官能基, 顯示矽膠材料之化學穩定度佳。研究結果顯示,矽膠有機樹脂 封裝材料對紫外光之劣化之官能基變化需較長時間之試驗,以 得較精確之數據。

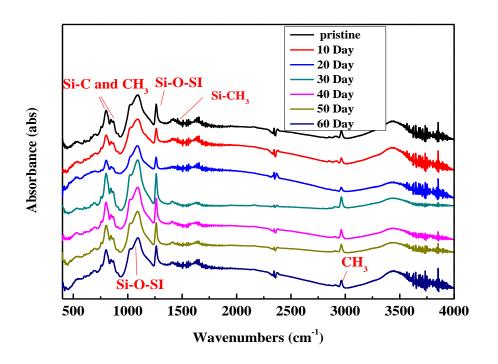


圖 18 矽膠試片以紫外光曝光 0-60 天 FT-IR 分析圖

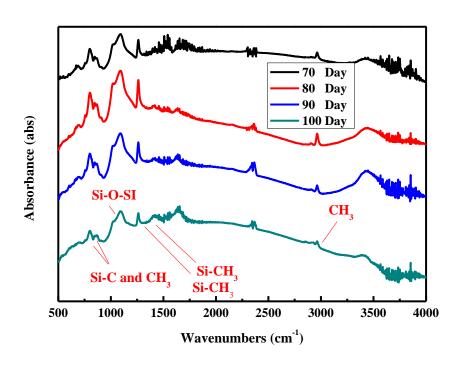
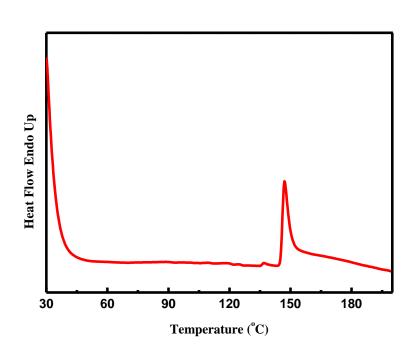


圖 19 矽膠試片以紫外光曝光 70-100 天之 FT-IR 分析圖

在 DSC 分析圖中,反曲點表示的為玻璃轉換溫度(Tg),吸熱峰表示的是熔化點(Tm),而放熱峰表示的為結晶點(Tc)。圖20 及圖21 為矽膠樹脂材料試片以紫外光曝光10 天以及50 天的 DSC 分析圖,圖中可發現皆呈現吸熱狀態,且峰值的出現漸漸有向低溫區移動的趨勢。矽膠樹脂材料試片以紫外光曝光10~50 天後,以DSC 分析其熱穩定度有下降。圖22 為矽膠樹脂材料試片以紫外光曝光60-100 天DSC 分析圖,圖中觀察到DSC 呈現一個相當平穩的線條,證明經過長時間紫外線光照物質趨近穩定,不會因為溫度升高而有放熱或吸熱反應。



