



LED 的硫化

目录

- 1. LED硫化现象..... 2
- 2. 日亚硫化试验..... 4
- 3. 使用中的注意点..... 11
- 4. 最后..... 11

本应用指南中记载的型号 NS6W183A、NFSW757D 和 NS2W757A-V1 是日亚产品的型号名，和有（或可能有）商标权的其他公司产品不同（不类似）、也没有任何关联。

日本日亚化学工业株式会社

<http://www.nichia.co.jp>

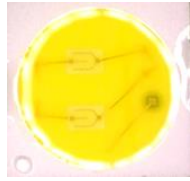
491 Oka, Kaminaka-Cho, Anan-Shi, TOKUSHIMA 774-8601, JAPAN

Phone: +81-884-22-2311 Fax: +81-884-21-0148

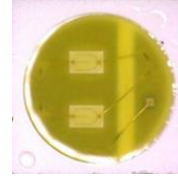
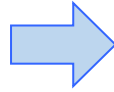
本文包括暂定内容，日亚公司有权不经公告对其进行修改。

1. LED 硫化现象

针对日亚规格书的“(1) 保管中的注意事项”中有关 LED 被暴露在含有腐蚀性气体（特别是含有硫磺成分的腐蚀性气体）中时的注意事项，本指南在描述此状态下可能出现的不良现象的同时，对 LED 保管和使用时的注意事项进行了说明。



初期状态



在含有硫磺的腐蚀性气体中保管后

1.1 支架硫化

日亚制 LED 的大多都是使用铜合金上镀银的支架。镀银虽然有反光率高，热、电传导率高的优点，但是暴露在含有硫化氢等腐蚀性气体的环境中会和硫磺发生化学反应，出现变色。这是镀银和硫磺发生化学反应 ($2\text{Ag} + \text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$) 后，在镀银表面形成硫化银薄膜所引起的。随着硫化银薄膜的不断加厚，薄膜会变为黄色、茶色，甚至黑色。

