研究论文

功率型 LED 用有机硅封装材料的失效机理研究

朱　昕[1,2], 张丽敏[1], 张　莉[1], 吴庆丰[3], 王珏敏[4], 杨超普[5,*]

(1. 佛山市国星光电股份有限公司, 佛山 528000; 2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510641; 3. 南昌大学 物理与材料学院, 南昌 330031; 4. 山西职业技术学院 电子与通信工程系, 太原 030006; 5. 商洛学院 化学工程与现代材料学院, 商洛 726000)

摘要: 本文研究了功率型发光二极管(light-emitting diode, LED)封装器件在热氧应力作用下有机硅封装材料的失效机理。采用扫描电镜对老化前后的有机硅材料开展形貌观察与元素分析, 并结合热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)及差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)开展综合表征。结果表明, 热氧老化后的封装胶出现变脆、开裂等现象; 与未老化样品相比, 老化后的封装胶表面更为粗糙, 并有颗粒物析出。在老化开裂区域, 硅元素的质量分数显著高于未开裂区域; 红外光谱分析表明, 失效样品的侧基发生了明显的氧化降解; 热重曲线与 DSC 曲线进一步揭示, 有机硅材料在热氧应力作用下同时发生降解与交联反应。由此推断, 有机硅材料在热氧应力下的失效机理主要涉及侧基的氧化交联反应与主链 Si−O 键解聚断裂反应两种化学机制。

关键词: LED; 有机硅材料; 老化; 热氧应力; 失效机理

中图分类号: TN29　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2512105　　CSTR: 32180.14.jfmd.2512105

Failure mechanisms of silicone encapsulants for high-power LEDs

ZHU Xin[1,2], ZHANG Limin[1], ZHANG Li[1], WU Qingfeng[3], WANG Juemin[4], YANG Chaopu[5,*]

(1. Foshan NationStar Optoelectronics Co., Ltd., Foshan 528000, China; 2. School of Mechanical & Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. School of Physics and Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 4. Department of Electronic and Communication Engineering, Shanxi Polytechnic College, Taiyuan 030006, China; 5. School of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: This study systematically investigates the failure mechanisms of silicone encapsulants in high-power light-emitting diode (LED) packages under thermal stress. The silicone material before and after thermal aging was characterized by scanning electron microscopy (SEM) for morphology observation and elemental analysis, combined with thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared

收稿日期: 2025−12−31;　　**修订日期:** 2026−02−06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 62304081、No. 62364013); 山西省高等学校科技创新项目(No. 2024L566); 博士启动基金项目(No. 21SKY127)

通信作者: *1754510624@qq.com

spectroscopy (FTIR), and differential scanning calorimetry (DSC). The results indicate that thermo-oxidatively aged encapsulants exhibited brittleness, cracking, and other failure phenomena. Compared with unaged samples, the aged encapsulant displayed a significantly rougher surface with particulate precipitation. Elemental analysis revealed substantially higher silicon mass fraction in aged/cracked regions than in intact areas. FTIR characterization further confirmed pronounced oxidative degradation of side chains in failed specimens. TGA and DSC curves further revealed that silicone undergoes simultaneous degradation and cross-linking under thermo-oxidative stress. It is concluded that the failure mechanisms of silicone materials under thermo-oxidative stress mainly involve two chemical pathways: oxidative cross-linking of side groups and cyclization depolymerization of the main Si−O chain.

Key words: LED; silicone material; aging; thermal-oxidative stress; failure mechanism

0 引言

发光二极管(light-emitting diode, LED)因其高光效、高可靠性、高稳定性、长寿命及无汞危害等优点[1-3],已被广泛应用于通用照明、车灯、背光、投影、农业和医疗等多个领域,产生了显著的经济与社会效益,并逐步取代传统照明光源[4]。目前,LED 封装胶主要包括环氧树脂和有机硅两类材料。然而,环氧树脂的耐热性与耐紫外性能较差,易发生胶体黄化现象;相比之下,有机硅材料具有优异的抗热氧老化和紫外老化性能,因此在高端封装产品中应用更为广泛[5]。

