

# Нам не страшен сероводород

➔ В статье рассказывается о том, какое влияние оказывает сероводород на светодиоды, а также о решении компании Samsung, защищающем от этого воздействия.



## Ахиллесова пята супергероя

Современные светодиоды по праву можно назвать источниками света с супер-способностями. По сравнению с другими, традиционными лампами, к которым, кроме накаливаемых источников света, мы теперь причисляем и все газоразрядные, современные белые светодиоды позволяют нам создавать осветительные приборы, имеющие действительно длительный срок службы (без необходимости замены лампы), высокую световую отдачу, высокое качество света (вплоть до точного воспроизведения спектров естественных источников) и другие преимущества.

Однако у светодиодов, как и у других супергероев, есть свои слабые места. Профессиональным разработчикам осветительных приборов большинство из них хорошо известно. Это прежде всего чувствительность к статическому электричеству и импульсам высокой энергии, требовательность к теплового режиму эксплуатации и невысокая стойкость к воздействию некоторых летучих органических соединений, а также к сероводороду. Из всех перечисленных проблем на сегодня разработчики умеют практически полностью преодолевать все, кроме последней — сероводорода. Поэтому подразделение Samsung, занимающееся светодиодами, разработало решение, которое, безусловно, поможет специалистам повысить стойкость световых приборов к непростым условиям эксплуатации.

## Кто ты, сероводород?

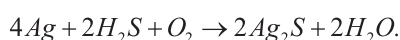
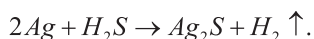
Сероводород ( $H_2S$ ), иначе сернистый водород или дигидросульфид, — простейшее соединение серы с водородом, бесцветный газ, при большом разбавлении пахнет тухлыми яйцами.

В природе сероводород встречается повсеместно. Помимо природных источников сернистого газа, к которым относятся вулканическая активность, гейзеры (где сероводород получается путем гидролиза сульфидных минералов), болота (в которых сероводород образуется в результате анаэробного разложения органических веществ) и даже гниющие листья в лесах и парках, часть глобального выброса сероводорода связана с антропогенной деятельностью. К таким искусственным источникам этого вредного газа относятся добыча и нефтепереработка, коксовые печи, бумажные фабрики (с использованием крафт-процесса), кожевенные

заводы, канализация (включая очистные сооружения сточных вод), свалки. Даже организм человека выделяет сероводород в атмосферу.

Несмотря на то, что этот газ имеет ярко выраженный неприятный запах, который сложно с чем-то спутать, при малых концентрациях нос человека его не ощущает, однако это не означает, будто в атмосфере его совсем нет. Даже малого количества сероводорода достаточно, чтобы он делал свое черное, в буквальном смысле этого слова, дело. Из-за своей высокой активности  $H_2S$  реагирует с ионами многих металлов, образуя сульфиды, которые представляют собой нерастворимые твердые вещества темного цвета.

Во влажном воздухе в присутствии даже малейших следов двухвалентной серы (сероводород, тиосульфаты, резина) на серебряных изделиях возникает налет малорастворимого сульфида серебра, обуславливающего их потемнение. Реакции с сероводородом протекают при обычных температурах в присутствии влаги или кислорода:



### Светодиод: какой он внутри?

В подавляющем большинстве современных светодиодных источников света, начиная от обычных лампочек и офисных светильников и заканчивая промышленными и автомобильными световыми приборами, используются светодиоды в пластиковых корпусах, прежде всего типоразмеров 2835, 3030 и набирающего популярность типоразмера 5050 (табл. 1). Их производят большое число компаний, но если не рассматривать индивидуальные особенности (с виду незначительные, но по факту существенные), то светодиоды всех изготовителей весьма схожи как по типам применяемых материалов, так и по своим характеристикам.

