

# 大功率 GaN 基白光 LED 荧光层失效机理研究

吴艳艳 冯士维 周舟 魏光华

(北京工业大学电子信息与控制工程学院, 北京 100124)

**摘要** 在某些情况下长期服役,发现部分白光发光二极管(LED)器件表面出现黑色物质,影响了光的转换和取出。采用切割剖面、扫描电镜(SEM)和能量弥散光谱仪(EDS)等微区分析手段,辅以电流和温度加速应力实验,对部分老化后表面出现变黑现象的芯片进行分析,发现变黑样品的 C 与 Si 的原子数比是 13.21,高于未变黑样品(8.45)。而有机材料在温度和光照条件下会发生降解碳化,这是 LED 封装失效的主要原因,与芯片本身无关,验证了高温是最主要的失效因素,光照影响也不可忽略。芯片和封装材料膨胀系数不匹配造成的界面应力、长时间蓝光照射引起的光降解和光热耦合作用造成了器件灾变性失效。

**关键词** 光学器件;失效机理;微区分析;发光二极管;芯片变黑

**中图分类号** TN383<sup>+</sup>.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.102302

## Failure Mechanism of Phosphor Layer for High-Power GaN-Based White-LED

Wu Yanyan Feng Shiwei Zhou Zhou Wei Guanghua

(College of Electronic Information and Control Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract** The appearance of black zone on the surface of white light-emitting diode (LED) with phosphor layer has greatly affected light conversion and extraction. Using micro-area analytical tools such as cutting section, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), the acceleration stress test for current and temperature is carried out and the blackening phenomenon for part of the chip aging surfaces is analyzed. The experimental results show atomic number ratio of C to Si in blackened LED is 13.21, higher than that of the unchanged (8.45). There is a main cause about LED encapsulation failure that organic materials can degrade and carbonize in high temperature and lighting conditions, which is verified. And therefore, lighting effect cannot be ignored. But the chip has nothing to do with the failure. Interface stress induced by the mismatch of the expansion coefficient of the chip and packaging materials, photo-degradation and optic-thermal coupling resulted from long time blue-light illumination make the devices disastrously invalid.

**Key words** optical devices; failure mechanism; micro-area analysis; light-emitting diode; blackend chip

**OCIS codes** 230.3670; 160.2100; 180.2520

## 1 引言

可靠性是影响发光二极管(LED)性能的主要因素。功率型 LED 失效的原因主要是发光芯片的老化和封装材料性能的退化,结温和电流都会加速 LED 的老化<sup>[1~3]</sup>。在某些条件下长期服役,大功率白光 LED 表面会形成一层黑色物质,影响光的取出,并带来产品可靠性的一系列问题。此前已发现蓝光 LED 有同样的现象发生<sup>[4,5]</sup>,实验表明大功率蓝光 LED 芯片发出的蓝光会使封装芯片的环氧树脂胶(已固化)出现老化的现象,降解后的环氧树脂胶内部结构发生明显改变,大量的 C—O 键、C=O 键被打开(芯片工作时产生的高

**收稿日期**: 2012-06-11; **收到修改稿日期**: 2012-07-10; **网络出版日期**: 2012-08-28

**基金项目**: 国家 863 计划(2009AA032704)和北京市自然科学基金(4092005)资助课题。

**作者简介**: 吴艳艳(1986—),女,硕士研究生,主要从事光电子器件方面的研究。E-mail: wwyhshy@163.com

**导师简介**: 冯士维(1961—),男,博士,教授,主要从事微电子器件及光电子器件可靠性等方面的研究。

E-mail: shwfeng@bjut.edu.cn

温会加速这一过程),形成游离的 C、O 原子,最后沉积在芯片和胶水之间的界面上,产生黑区。

目前,白光 LED 的主流实现方式为蓝光芯片加上黄色荧光粉,通过蓝黄光的转化得到白光<sup>[6]</sup>。荧光层的制作是通过将 YAG 荧光粉(由  $Y_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  反应生成的复合氧化物)与 AB 胶(主要为有机硅树脂材料)混合,加入增亮剂、抗沉淀剂等,烘干后涂覆。由于大功率 LED 在正常工作情况下结温可以高达  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,而荧光层的热导率有限,致使荧光粉颗粒温度会相应升高,甚至高于芯片上的结温,引起波长的漂移、颜色不纯等一系列问题<sup>[7]</sup>;再加上蓝光长时间照射,光热耦合作用不可忽视<sup>[8]</sup>,使得在芯片与荧光层界面处的情况相对复杂。有机硅树脂相较于环氧树脂具有热稳定性好、耐紫外光性强和内应力小等优点,但以此作为配粉胶后,虽然白光 LED 的寿命有了较大提高,但是光衰问题依然存在<sup>[9]</sup>,而对以有机硅作为配粉胶的荧光层特性的研究相对缺乏。