有机硅材料是由环状聚硅氧烷经开环聚合形成的弹性体,其分子主链由硅氧键(Si−O)构成,侧基为有机基团,属于典型的半无机半有机聚合物。这种兼具有机基团与无机结构的特殊分子构型,使有机硅材料融合了有机物与无机物的功能与特性,因而在 LED 封装等领域得到广泛应用[6]。在使用或贮存过程中,有机硅材料受热能、辐射能及臭氧等因素作用,易发生老化,从而丧失使用价值[7]。对于大功率 LED,由于结温较高,有机硅材料易发生热氧老化;此外,在蓝光或紫外光照射下,还会发生光老化。上述老化过程会导致材料变色、开裂等现象,影响光输出效率,进而降低 LED 器件的使用寿命。

本文针对功率型 LED 器件封装用有机硅材料的开裂失效现象开展系统性实验研究,旨在揭示其化学机制。采用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)对开裂失效样品进行微观形貌与元素分析,研究开裂后封装胶的成分构成、基本形态及分布特征;同时,结合差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)、热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)和傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)技术,分析老化前后有机硅材料官能团的氧化与降解行为。

1 实验

1.1 样品与实验方法

采用有机硅胶对功率型 LED 器件进行封装,单颗器件功率为 1.8 W。将样品置于 105 ℃ 的高温试验箱中进行老化试验,老化时间为 1 000 h,老化电流为 600 mA。试验箱内湿度未受控,相对湿度范围为 40%~70%,通过自然空气流动维持箱内温度恒定。采用 T3Ster 热阻测试仪测得器件在工作电流 600 mA、环境温度 105 ℃ 条件下的结温为 154.46 ℃,确保老化过程中器件结温不超过有机硅胶材料允许的最高工作温度(200 ℃)。

1.2 实验结果

老化试验进行至 72 h 时,通过光学显微镜观察发现 LED 器件有机硅胶材料表面出现龟裂现象;随着老化时间延长,龟裂程度逐渐加剧,最终表现为封装胶体开裂失效,如图 1 所示。开裂后的胶体变硬变脆,在外力作用下呈粉末状,丧失了有机硅胶材料原有的塑性。

1.3 形貌和元素分析

采用 SEM 与能量色散 X 射线光谱(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)联用技术,对老化

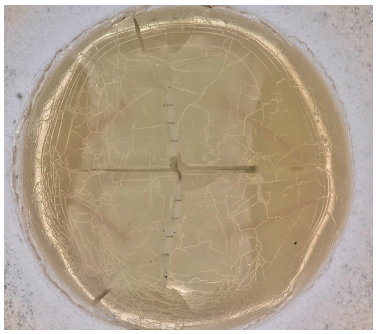

图 1　1 000 h 高温老化后的器件外观

Fig. 1　Appearance of the device after 1 000 h high-temperature aging

1 000 h 后完全开裂失效的 LED 封装胶及未经老化的对照组样品进行系统的微观形貌表征与元素分析。

微观形貌观察显示, 失效样品在开裂区域呈现典型的脆性断裂特征, 如图 2 所示, 其表面形貌与正常样品相比发生显著变化。通过 EDS 对失效样品开裂处(图 2 位置 1)和正常样品表面进行元素分析。结果表明, 与未老化的正常样品相比, 老化失效样品开裂区域中硅(Si)元素的质量分数显著升高(由 21.78% 升高至 41.77%), 如表 1 所示。这表明老化失效部位存在明显的硅元素富集现象。

开裂处 Si 元素的局部富集表明, 有机硅聚合物网络在热氧老化过程中发生了选择性降解与化学结构重排。有机硅材料的主链由 Si–O–Si 键构成, 侧链通常为有机基团(如甲基、苯基等)[8], 如图 3 所示。在高温和氧气作用下, 相对不稳定的侧链有机基团可能发生氧化断链, 生成甲醛、甲酸等