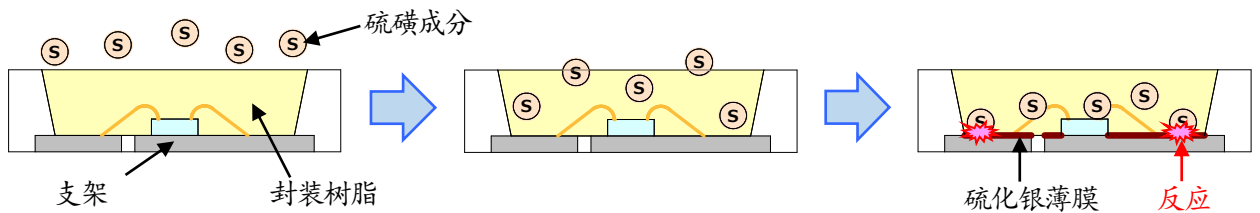


图 1. LED 支架硫化概略图

1.2 支架硫化导致 LED 出现的不良

(1) 光强度、光通量低下

支架变色会使从支架反射出来的光量减少，光强度和光通量出现低下（如图 2）。

(2) 色调转移

日亚制白色 LED 是由从芯片发出的蓝光和蓝光激发荧光体发出的黄光的光谱比得到白光。

如果支架变色，会导致从支架反射后得到的黄光减少，使光谱比发生变化，色调向蓝色方向转移（如图 3）。



图 2. 光强度·光通量低下的发生原理

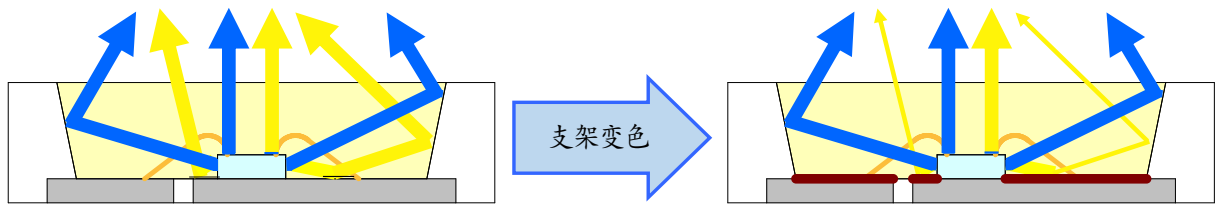


图 3. 色调转移的发生原理

(3) 断线

如果硫化程度严重，连支架内部也发生变质时，金线和支架的接合部会变得脆弱，发生断线（如图 4）。

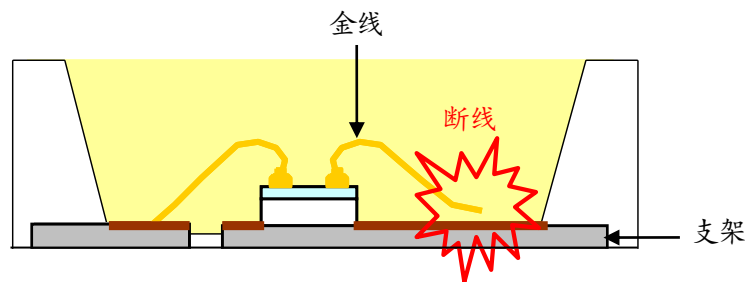


图 4. 不亮发生原理

1.3 硫化导致的不良

根据到目前为止的调查委托品的不良模式和日亚的试验结果，室内 LED 的硫化分为以下 2 种情况。

(1) 一般室内环境中（腐蚀性气体浓度低）

虽然根据含有硫磺的气体的浓度高低，硫化现象多少会出现差异，但是在通常情况下光通量低下和色调转移都会变得越来越严重，并且在长时间后会出现断线。

(2) LED 安装产品中使用了含有硫磺成分的材料 / 周围环境中存在大量含有硫磺成分的物质时（腐蚀性气体浓度高）

如果将 LED 暴露在高浓度的腐蚀性气体的环境中，可能增加短时间内发生断线的可能性。关于不同大气成分和浓度所导致的硫化状态的差异，请参照 2.2.1 中的内容。

1.4 含有硫磺成分的腐蚀性气体的发生场所

在通常的环境（大气）中也可能存在微量的含有硫磺成分的腐蚀性气体。腐蚀性气体的发生场所和含有硫磺成分的物品如下所示。

含有硫磺的腐蚀性气体的发生场所

柴油汽车行驶处、粪便处理处、牲畜养殖场所、牛皮纸浆工厂、淀粉工厂、火力发电厂、石油化学工厂、造铁厂、工厂等中的锅炉放置处、硫磺制造厂、金属精炼厂、温泉等。

含有硫磺的物品

纸箱、橡皮筋等橡胶制品、橡胶粘合剂、润肤霜、软膏、化妆品、表面活性剂等。

2. 日亚硫化试验

2.1 ISO11844 的室内环境低腐蚀性区分和一般室内环境

在决定腐蚀性试验的条件时,日亚在参考国际规格ISO11844的基础上,将一般室内环境和规格ISO11844中记载的室内环境低腐蚀性区分的关联进行了确认。

2.1.1 ISO11844 的室内环境低腐蚀性区分

关于1.3的(1)中记载的一般室内环境中发生的硫化,ISO11844对室内环境进行了如表1的区分。通常情况下,室内环境中的镀银在腐蚀后生成的薄膜呈线性成长,所以将镀银的腐蚀量作为室内环境区分的标准。

表 1. ISO11844 的室内环境低腐蚀性分类¹⁾

腐蚀性分类		银板质量增加量 (mg/m ² ·年)	腐蚀环境	具体例	
IC1	Very low indoor	加热空间 (有空调)	r<25	被管理在安定的湿度(<40%RH)环境中,不会结露,污染水平低,不含有特定的污染物质。	电脑房、环境被管理的博物馆
		非加热空间 (无空调)		有进行除湿,低水平的室内污染,没有特定污染物质。	军队的设备保管仓库
IC2	Low indoor	加热空间 (有空调)	25<r<100	湿度低(<50%RH)并有若干变动,但是不会结露,污染水平低,不含有特定污染物质。	博物馆、控制室
		非加热空间 (无空调)		只有温度和湿度有变动,不会结露,污染水平低,不含有特定的污染物质。	温度变动少的仓库
IC3	Medium indoor	加热空间 (有空调)	100<r<450	温度和湿度有可能发生变动,有一定的可能性含有特定污染物质,污染水平中等。	供电公司的配电盘室
		非加热空间 (无空调)		高湿度(>50~70%RH)且湿度定期变动,但是不会结露,有一定的可能性含有特定污染物质,水平污染中等。	非污染地区的教会、农村的室外电话亭
IC4	High indoor	加热空间 (有空调)	450<r<1000	温度和湿度有变动,含有特定污染物质,污染水平高。	工业基地的电气设备室
		非加热空间 (无空调)		湿度高(>70%RH),可能发生结露,可能受特定污染物质影响,污染水平中等。	污染地区的教会、电话亭
IC5	Very high indoor	加热空间 (有空调)	1000<r<2500	在湿度的一定影响下,含有如H ₂ S的特定污染物质,污染水平较高。	污染没有被有效控制的工业设施的供电室、管道室
		非加热空间 (无空调)		湿度高,有可能结露。污染水平中等或更高。	污染程度高的地区的地下仓库