20 矽膠試片以紫外光曝光 10 天後之 DSC 分析圖

昌

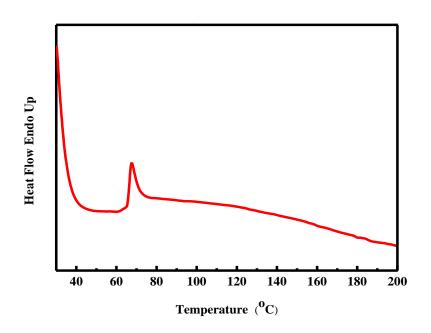


圖 21 矽膠試片以紫外光曝光 50 天後之 DSC 分析圖

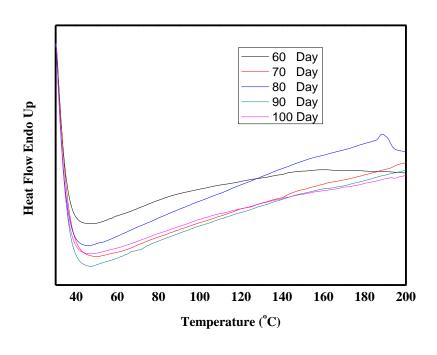


圖 22 矽膠試片以紫外光曝光 60-100 天之 DSC 分析圖

三、 矽膠有機樹脂材料之濕氣試驗特性分析

以百格試驗觀察矽膠試片長期暴露在相對濕度 68% 高溼 度環境下,矽膠薄膜之附著度變化,圖23為 矽膠試片暴露 高溼度環境下30天百格測試圖(a)膠帶黏貼前(b)黏膠帶黏貼 後,圖中顯示矽膠試片薄膜之附著度變化不大,圖24為矽 膠試片暴露高溼度環境下 60 天百格測試圖,經過長時間放置 於濕氣環境中,矽膠依然緊緊貼附於玻片上,而由上面撕下 來的膠帶僅僅看到因切割殘留的碎屑,而不是一格一格的方 格,顯示水氣對於矽膠薄膜之附著度的影響並不會很大,圖 25 為 矽膠試片暴露高溼度環境下 75 天百格測試圖,在切割 線交叉處有小碎屑, 剝落區域少於總切割面積的 5%, 濕氣試 驗分析濕氣環境下矽膠封裝材料之附著性,在經過長時間放 置於濕氣環境中,矽膠依緊貼附於玻片上,剝落區域少於總 切割面積的5%,由此可知水氣對於矽膠附著度的影響會隨時 間增加,而剝落面積片化並不大,目前仍在進行較長時間之 數據蒐集以得較準確之結果。

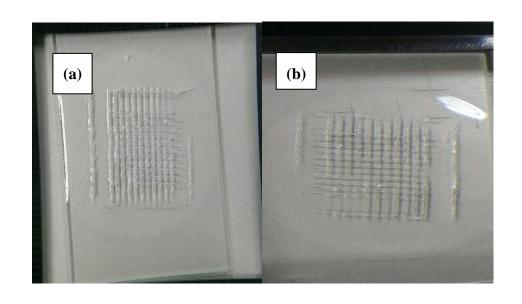


圖 23 矽膠試片暴露高溼度環境下 30 天百格測試圖 (a) 膠帶黏貼前(b) 黏膠帶黏貼後

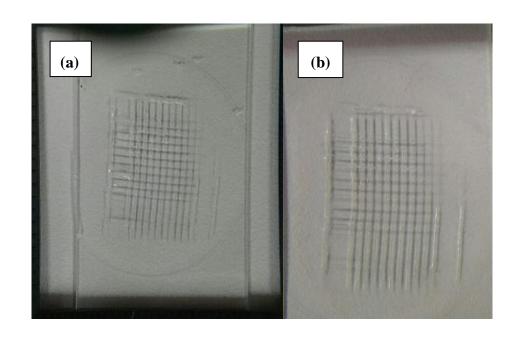


圖 24 矽膠試片暴露高溼度環境下百格測試圖 60 天 (a) 膠帶黏貼前(b) 黏膠帶黏貼後

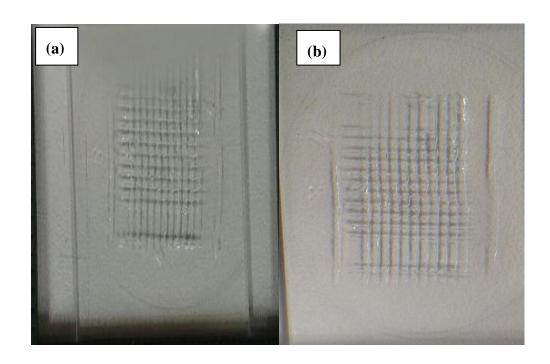


圖 25 矽膠試片暴露高溼度環境下 75 天百格測試圖 (a)膠帶黏貼前(b)黏膠帶黏貼後

四、結論

本研究計畫執行結論如下:

- (一)矽膠有機樹脂材料會隨照射 UV 光時間越長穿透率越低, 0~40 天初期由 88%降至約 86%。下降幅度並不大。以紫外光曝 光 50~100 天後,矽膠材料穿透率由 86%降至約 82%
 - (二)矽膠樹脂材料試片以紫外光曝光 100 天後,以 FT-IR分析官能基之變化,UV 光照射後並未產生出新的官能基,顯示矽膠材料之化學穩定度佳。
- (三) 矽膠樹脂材料試片以紫外光曝光以 DSC 分析其熱穩定度 會降低。

- (四)在經過長時間放置於濕氣環境中,矽膠依緊貼附於玻片上,剝落區域少於總切割面積的5%,由此可知水氣對於矽膠附著度的影響會隨時間增加,而剝落面積片化並不大,目前仍在進行較長時間之數據蒐集以得較準確之結果。
 - (五)矽膠有機樹脂封裝材料對紫外光之劣化需較長時間之 試驗,以得較精確之數據。