Сердцем каждого светодиода является один или несколько светодиодных чипов (рис. 1). Чипы устанавливаются в корпус, состоящий из металлических контактов (чаще всего медный сплав, покрытый гальваническим серебром) и пластикового белого отражателя (обычно PPA, PCT или EMC<sup>1</sup>). Катоды и аноды светодиодных

Таблица 1. Некоторые типы светодиодов Samsung с повышенной стойкостью к воздействию сероводорода

2835	3030	5050
		
LM281B+ Pro	LM301B	LH502C

чипов соединены с контактами корпуса светодиода проволочными перемычками. В случае чипа конструкции флип-чип перемычки, естественно, не используются. Лунка, образованная пластиковым корпусом, заполняется оптическим компаундом, смешанным с частицами люминофора, которые преобразуют большую часть коротковолнового излучения светодиодных чипов в длинноволновое для получения на выходе из светодиода белого света.

Серебряное покрытие контактов внутри светодиода выполняет две важные задачи: конструкторскую и технологическую.

Первая заключается в повышении эффективности светодиода. Благодаря высокому коэффициенту отражения серебра (рис. 2) свет, излученный чипом, переизлученный частицами люминофора, отраженный от стенок пластиковой лунки и от границы раздела компаунд/воздух, отражается от дна лунки с минимальными потерями. Чтобы оценить важность вклада этого отражения в общую эффективность светодиода, достаточно понимать, что частицы люминофора переизлучают свет равновероятно в любом направлении, то есть половина фотолуминесцентного

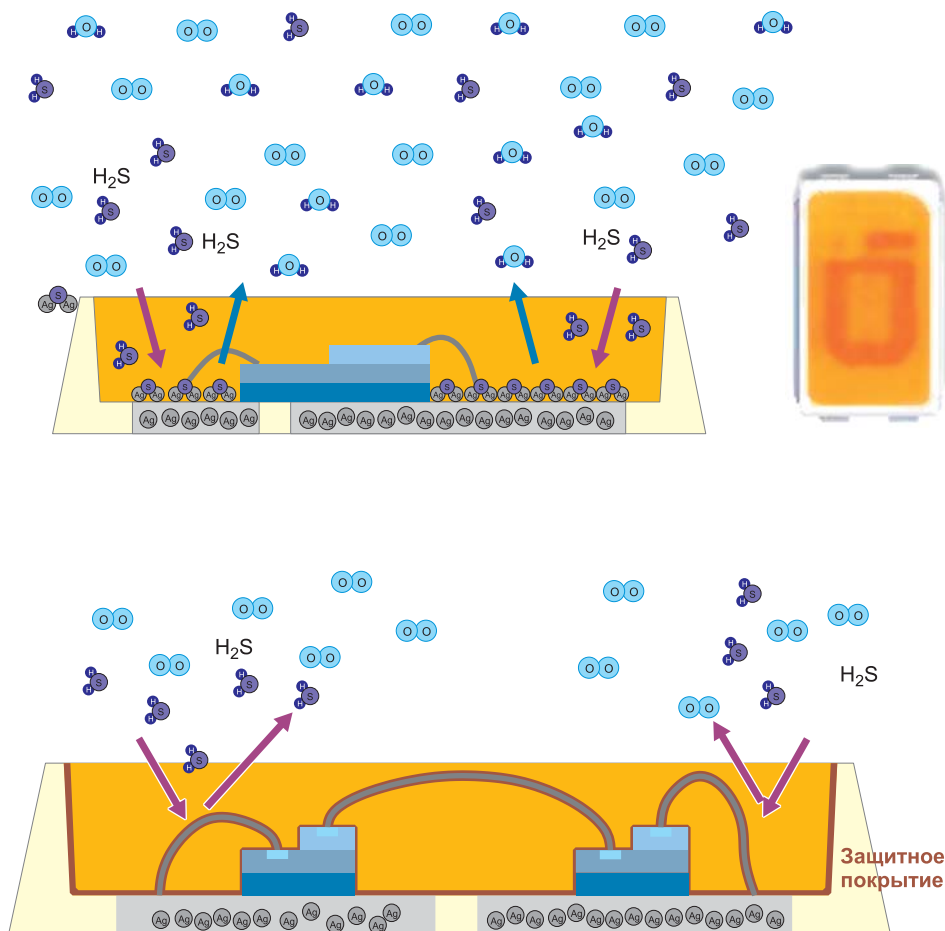


Рис. 1. Сравнение обычного светодиода (сверху) и светодиода с защитным покрытием (снизу). Вверху справа показан обычный светодиод с потемневшим серебряным покрытием вследствие воздействия сероводорода

<sup>1</sup>PPA — полифталамид, PCT — полициклоксандиметилентерефталат, EMC — эпоксидный формующийся компаунд.