2.1.2 现场试验 (日亚周边环境下的腐蚀性调查结果)

为了对日亚的周边环境和一般室内环境的腐蚀性区分进行确认,敝公司在不同场所设置了银板,通过腐蚀导致的银板的质量增加量对该场所的腐蚀性区分进行调查。

不同场所中设置的银板腐蚀增加量如图5所示。另外关于百叶箱中设置的银板质量增加量较高的原因,应该是因为和其他场所相比,通气性较高,和室外环境相近。

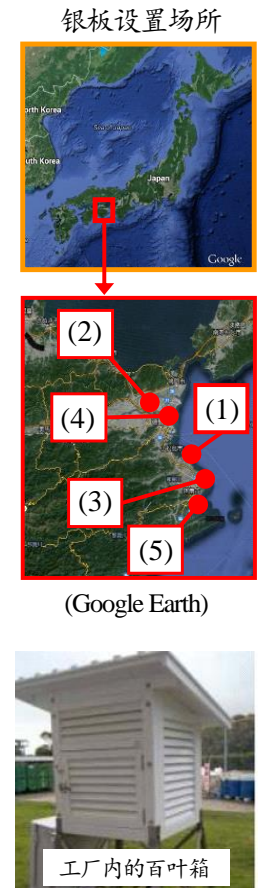
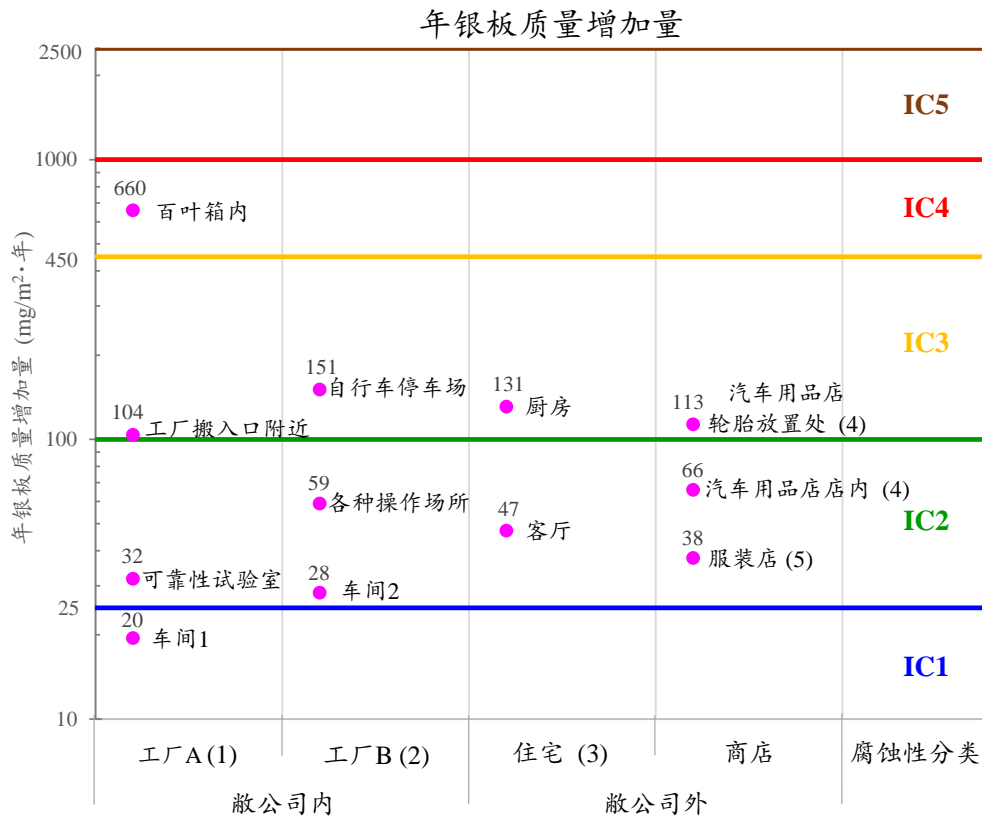


图 5. 现场试验结果

2.2 加速试验条件和试验结果

在一般环境中对 LED 进行腐蚀试验，通常需要非常长的时间。为了缩短时间，日亚使用了加速试验。作为加速试验的 1 例，日亚进行的加速试验的条件、方法和结果如第 5~9 页所示。