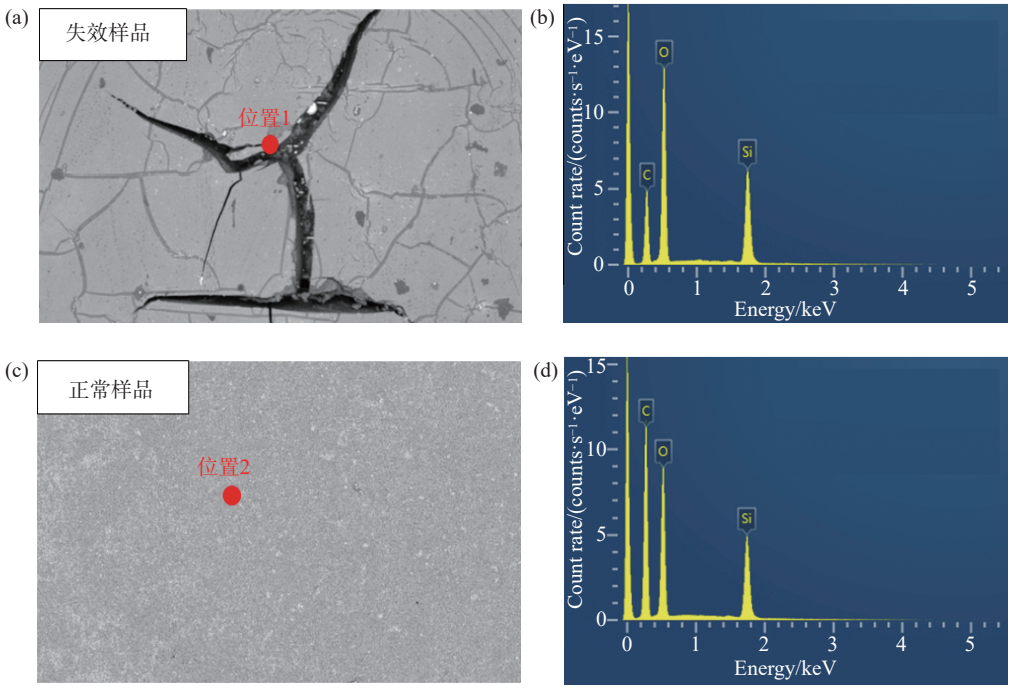

图 2　失效样品的(a)有机硅封装胶形貌和(b)EDS 能谱; 正常样品的(c)有机硅封装胶形貌和(d)EDS 能谱

Fig. 2　(a) Morphology and (b) EDS spectrum of silicone encapsulation compound in failed samples; (c) morphology and (d) EDS spectrum of silicone encapsulation compound in normal samples

表 1　正常样品和失效样品 EDS 元素质量分数及原子分数

Table 1　EDS element mass fraction and atomic fraction of normal and failed samples

样品名称	元素质量分数/%			元素原子分数/%		
	C	O	Si	C	O	Si
正常样品	52.76	25.46	21.78	64.98	23.55	11.47
失效样品	25.82	32.41	41.77	42.42	39.22	18.36

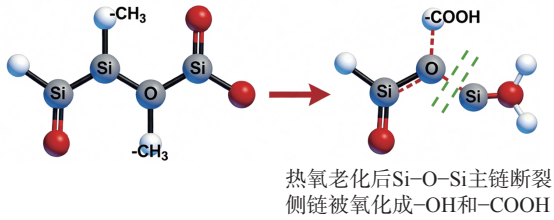

图 3　有机硅材料分子链降解示意图

Fig. 3 Schematic diagram of molecular chain degradation of silicone materials

挥发性小分子并逸出[9]；同时，主链也可能发生部分断裂与重排。上述过程使材料中碳、氢等轻元素的相对含量减少，从而使不易挥发且残留于基体中的 Si 元素质量分数相对“升高”，表现为 EDS 检测中的 Si 富集现象。

这种分子链结构的变化与材料力学性能的劣化存在直接因果关系。侧链有机基团的流失和主链结构的改变通常会引发两个后果：一是材料的增塑效应减弱，韧性下降；二是可能发生进一步的交联反应（如硅醇缩合），从而增大交联密度。更高的交联密度虽然可能使弹性模量短暂提高，但会严重限制分子链段的运动，大幅降低材料的断裂伸长率和抗冲击性能，导致其脆性急剧增加。因此，开裂处观察到的硅富集区很可能对应一个脆性显著增高的微区，在热氧应力或机械应力作用下成为裂纹萌生与扩展的薄弱点。

2　基于 FTIR 光谱的失效机理研究

FTIR 光谱分析作为一种高灵敏度的分子振动光谱技术，能够准确表征有机及高分子材料中化学键与官能团的动态变化，从而揭示材料在老化过程中微观结构的演变规律。为进一步分析有机硅封装胶的热氧老化过程，选取老化 1 000 h 后完全开裂失效的有机硅封装胶与未老化的正常样品进行 FTIR 测试。通过对比正常与失效样品的 FTIR 光谱，可观察到一系列特征吸收峰在强度与位置上的显著差异，这些变化直接对应于有机硅封装胶在特定环境应力下发生的化学降解过程。