肆、参考文獻

- 1.施天從,呂一璁 " 聚焦型 III-V 族太陽電池模組 ", 工程科技 與教育學刊, 2 (2009) 196-201.
- 2. H. T. Li, C.H. Lin" 白色LED用耐UV透明封裝材料", 工業材料雜誌, 257 (2008) 139-143.
- 3. A. W. Norris, M. Bahadur, and M. Yoshitake "Novel silicone materials for LED packaging", SPIE, Vol. 5941 (2005) 207–213.
- 4. A. B. Birkefeld, H. Eckert, and B. Pfleiderer, "A study of the aging of silicone breast implants using²⁹Si,¹H relaxation and DSC measurements", Biomaterials, 25 (2004) 4405–4413.
- 5. A.W. Czanderna and F. J. Pern, "Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review ", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 43, Issue 2 (1996) 101-181.
- 6 . D. G.Burkhard,., G. L. Strobel and D. R. Burkhard (1978)Flat-sided rectilinear trough as a solar concentrator: Ananalytical study. *pplied Optics*, 17(12), 1870-1883.
- 7. D.L. Barton, M. Osinski, and P.Perlin, "Single-quantum well InGaN green light emitting diodes degradation under high electrical stress: Reliability Physics", Symposium Proceedings, NV, USA. 1998.
- 8. M. I. Rubinsztajn and S. Rubinsztajn, "Composition comprising silicone epoxy resin, hydroxy compound, anhydride and curing catalyst", US: 6632892, 2003, p. 10-14.

- 9.M. I. Rubinsztajn and S. Rubinsztajn, "Epoxy resin compositions, solid state devices encapsulated therewith and method ", US: 6916889, 2005, p. 7-12.
- 10. K. Imazawa, T. Kashiwagi, and T. Kojima, "Epoxy –silicone mixed resin compositon, cured article thereof, and light-emitting semiconductor device", US: 0270808, 2006, p. 11-30.
- 11. T. Kashiwagi and T. Shiobara, "Epoxy-silicone mixed resin composition and light-emitting semiconductor device", US: 7276562, 2007, p. 10-02.
- 12. Y. Hou, W. F. Zhang, aand J. A. Wang, "Preparation method of epoxy silsesquioxane / epoxy resin hybrid material for High power LED package", CN: 200910196537.9, 2010, p. 02-24.
- 13.T. Goto, E. Tabei, and A. Yamamoto, "Curable silicone resin composition", US: 7294682, 2007, p. 11-13.
- 14. K. Shinji and S. Annaka, "Addition curable silicone composition that produces cured product having high refractive index, and optical element encapsulating material formed from the composition", 2010, p. 10-06.
- 15. K. Miyoshi, "Silicone resin composition for LED devices", US, 0116640, 2004, p. 06-17.
- 16. Y. B. Peng, X. F. Jin and J. Xu, "Preparation method of silicone resin for LED package", CN: 200910034325.0, 2010, p. 03-10.
- 17.F. C. Krebs, "Encapsulation of polymer photovoltaic prototypes", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 90, Issue 20, (2006) 3633-3643.
- 18..S.H. Kandil, A.E. El-Kholy, M.M. El-Shirbiny, Z.R. El-Sheikh, "Thermal behaviour of polyurethane for use in solar cell encapsulation", Solar Energy Materials, Vol. 19, Issues 3–5, (1989) 211-219.
- 19.M. Kondo, A. Takenaka, A. Ishikawa, S. Kurata, K. Hayashi, H. Nishio, K. Nishimura, H. Yamagishi, T. Tawada, "Low-cost

- amorphous silicon photovoltaic module encapsulated with liquid resin ", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 49, Issues 1–4, (1997) 127-133.
- 20. Y.H. Lin, J. P. You, Y.C. Lin, N. T. Tran, and F. G. Shi "Development of High-Performance Optical Silicone for the Packaging of High-Power LEDs ", IEEE Trans. on Components and Packing Technologies., V. 33, 4, Dec (2010)
- F.Chen , K. Wang.. , and S.Liu. "High-efficient Optics for Different LED Packaging Types in Forward-lighting Application 2012 IEEE
- 23.M.L.Cao,F.Y,Pang,M.C.Zhang,Z.J.Cheng,Y.Gao,P.G,He1,L.K.Pan ^{2*},Z.Sun²"Improved Heat Dissipating Silicone by nano-materials for LED packaging", c 2008 IEEE
- 24. X. Zhan, J. Zhang, X. Wang J.Cheng "Progress on silicone packaging materials for power LED ",Procedia Engineering 27(2011) 687–692
- 25. M. Chen, T. Xu, S. Liu, C. P. Wong "Study on Thermal Conductive Adhesives for High-power LEDs Packaging ", c2011 IEEE
- 26. W. Zeng, D. Gui, J. Liu, J. Hao "Synthesis and Characterization of Liquid Silicone Rubber for LED Packaging", © 2011 IEEE