излучения направлена на нижнюю часть пространства.

Вторая задача, которую решает серебряное покрытие, — обеспечение надежного соединения между электродами светодиода и проволочными переключками. Переключки в светодиодах делаются, как правило, из золотой проволоки (диаметром 20–30 мкм) или медной проволоки с палладиевым или серебряным покрытием, концы которой прикрепляются к контактным площадкам чипов и корпуса методом термовзвучковой сварки. Золотые переключки успешно привариваются к различным металлам: золото, железо, титан, палладий, платина, алюминий, медь, никель и серебро. Но только серебро обладает сочетанием характеристик, делающих его безальтернативным выбором, — это высокая отражательная способность, с одной стороны, и стойкость к образованию окислов в процессе производства, транспортирования и хранения и совместимость с процессом термовзвучковой сварки, с другой. Последний аспект является залогом создания надежного микросварного соединения, обеспечивающего целостность соединения как в процессе инкапсулирования светодиода смесью компаунда с люминофором, так и в процессе длительной эксплуатации источников света в условиях широкого диапазона температур.

### Подпольная деятельность сероводорода

Как мы уже говорили, серебро легко и практически необратимо вступает в реакцию с молекулами сероводорода, присутствующими в том или ином количестве в атмосфере. Особенно быстро результаты такого взаимодействия проявляются в светильниках, эксплуатирующихся на предприятиях нефтяного комплекса, бумажных фабриках и т. п. Оптический компаунд, в первую очередь играющий роль матрицы для частиц люминофора и частичной защиты чипов и переключек от механических воздействий, одновременно выполняет барьерную функцию, ограничивая доступ молекул сероводорода к серебряному покрытию. Без такого оптического компаунда светодиоды приходили бы в негодность уже через год в обычных городских условиях.

Однако оптический компаунд, используемый практически во всех светодиодах, представляет собой материал на основе полифенилсилоксанов — проще говоря, силиконов, который отличается от большинства полимеров своей эластичностью в широком диапазоне температур и стойкостью коэффициента пропускания к воздействию повышенных температур и коротковолнового излучения, однако у этого материала есть и недостаток, состоящий в высокой газопроницаемости,

а именно способности пропускать такие небольшие молекулы, как  $O_2$ ,  $H_2O$  и  $H_2S$ . Причины высокой паропроницаемости силиконов обусловлены их довольно высокой способностью растворять перечисленные газы, а также большим коэффициентом диффузии газов. Последнее происходит из-за слабого внутримолекулярного взаимодействия между звеньями молекул силикона.

По этой причине при тех концентрациях сероводорода, которые существуют на различных промышленных объектах, молекулы  $H_2S$ , проникая сквозь силикон, достигают серебряного покрытия и вызывают соединение атомов серебра с возникновением молекул сульфида серебра. На первоначальной стадии, когда сульфуризации подвергнут только приповерхностный слой, серебро выглядит пожелтевшим. Причем, не вскрывая светодиод, практически невозможно заметить изменение, но оно приводит к небольшому сдвигу цветности и снижению светового потока на 5–10%. Дальнейшее развитие сульфуризации вызывает почернение всей поверхности серебра (рис. 1). Цветность светодиода сильно сдвигается в холодную область (например, КЦТ может измениться с 3000 до 8000 К), а световой поток падает на 30–50%. Но не следует надеяться, что процесс коррозии на этом остановится. Постепенно сероводород добирается до серебра, находящегося под сварными соединениями, приводя к их обрыву и катастрофическому отказу всего светильника.