2.2.1 不同大气成分和浓度下的不同硫化现象

大气的成分和浓度的差异会使银的硫化现象发生变化。

例如如果将 LED 暴露含有硫磺的腐蚀性气体的环境中，可能导致 LED 的特性发生变化，出现金线断线。但是腐蚀性气体的含有成分、浓度和环境的差异也可能导致硫化现象发生变化，使特性变化和金线断线发生率不成正比。因此并不是光通量降低到一定程度就一定会发生金线断线。

作为参考，日亚实施的硫化试验结果如下图 6 所示。根据以下试验结果，在各腐蚀性气体发生源、试验条件的试验中，虽然 LED 的光通量低下程度相同，但是部分 LED 并没有发生金线断线。

因此为了让加速试验中的银腐蚀状况和目的环境中的相类似，需要对加速试验条件进行选择。

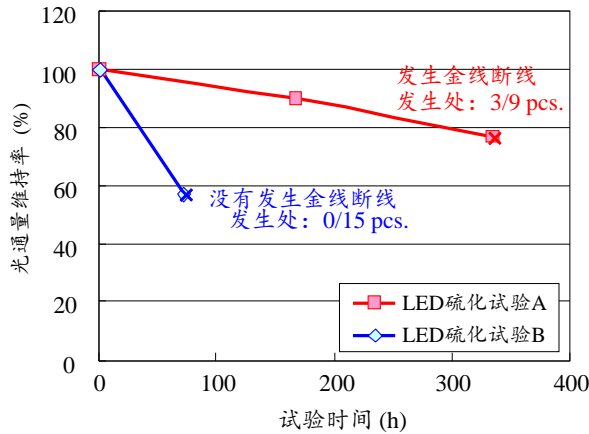


图 6. NS6W183A 硫化试验结果

• LED 硫化试验 A (驱动试验):

$T_A=65^{\circ}\text{C}$ 、 $I_F=100\text{mA}$ 、将含有硫磺的橡皮筋 4g 和 LED 共同放置在 360ml 的三角试验杯中

• LED 硫化试验 B (非驱动保管试验):

$T_A=100^{\circ}\text{C}$ 、橡胶垫圈 0.5g 和 LED 共同保管在 360ml 的三角试验杯中

2.2.2 硫化试验条件的选择

日亚的硫化试验遵照国际规格 IEC 60068-2-60 混合气体腐蚀试验规格的 Method 3 来进行。选择 Method 3 作为日亚加速试验的条件理由如下。³⁾

- Method 3 的混合气体试验能够让如硫化银结晶的细密结晶的成长和在自然环境中的相类似。
- 在 4 条件中 Method 3 的硫化氢的浓度最高，银发生腐蚀的速度更快。

IEC60068-2-60 规定的硫化试验条件如表 2 所示。

 表 2. IEC60068-2-60 规定的硫化试验条件²⁾

Method	大气浓度	温湿度
1	SO ₂ 0.5ppm + H ₂ S 0.1ppm	25°C 75%RH
2	H ₂ S 0.01ppm + NO ₂ 0.2ppm + Cl ₂ 0.01ppm	30°C 70%RH
3	H ₂ S 0.1ppm + NO ₂ 0.2ppm + Cl ₂ 0.02ppm	30°C 75%RH
4	H ₂ S 0.01ppm + NO ₂ 0.2ppm + Cl ₂ 0.01ppm + SO ₂ 0.2ppm	25°C 75%RH

2.2.3 加速试验条件的决定

如 2.2.2 中的记载，IEC60068-2-60 的 4 试验条件中的 Method 3 符合日亚加速试验条件。另外为了加快试验速度，日亚提高了腐蚀性气体的浓度，在混合气体比例为 H₂S: NO₂=1: 2 的基础上将浓度提高了 20 倍。另外日亚在试验条件中除去了 Cl₂，因为 Method 3 条件下基本上不生成氯化银，而主要是生成硫化银。³⁾

使用 Method 3 中的 H₂S 和 NO₂ 的混合气体导致银板硫化的方法，如果将混合气体的比例维持在 H₂S: NO₂=1: 2，只是提高浓度，应该不会改变腐蚀发生状态，只是增加腐蚀速度。³⁾