如图 4 所示，在高频区域（约 3 000 cm^{-1} 附近），对应于碳氢键（C−H）伸缩振动的特征吸收峰强度在失效样品中显著降低。C−H 键是有机高分子链段（特别是有机硅侧基，如甲基）的关键化学键，其振动吸收峰的减弱是材料发生脱氢或断链反应的重要标志。该现象源于材料在长期高温老化过程中所经历的热氧老化。在高温与空气中氧气的协同作用下，聚合物分子链上的 C−H 键因吸收能量而断裂，生成烷基自由基，进而引发一系列自由基链式反应。这一初始步骤是聚合物氧化降解的核心环节，其直接导致了材料主体结构中碳氢成分的减少，在光谱上表现为相应吸收峰的衰减。

与 C−H 键衰减形成鲜明对比的是，失效样品在 1 428.95 cm^{-1}（苯环特征峰）处的苯环 C═C 键吸收强度显著减弱。由于实验所用有机硅材料为高

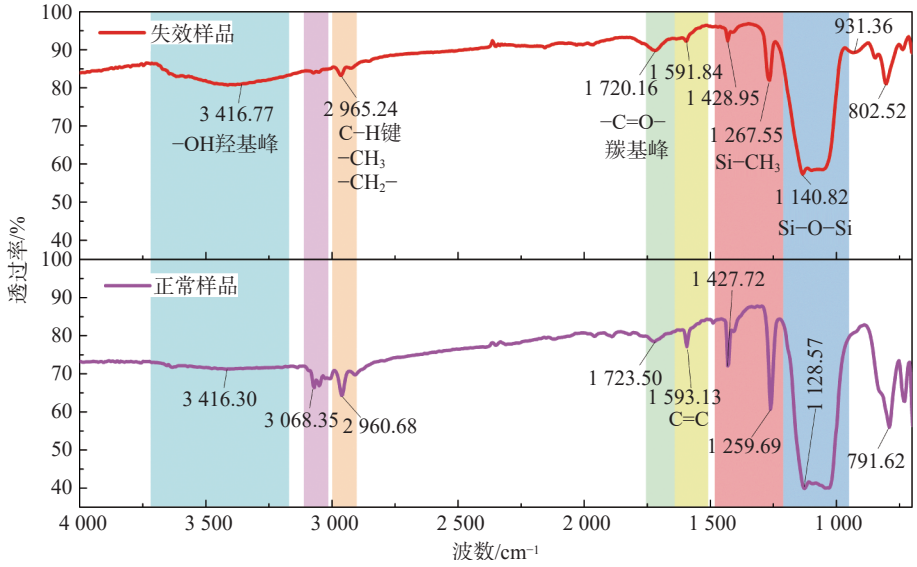

图 4　有机硅封装胶老化前后红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of silicone encapsulant normal and failed samples

折射率的苯基有机硅材料, 1428.95 cm^{-1} 处强度的降低表明其侧链苯基被氧化, 使 C═C 键断裂。上述过程中产生的烷基自由基极易与环境中渗透的氧气分子发生反应, 形成过氧自由基, 进而通过氢提取生成氢过氧化物。氢过氧化物不稳定, 可进一步分解产生酮、醛、羧酸等氧化产物, 标志着材料已从初始仅含 C−H 结构向含更高氧化态碳原子的化学结构转变。

更为深入的热氧降解路径体现在 3400 cm^{-1} 附近出现的宽而强的吸收峰。该波段归属于羟基(−OH)的伸缩振动, 通常以宽峰形式出现, 这与羟基间易形成氢键有关。失效开裂样品在此处出现明显吸收峰, 表明材料中形成了相当数量的含羟基化合物[10]。