本文着重于大功率白光 LED 表面变黑现象的分析。首先通过对变黑的位置确定和成分分析,判定失效模式,进而对引发失效的因素(包括温度和光照)进行实验分析。

## 2 失效样品描述与测试

在可靠性实验中,通常采用加速应力的方法,快速有效评价器件性能。在早期的高温、大电流和功率循环等一系列可靠性实验过程中,部分样品出现了类似的变黑现象。实验中所使用的样品是批量生产的,采用了相同的材料和工艺,光电参数呈现良好的均一性,衬底为 SiC 材料。失效情况选取以上实验过程中的一种进行分析:5 只大功率(1 W)、GaN 基白光 LED 串联后加 350 mA 工作电流,置于散热良好的平台上,放入温箱,设置温箱温度为  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 。已知器件热阻均值  $10\text{ K/W}$ ,则芯片结温为  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ,并未超过器件工作时极限温度  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,经过 40 h 后,其中两只出现变黑现象。外观检查发现,灯杯和灌密封胶未出现黄化,光透射率良好,灯杯灌封边缘胶体呈现熔融迹象,且在靠近电极一侧有烧蚀现象,甚至出现小洞,可见密封性变差。去除灯杯与灌密封胶后,对失效样品表面进行光学照相,如图 1 所示。用万用表检查时发现,未被黑色物质覆盖的边缘区域仍可以发光。

在实验结束后分别对变黑与未变黑的样品进行分析测试,采用半导体特性分析仪 Agilent 4155C 分析电流-电压(I-V)特性,浙江大学三色的光学测试系统测试光功率;对样品进行剖面切割制样,分别使用扫描电镜 SEM(JEOLJSM 6500F)和 X 射线能谱分析仪(7000X-EDS)观察形貌和组分分析,确定失效样品的变黑位置和组成。

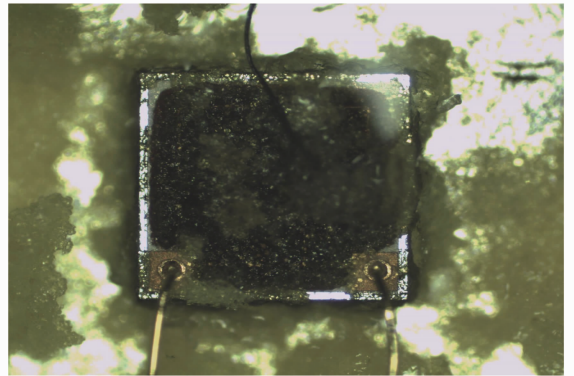


图 1 变黑 LED 芯片表面的光学照片  
Fig. 1 Optical photo of blackened zone coated on the chip surface of white LED

## 3 分析检查与结果讨论

### 3.1 光电性能测试

在实验完成后,对变黑与未变黑的 LED 样品分别进行了光电性能测试,如图 2 和图 3 所示。从图中可看出,相对于未变黑的 LED 样品,变黑对 I-V 特性没有明显影响,但光功率下降严重。研究认为光通量衰减到 70% 时人眼会有明显察觉,而对光通量测试结果显示,未变黑 LED 的光通量值为  $93.46\text{ lm}$ ,而变黑的则为  $36.72\text{ lm}$ ,表明此时 LED 发光性能已经基本丧失,基本可以判定变黑是 LED 光功率衰减的主要原因。

### 3.2 变黑位置和成分的确定

已知裸芯片在大气环境中,用 350 mA 的恒流源持续供电,实验初期和连续试验 168 h 后,芯片表面并没有明显变化<sup>[4]</sup>。使用甲苯溶液将变黑 LED 表面的荧光层和灌密封胶清洗后发现,去除黑色物质后的区域正常发蓝光。通过此实验否定了芯片自身发生变化产生黑色物质的可能。下面通过微区分析手段对变黑位置和成分的深入分析。