### Защищать, защищать и еще раз защищать

Для защиты светодиодов от сульфуризации возможны следующие стратегии:

1. Ограничение области применения светового прибора.
2. Герметизация светового прибора.
3. Нанесение на светодиод органических покрытий.
4. Осаждение на металлизацию неорганических покрытий.

Рассмотрим их подробнее.

Ограничения области применения обычных световых приборов, как правило, устанавливаются в эксплуатационной документации на светильник. В формулировках обычно перечисляют типы объектов, в которых использование этих светодиодных светильников недопустимо. Такие объекты указаны выше в статье.

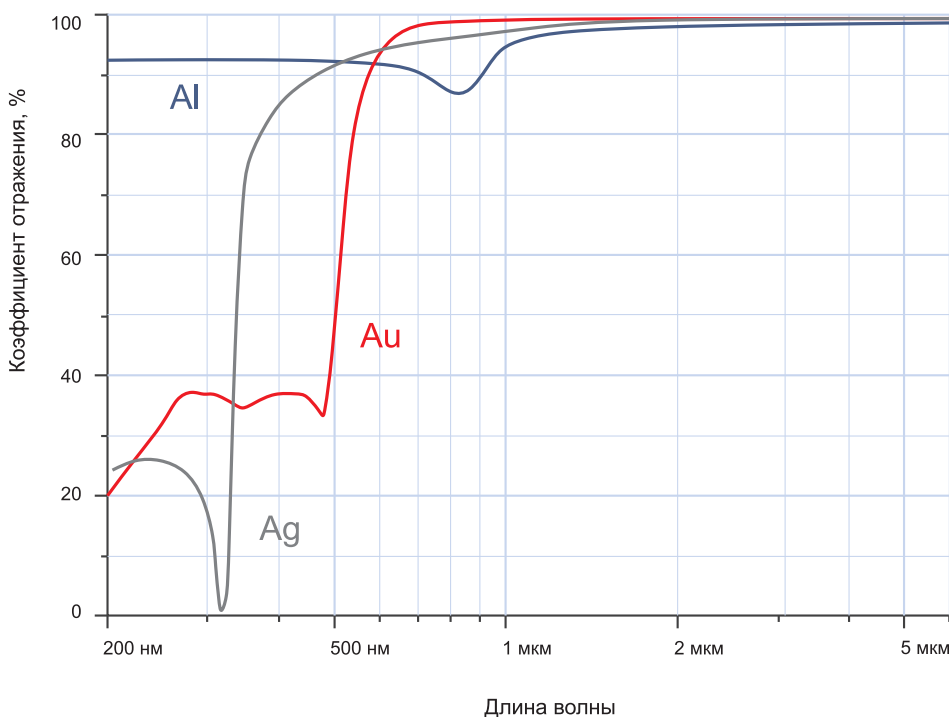


Рис. 2. Спектры отражения серебра и для сравнения — алюминия и золота

В некоторых случаях отмечается недопустимость превышения предельно допустимых значений концентрации сероводорода. С одной стороны, соблюдение подобных ограничений помогает предотвратить преждевременный выход светодиодов (и светильника в целом) из строя (известны случаи, когда на некоторых промышленных объектах светильники переставали выполнять свои функции менее чем через год после монтажа). Но с другой стороны, как известно, реакция сульфуризации протекает и при малых концентрациях сероводорода, а превышение ПДК нередко случается не только на промышленных объектах, но и в воздухе городов и областей.

Герметизация светового прибора может показаться панацеей в деле защиты светодиода от воздействия сернистого газа. Правда, по-настоящему герметичных светильников на рынке сегодня мало. В-первых, герметизировать большинство светильников экономически нецелесообразно, поскольку сложная конструкция корпуса таких световых приборов делает их неприемлемыми для покупателей. А светильники, чей корпус характеризуется степенью защиты, например IP66, как правило, все же имеют зазоры, а часто и специальные клапаны, через которые выравнивается давление при циклах нагрева/охлаждения светильников, происходящих при включении/выключении питания. Именно в эти моменты коррозионные газы могут проникать в светильник и приводить к порче светодиодов.