由此日亚决定使用表 3 中的暂定试验条件进行腐蚀加速试验，对银板的腐蚀增加量进行了调查。

表 3. LED 的腐蚀试验条件

大气浓度	温湿度	试验时间
H ₂ S 2ppm + NO ₂ 4ppm	40°C 75%RH	240h

2.2.4 加速条件下的硫化试验结果

在 2.2.3 中检讨的试验条件下，对型号 NFSW757D 和 NS2W757A-V1 进行了硫化试验（非驱动保管试验）。

在试验中对光通量的低下程度进行了确认。发现 NS2W757A-V1 的光通量低下程度比 NFSW757D 更大。这有可能因为和 NS2W757A-V1 相比，NFSW757D 在阻气性上进行了改良。硫化试验结果如下图 7 所示。

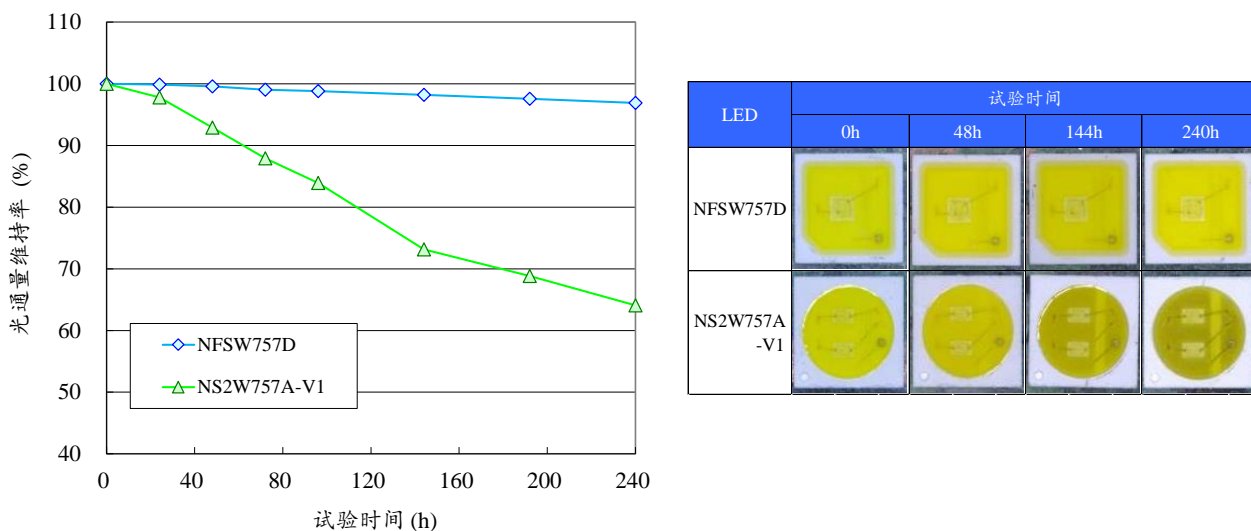


图 7.LED 硫化试验结果

另外在投入 LED 进行试验的同时，也将银板投入试验，对其质量增加量进行了调查。

在试验中，每隔 48 小时对银板进行交换，并将每块银板的质量增加量进行加算后，发现由此得到的增加量走势为直线。由此可以判断硫化试验槽的腐蚀程度保持在一定水平上。

银板的质量增加量的调查结果如图 8 所示。

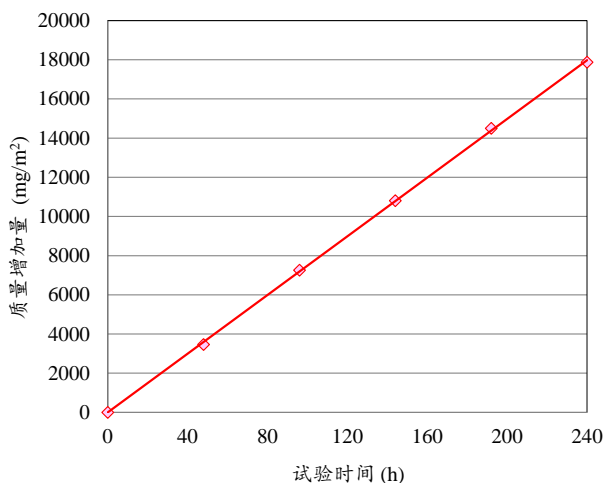


图 8. 腐蚀导致的银板质量增加量的调查结果

2.2.5 根据硫化试验结果推算的光通量维持率到达 70%时的所需时间

将 2.2.4 中记载的混合气体硫化试验结果与 ISO11844 的腐蚀性区分及 2.1.2 中的现场试验中得到的银板质量增加量进行对照后，得出了不同环境区分和实际环境中通量低下到 70%时的所需时间。