指纹区(通常指 400~1300 cm^{-1})的变化为理解材料宏观力学性能的丧失提供了关键结构依据。如图 4 所示, 1260 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 Si−CH_3 键的对称变形振动, 而 1140 cm^{-1} 附近的强吸收峰则源于 Si−O−Si 键的伸缩振动[9], 二者是构成图 3 所示聚硅氧烷主链骨架及侧基的关键化学键。该主链对于维持材料的交联网络结构、力学强度与弹性模量起决定性作用。光谱分析显示, 失效样品中 Si−CH_3 和 Si−O−Si 两个特征峰的强度均显著减弱。Si−CH_3 键吸收峰的减弱表明连接在硅原子上的有机甲基侧基在老化过程中被氧化消耗, 发生断裂或脱落; 而 Si−O−Si 键吸收峰的减弱则更为关键, 直接表明聚硅氧烷主链发生断裂。在如图 3 所示的分子结构中, Si−O−Si 键的断裂意味着聚合物分子链的降解, 将导致分子量下降和分子链网络结构破坏。这两种关键化学键的断裂从分子层面解释了封装胶材料强度降低、柔韧性下降乃至脆化开裂的现象。

3　热稳定性分析

3.1　热重分析

TGA 是研究材料热稳定性与分解行为的关键表征手段。本文对正常与失效开裂样品进行 TGA 测试, 测试气氛为: 50 mL·min^{-1} 氮气环境, 升温速率 20 ℃·min^{-1}, 温度 25~800 ℃。整个测试在动态升温过程中进行, 样品经历从室温至 800 ℃ 的持续加热。TGA 测试结果如图 5 所示。热重曲线显示, 样品质量变化呈现 3 个特征明显的阶段, 分别对应不同的物理或化学过程。

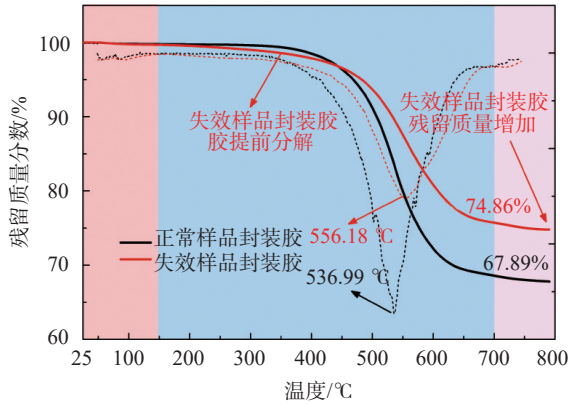

图 5　正常样品和失效样品的热重曲线

Fig. 5　TGA curves of normal and failed samples

3.1.1　第一阶段(30~150 ℃): 吸附水与结合水脱除

在 30~150 ℃ 这一相对较低的温度区间内, 正常样品与失效样品的封装胶均出现了质量损失现象。正常样品的质量损失率仅为 0.08%, 而失效样品则达到 0.17%, 后者约为前者的两倍, 表明失效样品封装胶的吸湿性更强, 内部含水量更高。在 100~150 ℃ 范围内, 有机材料的失重主要源于结晶水或强结合水的脱除, 这与前述 FTIR 分析中 3400 cm^{-1} 附近出现的宽而强的−OH 吸收峰一致。

3.1.2　第二阶段(150~700 ℃): 聚合物主链热降解起始与进行

该温区是质量发生显著变化的主要阶段, 对应于封装胶有机组分的热分解过程。在此区间, 正常样品与失效样品的质量损失率分别为 31.26% 与 24.04%。阶段前期(约 150~450 ℃), 热重曲线相对平缓, 失重速率较小, 对应小分子添加剂、未完全固化组分或较弱化学键的初步断裂。而在 450 ℃ 左右, 曲线出现“骤变”拐点, 失重速率急剧增大, 表明材料主体聚合物链段开始发生大规模、快速的热裂解反应, 如主链随机断裂、侧基消除等, 此为热降解的核心步骤[11]。至 700 ℃ 时, 正常样品与失效样品的累积质量损失率分别为 31.34% 与 24.21%。

3.1.3　第三阶段(700~800 ℃): 热分解趋于完成与残渣形成

当温度升至 700 ℃ 以上时, 样品的失重过程进入尾声。在 700~800 ℃ 范围内, 质量损失率略微增大, 正常样品与失效样品在此区间的额外质量损

失率分别约为 0.77% 与 0.93%。至 800 ℃ 程序终点，正常样品与失效样品的总质量损失率分别达到 32.11% 与 25.14%，对应的剩余残渣质量分数分别为 67.89% 与 74.86%。此阶段失重速率已大幅降低，热重曲线趋于平缓，表明材料的主要热分解反应已基本完成。最终残留物主要为无机填料（如 TiO_2 等）以及热分解过程中形成的热稳定性极高的大分子产物或金属氧化物。