Многим представляется, что первым напрашивающимся решением является нанесение защитных покрытий на готовый светодиод (как правило, после монтажа на плату). В настоящее время рынок предлагает большой выбор различных органических покрытий для защиты микроэлектроники от влаги. Эти покрытия из веществ различных классов (акриловые, эпоксидные, силиконовые, уретановые, париленовые), предназначенные для защиты светодиодов, должны удовлетворять следующим критериям:

- низкая паропроницаемость;
- невысокая стоимость материала и процесса нанесения;
- отсутствие пожелтения под воздействием температуры и коротковолнового излучения (как самого светодиода, так и дневного света);
- простота внедрения процесса нанесения покрытия.

Не вдаваясь в подробности, можно с сожалением констатировать, что покрытий, удовлетворяющих всем перечисленным критериям, не существует. Одни не обладают достаточными барьерными свойствами, другие теряют прозрачность (желтеют), третьи могут наноситься только с использованием вакуумного оборудования. К тому же нанесение покрытий часто приводит к сдвигу цветности, в результате чего изготовитель получает совсем не ту цветовую температуру, которая указана в даташите на светодиоды.

Таким образом, можно констатировать, что у производителей светодиодных светильников практически нет эффективных инструментов для защиты светодиодов от воздействия сероводорода, присутствующего в той или иной концентрации в любом месте эксплуатации светильников. Да и не должно быть! Потому что производитель вместо решения проблемы должен получать светодиод, который изначально проблемы не создает.

### Защита светодиодов — дело рук самих изготовителей светодиодов

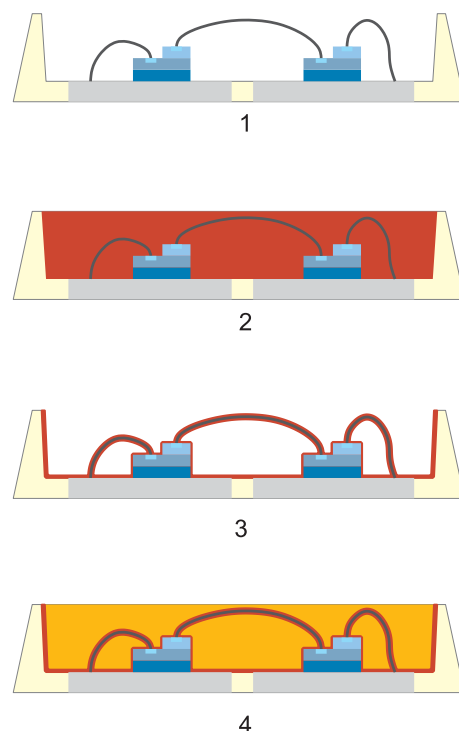
Для изготовителя любого изделия идеальный компонент всегда тот, с которым в производственном процессе, например при сборке светильника, не нужно выполнять никаких операций. Понятно, что, имея выбор, изготовитель светильников вместо нанесения каких-либо покрытий выбирает такие светодиоды, которые будут не только соответствовать всем светотехническим и колориметрическим требованиям, но и обладать повышенной стойкостью к воздействиям коррозионных газов — прежде всего сероводорода.

Такую возможность своим потребителям предоставляет компания Samsung. В процесс производства светодиодов она добавила операцию, в ходе которой на серебряной поверхности корпуса светодиода формируется тонкий слой оксида кремния, при этом образуется тонкое конформное прозрачное покрытие, закрывающее не только серебряную металлизацию, но и чип, перемычки и части корпуса. Для нанесения этого слоя Samsung использовала известный из традиционной микроэлектроники процесс жидкофазного осаждения диоксида кремния. Процесс нанесения защитного покрытия осуществляется после операций монтажа кристаллов и термозвуковой