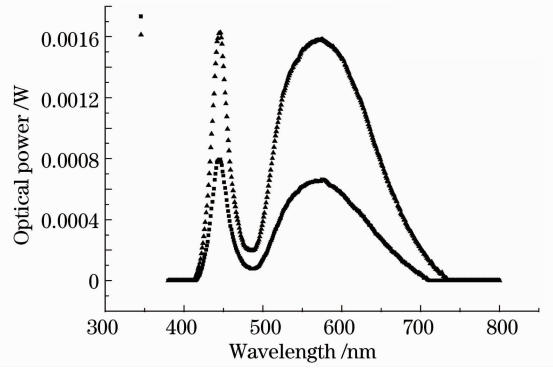
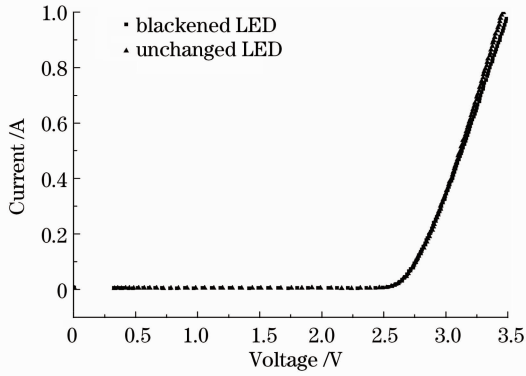


图2 实验后变黑与未变黑LED的I-V曲线

图3 实验后变黑与未变黑LED的光功率退化曲线

Fig. 2 I-V curves of the blackened and unchanged LED after aging

Fig. 3 Degradation curves of optical power of the blackened and unchanged LED after aging

首先对去除灯杯和表面灌封胶后的芯片进行SEM照相,图4(a)为未变黑的样品,图4(b)为变黑的样品,由于荧光层中YAG荧光粉和AB胶之比例为1:10(质量比),所以荧光层的变化主要体现在有机硅树脂的变化上。从图4中可以看出变黑后胶体内部的组织变得不均匀,交联密度和粘弹性等都变差。

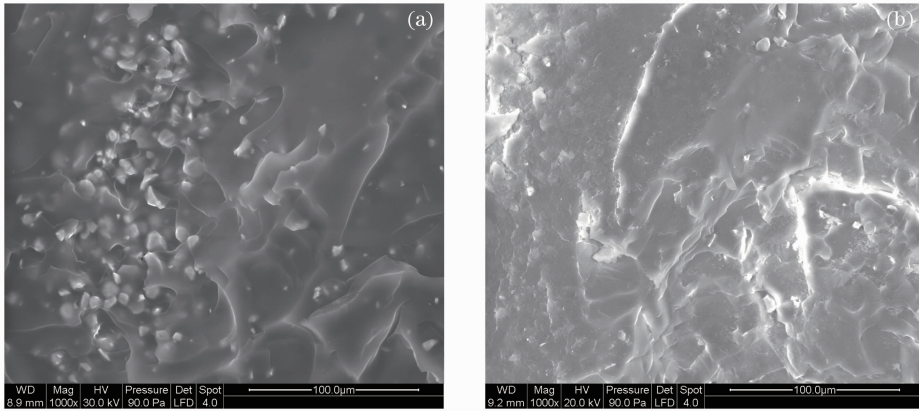


图4 LED样品表面形貌SEM照相。(a)未变黑样品;(b)变黑样品

Fig. 4 SEM photograph of silicone resin used in phosphor layer. (a) Unchanged LED; (b) blackened LED

然后对老化后变黑与未变黑的LED进行定点纵切制样,切割过程中采用注塑固定位置,并延长了研磨时间,以期获得较好的样品切面。如图5(a)和(b)所示,图中A、B表示不同样品的同一位置,B、C代表同一样品不同位置。从图中可以看出,老化后的样品经过纵切后表面有明显裂纹。即使考虑工艺处理的原因,两张照片的对比也在一定程度上说明,表面的荧光层由于温度和光照的原因发生了一些物理或化学变化,承受