老化后的有机硅材料表现出明显提前分解和残留质量增多的现象。有机硅封装胶在热氧老化过程中同时发生降解与交联[12]，因此，失效样品与正常样品的质量损失差异主要源于：(1)热氧老化后生成的有机小分子产物分解温度较低，使样品提前分解；(2)热氧老化交联后形成的大分子产物分解温度较高，使样品残留质量分数增大。

3.2 差示扫描量热分析

对正常与失效开裂样品进行 DSC 测试。在消除热历史后，温度从−70 ℃ 升至 200 ℃，以测定正常样品与失效样品的玻璃化转变温度（T_g）。如图 6 所示，正常样品封装胶可检测到玻璃化转变温度，而失效样品封装胶未能检测到该转变。对于正常样品，有机硅胶材料保持完整的交联网络与分子链结构，分子链在一定温度范围内可发生弛豫，因而在 DSC 测试中能清晰观察到对应的玻璃化转变点。而失效样品已丧失典型的玻璃态—高弹态转变的分子运动基础，因此在 DSC 测试中无法观察到玻璃化转变温度点[13]。

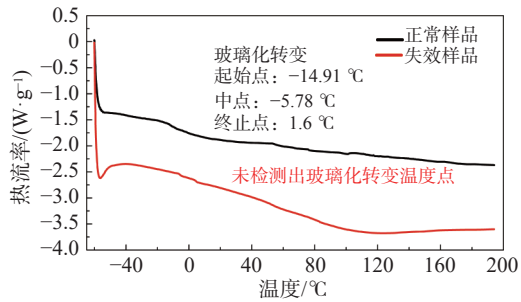

图 6 有机硅封装胶失效前后 T_g 点测试结果

Fig. 6 T_g test results of silicone encapsulant before and after failure

此外，本文进一步研究了正常样品与失效样品在升温过程中的热行为差异，并对比了两组样品两次升温的测试结果。如图 7 所示，失效样品在第一次升温过程中出现一个显著的吸热峰，而正常样品在对应阶段未观察到类似的吸热峰。

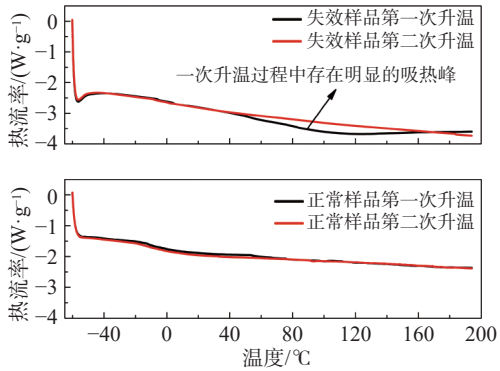

图 7 老化前后有机硅封装胶的 DSC 升温曲线

Fig. 7 DSC heating curves of silicone encapsulant before and after aging

有机硅封装胶在高温-氧气环境中会发生热氧老化。在老化过程中，有机硅材料的主链或侧基在热与氧的共同作用下会发生断键、重组等反应，生成低分子量有机产物。这些热氧化生成的小分子物质在材料内部积累，并在首次升温时经历相变或挥发，从而在 DSC 曲线上呈现出一个相对宽化的吸热峰。第二次升温时，由于这些小分子物质已在第一次升温过程中释放或转化，吸热峰消失，表明该热过程具有不可逆性。

4 结论

通过对有机硅材料封装的功率型 LED 进行高温老化实验，发现老化后的封装胶出现开裂失效现象。结合多种手段的研究结果表明，在高温与空气（主要为氧气）的长期作用下，$Si-CH_3$ 侧基键和 Si−O−Si 主链键会发生断裂（表现为 1 260 cm^{-1} 与 1 140 cm^{-1} 附近吸收峰减弱）。这一系列串联且并发的化学反应——包括热氧引发的侧链自由基氧化及主链与侧链化学键的断裂——共同构成了复杂的热氧老化降解过程。最终结果是封装胶的化学组成与分子结构发生不可逆劣化，微观上表现为关键官能团的转变与关键化学键的断裂，宏观上则体现为材料强度、韧性等力学性能的显著退化，直至丧失封装保护功能并引发物理开裂。

参考文献：

[1] Schubert E F, Kim J K. Solid-state light sources getting

smart[J]. Science, 2005, 308(5726): 1274-1278.