- ◆ NFSW757D: 在各腐蚀性区分中基本上没有发生硫化导致的光通量低下。
- ◆ NS2W757A-V1: 到 IC2 上限 (IC3 下限) 附近的环境为止，硫化导致的光通量低下程度较小。

光通量维持率低下到 70%时的所需时间推测结果如图 9 和表 4~5 所示。另外因为本试验结果没有考虑到驱动下的情况及保管中的劣化等，所以本试验结果仅供参考。

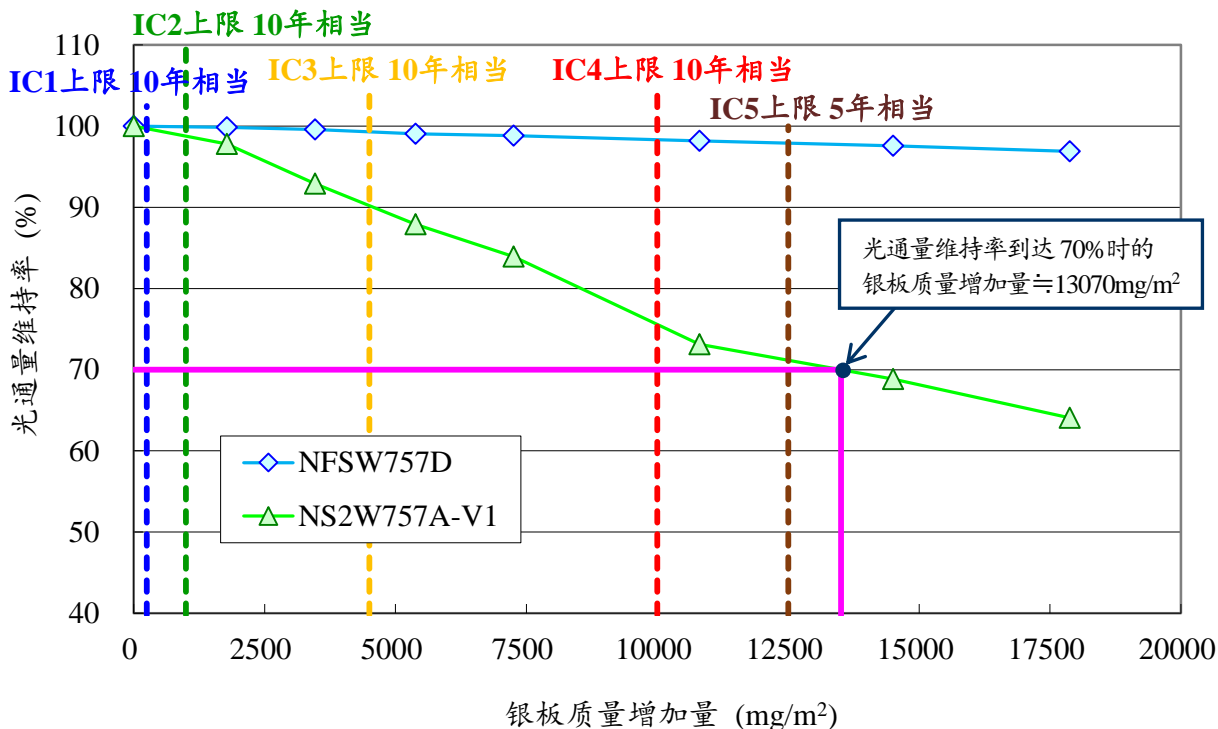


图 9. 光通量维持率推移预测图

表 4. 光通量维持率到达 70%的预测时间 (※)

ISO 11844		加速试验所得光通量维持率 (%/10年)		光通量维持率到达70%时的预测时间 (年)	
腐蚀性分类	10年银板质量增加量 (mg/m²·10年)	NFSW757D	NS2W757A-V1	NFSW757D	NS2W757A-V1
IC1上限	250	100	99.7	>100	>100
IC2上限	1000	99.9	98.8	>100	>100
IC3上限	4500	99.3	90.2	>100	29
IC4上限	10000	98.4	76.4	>100	13
IC5上限	12500 (相当5年)	97.9 (相当5年)	71.1 (相当5年)	>100	5

※在本预测中没有考虑到 LED 驱动等导致 LED 材料劣化等因素，因此本预测结果仅供参考。

表 5. 各试验场所的光通量维持率达到 70% 的预测时间 (※)