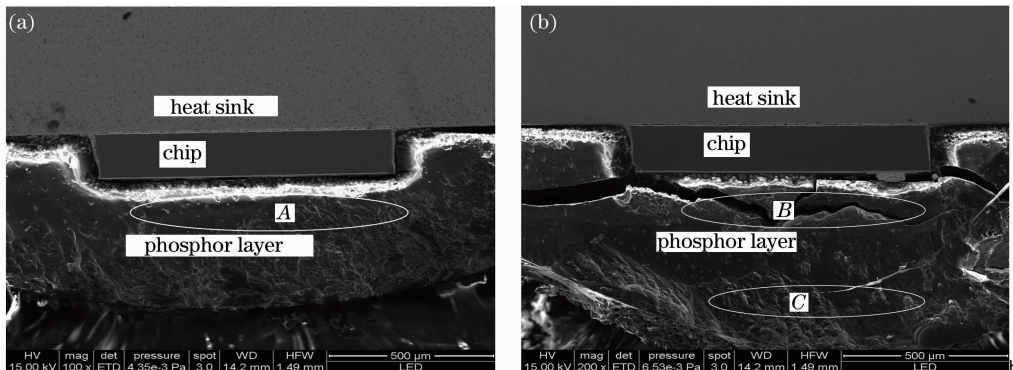


图5 LED定点纵切制样后SEM照相。(a)未变黑样品;(b)变黑样品

Fig. 5 SEM photographs of cross section of LED. (a) Unchanged LED; (b) blackened LED

应力能力变差,极易裂解变形。

有机硅主链 Si—O—Si 属于“无机结构”,Si—O 键的键能为 462 kJ/mol,具有良好的热稳定性。对于硅树脂含量(质量分数)为 20% 的样品中分解温度高达 400 °C<sup>[10]</sup>,远高于实验中芯片的最高结温。从这个意义上来讲,有机硅树脂的主链不会发生改变,化学反应主要发生在含甲基、乙烯基等的支链结构上,在这个过程中,Si 的含量保持不变,C 相对于 Si 含量的变化则可以作为判定反应是否发生的依据。利用 7000 X-射线能谱仪(EDS)对与芯片接触位置附近的荧光层,如图 5 中 A、B 所示,进行了组分分析,结果如图 6、表 1 所示。

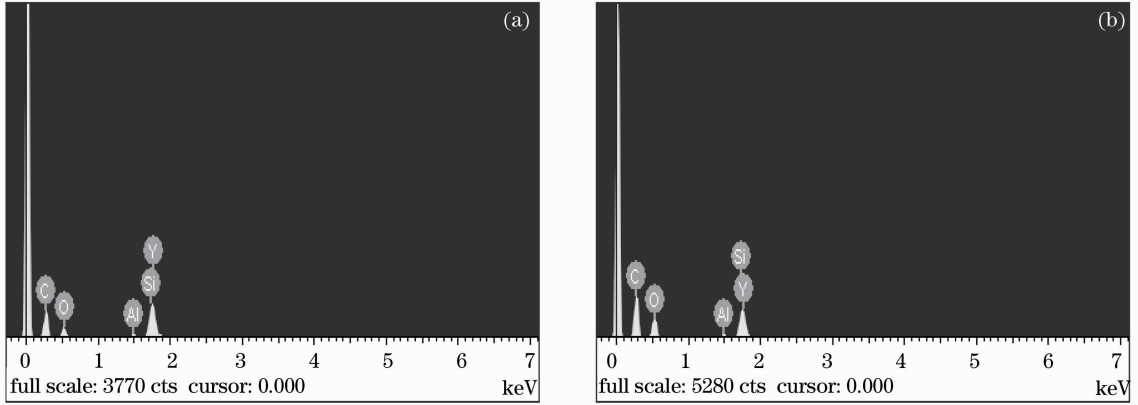


图 6 LED 样品荧光层 EDS 组分分析。(a)未变黑样品;(b)变黑样品

Fig. 6 EDS composition analysis of phosphor layer of LED sample after aging. (a) Unchanged LED; (b) blackened LED

从上述图表中可以看出,在靠近芯片表面位置(即图 5 中所示 A、B 区域),变黑 LED 样品的 C/Si 原子数比为 13.21,远高于未变黑样品的 8.45。由于 Si 元素在反应前后保持不变,所以可以认为硅树脂材料在高温情况下发生了不完全氧化,C 元素在表面富集,并且一部分转化为碳单质淀积在表面,形成黑色物质。以上分析可知,相对于未变黑的 LED 样品,变黑的样品在芯片与荧光层接触的位置发生了碳化现象,变黑的原因是有有机物碳化,C 元素是主要成分。