[2] Zhu Xin, Guo Xing, Zhang Jianli, et al. Phosphor-free, color-mixed, and efficient illuminant: multi-chip packaged LEDs for optimizing blue light hazard and non-visual biological effects[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2020, 134: 106174.

[3] 聂蓉, 陈益民, 骆德汉, 等. 白光 LED 应用于室内照明的分析与探讨 [J]. 灯与照明, 2009, 33(1): 37-40.
Nie Rong, Chen Yimin, Luo Dehan, et al. Discussion and analysis of white LEDs application in indoor lighting[J]. Light & Lighting, 2009, 33(1): 37-40.

[4] 石培培, 严启荣, 李述体, 等. 基于双蓝光有源区激发 YAG:Ce 荧光粉的高显色性白光 LED[J]. 功能材料与器件学报, 2012, 18(3): 255-261.
Shi Peipei, Yan Qirong, Li Shuti, et al. Highly color rendering YAG:Ce phosphor-converted white light-emitting diode based on dual-blue emitting active regions[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2012, 18(3): 255-261.

[5] 文铭孝, 邱美坚, 冯璐, 等. 功率型 LED 封装胶的制备与研究 [J]. 广东化工, 2018, 45(4): 1-2.
Wen Mingxiao, Qiu Meijian, Feng Lu, et al. Study on the preparation and research of LED encapsulation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(4): 1-2.

[6] 韩小兵, 王子文, 李珍珍, 等. 有机硅封装胶的应用研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(7): 21-25.
Han Xiaobing, Wang Ziwen, Li Zhenzhen, et al. Applied research progress of silicone encapsulant[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2022, 30(7): 21-25.

[7] 国钦瑞, 邵华锋. 橡胶的老化机理及老化行为的研究进展 [J]. 高分子通报, 2022, 35(2): 17-24.
Guo Qinrui, Shao Huafeng. Progress in aging mechanism and behavior of rubber[J]. Polymer Bulletin, 2022, 35(2): 17-24.

[8] 李敬敬, 武浩荣, 张晓东, 等. 紫外辐射加速老化高温硫化硅橡胶的 X 射线光电子能谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 720-726.
Li Jingjing, Wu Haorong, Zhang Xiaodong, et al. Study on X-ray photoelectron spectroscopy of high-temperature vulcanized silicone rubber accelerated aging by ultraviolet radiation[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(3): 720-726.

[9] 傅佳, 覃永雄, 王勇, 等. 248 nm 紫外激光照射高温硫化硅橡胶实验及老化机理探讨 [J]. 电网技术, 2012, 36(11): 277-282.
Fu Jia, Qin Yongxiong, Wang Yong, et al. 248 nm ultraviolet laser radiation experiment of high temperature vulcanized silicone rubber and its accelerated ageing mechanism[J]. Power System Technology, 2012, 36(11): 277-282.

[10] 刘海林, 赵洪峰, 翟国生, 等. 基于分子动力学方法的复合绝缘子硅橡胶热老化机理研究 [J]. 电瓷避雷器, 2026(2): 93-100.
Liu Hailin, Zhao Hongfeng, Zhai Guosheng, et al. Thermal aging mechanism of composite insulator silicone rubber based on molecular dynamics methods[J]. Insulators and Surge Arresters, 2026(2): 93-100.

[11] 李子由, 雷鸣东, 李强, 等. 热重分析法研究硅橡胶复合绝缘子热解动力学 [J]. 塑料科技, 2024, 52(11): 30-36.
Li Ziyou, Lei Mingdong, Li Qiang, et al. Study of pyrolysis kinetics of silicone rubber composite insulators by thermogravimetric analysis[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(11): 30-36.

[12] 邹丁艳, 吴旭晴, 徐铮, 等. 热学性能表征及在高分子材料中的应用 [J]. 浙江化工, 2021, 52(12): 51-54.
Zou Dingyan, Wu Xuqing, Xu Zheng, et al. Characterization of thermal performance and its application in polymer materials[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2021, 52(12): 51-54.

[13] 张梦赟, 王荣华, 林也平, 等. 交联氟硅橡胶玻璃化转变温度及力学性能的分子动力学模拟 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4): 68-72.
Zhang Mengyun, Wang Ronghua, Lin Yeping, et al. Molecular dynamics simulations on glass transition temperature and mechanical properties of crosslinked fluorosilicone rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(4): 68-72.