银板设置场所		银板质量增加量 (mg/m ² ·年)	所在区分	加速试验的光通量维持率 (%/10年)		光通量维持率达到70%时的 预测时间(年)		
				NFSW757D	NS2W757A-V1	NFSW757D	NS2W757A-V1	
敝公司内	工厂A	车间1	20	IC1上限附近	100	99.7	>100	>100
		可靠性试验室	32	IC2下限附近	100	99.6	>100	>100
		工厂搬入口附近	104	IC3下限附近	99.9	98.8	>100	>100
		百叶箱内	660	IC4中间	98.9	84.8	>100	20
	工厂B	车间2	28	IC2下限附近	100	99.6	>100	>100
		各种操作场所	59	IC2中间	99.9	99.3	>100	>100
自行车停车场		151	IC3下限附近	99.8	98.0	>100	>100	
敝公司外	住宅	客厅	47	IC2下限附近	99.9	99.4	>100	>100
		厨房	131	IC3下限附近	99.8	98.4	>100	>100
	商店	汽车用品店 轮胎放置处	113	IC3下限附近	99.9	98.6	>100	>100
		汽车用品店店内	66	IC2中间	99.8	99.2	>100	>100
		服装店	38	IC2下限附近	100	99.6	>100	>100

※在本预测中没有考虑到 LED 驱动等导致 LED 材料劣化等因素，因此本预测结果仅供参考。

根据以上试验结果，NS2W757A-V1 即使在和室外环境相类似的百叶箱内，10 年后的光通量预测值也达到了 85% 左右，因此在各试验场所中发生硫化的可能性较小。而 NFSW757D 在所有试验场所中的光通量低下程度都非常小，因此在各试验场所中发生硫化的可能性非常小。

综上所述，敝公司的 757 系列在本次试验的一般场所中发生硫化的可能性很小。

但是银板硫化后会出现质量增加，由此引起光通量低下，所以如果 LED 安装品中使用了含有硫磺的部品，或周围大气中含有硫磺等腐蚀性气体，在硫磺含量较高时可能导致光通量低下。

2.2.6 高温环境下的硫化试验结果

为了进一步确认混合气体条件下的硫化情况，敝公司改变温度条件对型号 NS2W757A-V1 的试验样品进行了硫化试验。

敝公司在 $T_A=40^{\circ}\text{C}$ 和 $T_A=60^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下进行了混合气体硫化试验，确认到 $T_A=40^{\circ}\text{C}$ 和 $T_A=60^{\circ}\text{C}$ 条件下的银板腐蚀速度并没有区别（如图 11），但是在 $T_A=60^{\circ}\text{C}$ 条件下更早发生 LED 硫化（如图 10）。这很有可能和 LED 封装树脂的阻气性在高温时会出现低下有关。另外和 $T_A=40^{\circ}\text{C}$ 条件相比， $T_A=60^{\circ}\text{C}$ 条件下 LED 的光通量低下程度在更早的阶段接近饱和，使加速受到限制。

硫化试验条件如表 6 所示，试验结果如图 10 和 11、表 7 所示。

表 6. NS2W757A-V1 硫化试验条件

	温湿度	大气浓度	试验时间
试验条件与表3相同	40°C 75%RH	H ₂ S 2ppm + NO ₂ 4ppm	240h
高温条件	60°C 75%RH		

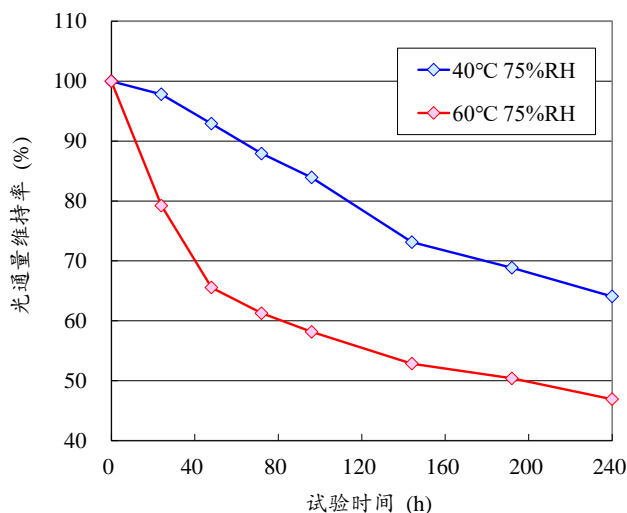


图 10. 不同条件下的硫化试验结果(LED 特性)