采用类似的方法,对变黑样品表面不同位置[即图 5(b)中 B、C 区域]的荧光层进行组分分析,结果如表 2 所示,靠近芯片表面处 C/Si 原子数之比为 13.21,而远离芯片表面处为 7.94,说明在靠近芯片表面处位置的荧光层的碳化情况相对要严重一些,这主要是由于在 LED 工作时,芯片是主要的产能源,热量和光照的集中加速了荧光粉层的老化。

表 1 老化后变黑与未变黑 LED 样品组分比较(A/B)

Table 1 Components contrast of unchanged and blackened

LED after aging (A/B)

	Unchanged after aging %	Blackened after aging %
C	72.27	62.25
Si	8.55	4.74

表 2 变黑 LED 样品不同位置组分比较(B/C)

Table 2 Components contrast of different positions in

the blackened LED (B/C)

	Away from surface of chip %	Near to surface of chip %
C	73.49	62.65
Si	9.26	4.74

### 3.3 失效因素判定

上述实验中所选取的 LED 样品为同批次产品,光电性能一致性良好,并且在串联条件下,荧光粉受到蓝光照射的情况相同,所以由于封装或者接触引起的散热问题是造成差异的主要原因。但不能确定光照是否也会对变黑产生影响,为此设计新的实验进一步验证。

假设变黑 LED 的出现是由于散热片接触变差,使得器件悬空,此时芯片的温升大约在 75 °C,而温箱温度为 120 °C,则芯片结温在 195 °C。设定芯片结温在 195 °C,将其中两只在 350 mA 电流下悬空放进 120 °C 的温箱,另两只加 100 mA 电流(芯片温升为 10 °C),即同时引入光照因素,放进 185 °C 的温箱中,经过 50 h 后,LED 样品表面出现不同程度的变黑,从而证明温度和光照确实是引起了变黑。

为了对比考察光照的影响,将两只样品放入 195 °C 的温箱中进行高温储存实验,即只存在高温而无光照条件,结果发现,经过 50 h 甚至更长时间后,样品并未出现变黑现象,这说明只存在高温而无光照条件时不



会引起变黑。

由此可知,高温是主要的失效因素,而光照条件也不容忽视。故对 LED 样品的失效机理进行了三方面的分析总结:1)由于芯片和荧光层热膨胀系数的不匹配,在芯片表面形成不均匀的应力分布,对芯片表面的热应力模拟表明<sup>[11]</sup>,树脂材料的选择无论是对焊料层还是对芯片表面的影响非常大,在相对高温的情况下,这种趋势更为明显。器件在受热过程中,管壳内部吸附的水分快速汽化,较大的气体压力,易于造成芯片与封装材料接触表面的分层与开裂,形成所谓的“爆米花效应”,另外,树脂材料在芯片表面形成的剪切力还会造成钝化层的破裂,多层金属化上下层间短路<sup>[12]</sup>。有研究认为,大电流情况下封装材料的碳化,甚至会在器件表面形成导电通道造成短路<sup>[8]</sup>。通过使已有变黑的样品继续老化,直至发生短路击穿,对样品清洗去胶后发现 LED 发光正常,说明这不是样品发生短路的原因。2)由于荧光粉颗粒在进行光线转换时,会产生一部分热能,加之芯片表面的高温环境,使得荧光粉颗粒的温度高于芯片表面,引起波长漂移、颜色不纯等一系列问题<sup>[6]</sup>。另外,由于长时间的蓝光照射,有机物会发生光降解,加速荧光层的碳化过程<sup>[13]</sup>。3)光热耦合的现象也不可忽视,随着应力和老化时间的增加,荧光粉转换效率下降,导致了温度的升高,而温度的升高又导致了能量转换效率的下降<sup>[5]</sup>。这种恶性循环的持续,必然会造成产品的灾变性失效。

刘军林等<sup>[14]</sup>认为,SiON 钝化膜能有效隔离封装树脂和高温芯片,有效防止树脂老化,部分弛豫树脂对芯片表面的张力,并将其应用于蓝光 LED。