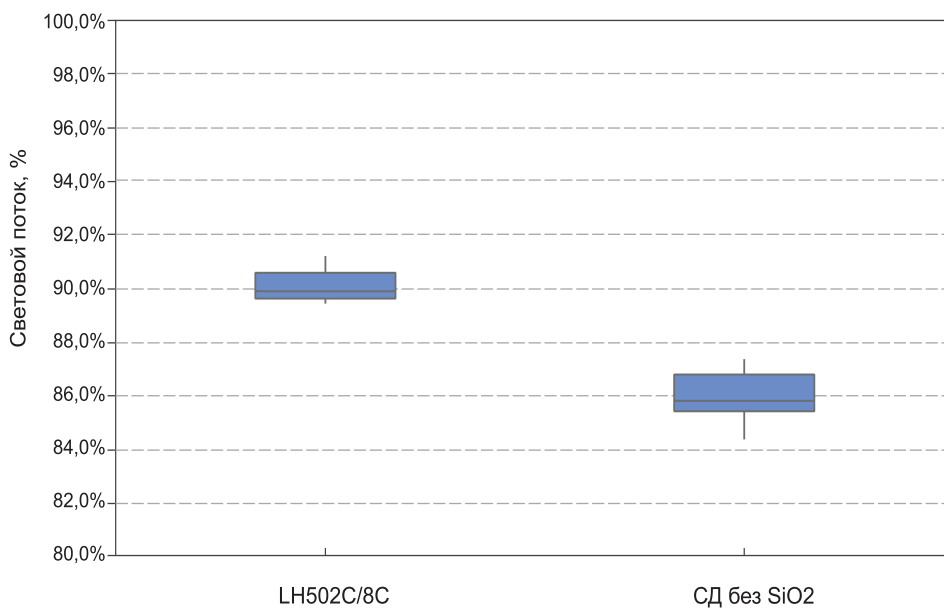
сварки перемычек (рис. 3). На первом этапе светодиодная рамка с чипами и перемычками смачивается раствором, из которого вследствие разложения на поверхности корпуса светодиода кристаллизуется диоксид кремния толщиной порядка единиц микрометра. На втором этапе выполняется промывка и сушка. Дальнейшие операции мало отличаются от обычного производства светодиодов, включая (укрупненно) прецизионное дозирование смеси оптического компаунда с люминофорами, тестирование и сортировку и, на конечном шаге, — упаковку в ленту.

Использованный компанией Samsung подход к формированию защитного слоя обладает следующими преимуществами:

- высокие барьерные свойства — несмотря на малую толщину слоя, отличается низкой паропроницаемостью;
- прозрачность — покрытие практически никак не влияет ни на вывод излучения из светодиодного чипа, ни на отражающие способности как серебряного покрытия контактов светодиодов, так и полимерного корпуса;



**Рис. 3.** Иллюстрация процесса нанесения защитного покрытия из оксида кремния: 1 — изготовление перемычек; 2 — заполнение раствором для жидкофазного осаждения; 3 — промывка и сушка; 4 — дозирование смеси оптического компаунда с люминофорами



**Рис. 4.** Результаты испытания на стойкость к воздействию сероводорода светодиодов с защитным покрытием и без него. Условия испытания в соответствии с МЭК 60068-2-43. Показаны относительные значения светового потока после воздействия

- стойкость к пожелтению — диоксид кремния обладает широким спектром пропускания и со временем не желтеет под воздействием излучения или тепла;
- недоступность потребителю — в отличие от покрытий, создаваемых на поверхности светодиода некоторыми производителями, защитное покрытие Samsung спрятано под оптическим компаундом, а значит, не может быть нарушено внешними механическими воздействиями в процессе монтажа светодиодов, вследствие неаккуратного обращения, при операциях отмывки и реставрации дефектов пайки (если такие потребуются).

### Доверяй, но испытай

Наличие того или иного защитного покрытия еще не позволяет утверждать, что оно эффективно работает, поэтому для подтверждения эффективности выбранного метода защиты компания Samsung провела испытания. Специального стандарта, устанавливающего методы

проверки стойкости светодиодов к воздействию сероводорода, в отрасли пока не принято. Поэтому в таких работах руководствуются положениями стандарта МЭК 60068-2-43 «Испытание Kd. Испытание контактов и соединений на воздействие сероводорода». Данный стандарт предназначен для ускоренной оценки последствий потускнения серебра и прежде всего ориентирован на предоставление информации на сравнительной основе. Прогнозировать срок службы изделий в реальных условиях он не позволяет.