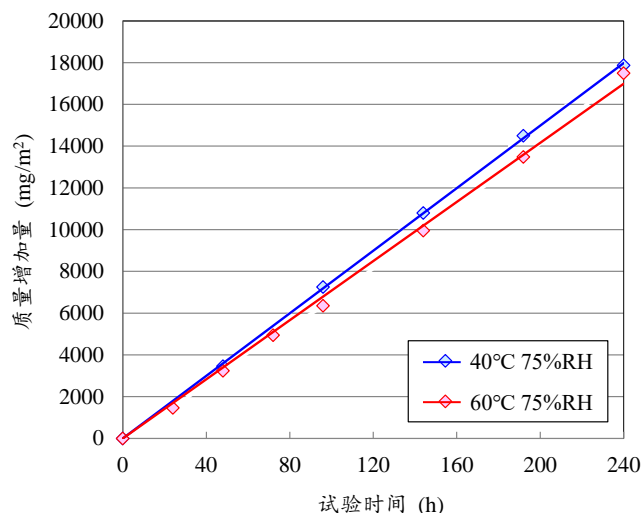


图 11. 不同条件下的硫化试验结果(银板质量增加量)

表 7. 不同条件下的硫化试验结果 (LED 外观)

温湿度	试验时间			
	0h	48h	144h	240h
40°C 75%RH				
60°C 75%RH				

2.2.7 小结

根据到目前为止的试验结果，银板腐蚀使质量呈直线增长，但是 LED 光通量却没有出现直线下降。这很有可能和 LED 封装树脂的阻气性有关。

在日亚的加速试验中，有尽量让加速条件能够和一般室内环境相接近。虽然现在所得到的调查结果应该再现了一般环境中的硫化，但是为了提高再现性的精确度还需要对试验条件和数据等进行进一步验证，因此日亚会继续对硫化试验的条件进行探讨，尽量让加速硫化试验的条件接近实际使用环境。

3. 使用中的注意点

3.1 保管方法

在LED的外封装的内侧和/或外侧有镀银的金属部分。

如果将LED暴露在含有腐蚀性气体的环境中，镀银可能发生变质，导致焊接强度降低、光学特性出现异常，因此必须将LED保管在密闭的容器中。

如果完全遮断腐蚀性气体，可以防止支架发生硫化。因此在打开日亚原装的铝制防潮袋后，请使用以下方法进行保管。

- 在新装满氮气的干燥器等中保管
- 使用气密性高的材料（如铝制包装袋等）进行密封

※但是不能和发生腐蚀性气体的物品一起保管。

3.2 产品设计时的注意点

在产品设计时，必须注意以下几点。

- 在选用实际产品的材料（垫圈、粘连剂等）时，考虑到对镀银表面的影响，不使用含有硫磺成分的材料。
需要使用垫圈时，最好选用硅胶制垫圈，不过应注意低分子硅氧烷可能造成产品发生接触不良。
- 腐蚀性气体不仅在纸箱、橡胶等中含有，在大气中也可能含有微量的腐蚀性气体。
请注意在树脂材料中也可能含有影响镀银表面的卤素等。
- 即使在LED焊接安装和产品组装后，镀银也可能受LED周边材料发生气体或外部渗入气体的影响出现硫化，因此应在考虑到以上可能性的基础上对产品进行设计。

4. 最后

LED的腐蚀与气体浓度、气体种类、温度和湿度等多种因素相关。因此在决定硫化试验条件、LED产品设计等时必须考虑到周边环境和材料等因素。

本应用指南的内容仅为评价事例中的一例，仅供参考。

参考资料

- 1) ISO11844
- 2) IEC60068-2-60
- 3) 电子产品部件的腐蚀和防腐蚀的Q&A（日本腐蚀防腐蚀协会编辑）

免责声明

本应用指南由日亚提供，是日亚制作及管理的技术参考资料。

在使用本应用指南时，应注意以下几点。

- 本应用指南中的内容仅供参考，日亚并不对其做任何保证。
- 本应用指南中记载的信息只是列举了本产品的代表性能和应用例，并不代表日亚对日亚及第三者的知识产权及其他权利进行保证，也不代表同意对知识产权授权。
- 关于本应用指南内容，虽然日亚有注意保证其正确性，但是日亚仍然不能对其完整性，正确性和有用性进行保证。
- 因本应用指南的利用、使用及下载等所受的损失，日亚不负任何责任。
- 本应用指南的内容可能被日亚修改，并且可能在变更前、后都不予通告。
- 本规格书中信息的著作权及其他权利归日亚或许可日亚使用的权利人所有。未经日亚事先书面同意，禁止擅自转载、复制本规格书的部分或所有内容等（包括更改本规格书内容后进行转载、复制等）。