## 4 结 论

主要针对大功率 LED 封装失效方面的考察,着重分析了大功率 GaN 基 LED 芯片表面出现的变黑现象,借助 SEM 和 EDS 微区分析手段,说明变黑位置主要集中在靠近芯片一侧的荧光层,与芯片无关,变黑的成分主要来自于荧光层的碳化。还通过实验设计证明高温是产生变黑的主要原因,而光照因素也不可忽略。并进一步对失效机理探究,阐明由于芯片和荧光层的热膨胀系数不匹配和荧光层的光降解,以及芯片和荧光层的光热耦合造成了产品失效,对今后大功率白光 LED 的封装可靠性提供了有益参考。

## 参 考 文 献

- 1 Qian Keyuan, Liu Hongtao, Ji Chunshao. Analysis of the degradation of high power light emitting diode [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2011, **32**(3): 331~335  
钱可元,刘洪涛,纪春绍. 功率型发光二极管的寿命与失效分析[J]. 半导体光电, 2011, **32**(3): 331~335
- 2 N. Narendran, Y. Gu. Life of LED-based white light sources[J]. *J. Display Technol.*, 2005, **1**(1): 167~171
- 3 M. Pavesi, M. Manfredi. Optical evidence of an electrothermal degradation of InGaN-based light emitting diodes during electrical stress [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(17): 3403~3405
- 4 Wu Fan. Reliability and Failure Analysis of the High Power Blue LED [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007. 25~44  
吴帆. 大功率蓝光 LED 可靠性及失效分析 [D]. 武汉:华中科技大学, 2007. 25~44
- 5 Wang Lu. Mechanisms Analysis of Light-Emitting Diodes [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010. 51~52  
王璐. LED 加速寿命试验及失效机理分析[D]. 北京:北京工业大学, 2010. 51~52
- 6 Bai Shengmao, Wang Jing, Miao Hongli *et al.*. Luminescence properties of the  $Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl_5O_{12}:Ce^{3+}$  phosphors for white light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1402~1405  
白生茂,王晶,苗洪利等. 用于白光 LED 的  $Y_{3-x-y}Pr_xGd_yAl_5O_{12}:Ce^{3+}$  荧光粉发光特性研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(5): 1402~1405
- 7 Lei Yong, Fan Guanghan, Liao Changjun *et al.*. Research on the thermal property of powerful white LEDs [J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2006, **17**(8): 945~946  
雷勇,范广涵,廖常俊等. 功率型白光 LED 的热特性研究[J]. 光电子·激光, 2006, **17**(8): 945~946
- 8 Wu Haibin, He Sumei, Wang Changling. Experimental research on the mechanism of causing fast luminous attenuation of white lamp-LED [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(5): 1363~1367  
吴海彬,何素梅,王昌铃. 导致单管型白光发光二极管快速光衰的实验研究[J]. 光学学报, 2009, **29**(5): 1363~1367
- 9 B. Yan, N. T. Tran, J. P. You *et al.*. Can junction temperature alone characterize thermal performance of white LED emitters? [C]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2011, **23**(9): 555~557

- 10 Wu Qibao, Qing Shuangui, Xiong Tao *et al.*. The preparation and characteration of organic silicone encapsulant [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2009, **36**(2): 23~25  
吴启宝, 青双桂, 熊陶等. 封装用有机硅材料的制备和性能研究[J]. *广东化工*, 2009, **36**(2): 23~25
- 11 Liu Hao. Reliability Research on the Package of High Power LED [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007. 21~33  
刘浩. 高功率封装的可靠性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007. 21~33
- 12 Zhang Peng, Chen Yiyu. Study of failure mechanism and evaluation method for plastic encapsulated microelectronics devices [J]. *Package & Test Technology*, 2006, **31**(9): 676~677  
张鹏, 陈亿裕. 塑封器件失效机理及快速评估技术研究[J]. *封装测试技术*, 2006, **31**(9): 676~677
- 13 J. C. Huang, R. D. Deanin, Y. P. Chu *et al.*. Comparison of epoxy resins for applications in light-emitting diodes [J]. *Adv. Polym. Technol.*, 2004, **23**(4): 298~306
- 14 Liu Junlin, Qiu Chong, Jiang Fengyi. Research of passivation and anti reflecting layer on GaN based blue LED on silicon substrate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(10): 2978~2982  
刘军林, 邱冲, 江风益. Si衬底 GaN 基蓝光 LED 钝化增透膜研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(10): 2978~2982