Согласно МЭК 60068-2-43, испытания проводятся при следующих условиях испытательной среды:

- концентрация сероводорода: 10–15 объемных долей на миллион (остальной газ — воздух);
- температура воздуха:  $(25 \pm 2)$  °C;
- относительная влажность воздуха:  $(75 \pm 5)\%$ .

Одним из важных требований к испытательной камере является тщательное перемешивание сероводорода в объеме камеры. Это необходимо для того, чтобы

испытываемые образцы или их части не подвергались воздействию повышенных концентраций сероводорода, что, например, может происходить при расположении образцов близко к месту подачи газа. Стандартная длительность испытаний составляет 4, 10 или 21 сутки.

До и после выдержки в атмосфере, обогащенной сероводородом, выполняется измерение светового потока светодиодов. Результаты таких сравнительных испытаний, выполненных для светодиодов с защитным слоем LH502C, приведены на рис. 4.

Как уже было отмечено, испытания носят сравнительный характер и предоставляют возможность прежде всего оценить, работает ли то или иное решение, повышающее стойкость светодиода (или иного устройства) к воздействию сероводорода. Как видно на рис. 4, применение защитного слоя в светодиодах LH502C позволяет говорить о заметном влиянии на сохранение светового потока светодиода. Результаты испытаний других типов светодиодов Samsung приведены в таблице 2.

Описанный выше метод защиты светодиодов от воздействия сероводорода применим к светодиодам, в которых используются светодиодные чипы, выполненные в конструкции «фейс-ап» (от англ. face-up). У таких чипов оба контакта (анод и катод) расположены сверху, для создания электрических соединений используются перемычки из тонкой (толщиной 20–30 мкм) проволоки. Эти чипы имеют широкое распространение не только благодаря их простоте, но и за счет того, что при их использовании, меняя лишь схему соединения перемычками, можно изготавливать светодиоды разных конфигураций (разного напряжения, с разным числом чипов).

В своих светодиодах Samsung кроме фейс-ап использует также чипы, выполненные в конструкции для флип-чип-монтажа (от англ. flip-chip). У этих чипов контакты расположены снизу, благодаря чему электрическое соединение между чипом и корпусом образуется непосредственно в месте присоединения чипа к корпусу, то есть без использования проволочных перемычек (рис. 5). На основе таких чипов Samsung делает светодиоды LM301B типоразмера 3030 и LH351B \-C\ -D в корпусе 3535. В светодиодах описанной конструкции для защиты серебра от сероводорода предусмотрен дополнительный

**Таблица 2.** Светодиоды Samsung с повышенной стойкостью к сероводороду

Типоразмер	3030	3030	3030	5050	3535	2835
Тип	LM301B	LM301Z+	LM301D	LH502C (6B)	LH351C	LM281B+ Pro
Чип	Флип-чип	Фейс-ап	Фейс-ап	Фейс-ап	Флип-чип	Фейс-ап
Сохранение светового потока после испытания по МЭК 60068-2-43	99%	91%	91%	90%	99%	90%

светоотражающий слой белого цвета, который наносится на дно корпуса вокруг светодиода. Результаты сравнительных испытаний, выполненных в соответствии с МЭК 60068-2-43, показывают наивысший уровень стойкости, обеспечиваемый подобной защитой (табл. 2).

В настоящее время компания Samsung внедрила нанесение защитных покрытий в процессы производства светодиодов типоразмеров 5050, 3030 и даже 2835. Конкретные типы светодиодов, которые получили защиту от сероводорода, перечислены в таблице 2, там же приведены результаты испытаний на воздействие сероводорода, позволяющие выбрать светодиоды в зависимости от предполагаемых условий эксплуатации (концентраций коррозионного газа), планируемого срока службы, гарантийных обязательств и конструктивных требований проектируемого или уже выпускаемого светильника.

### Использовать или не использовать?

Благодаря тому что Samsung снабдила защитным слоем почти все наиболее распространенные типоразмеры светодиодов (2835, 3030 и 5050), сегодня стало особенно

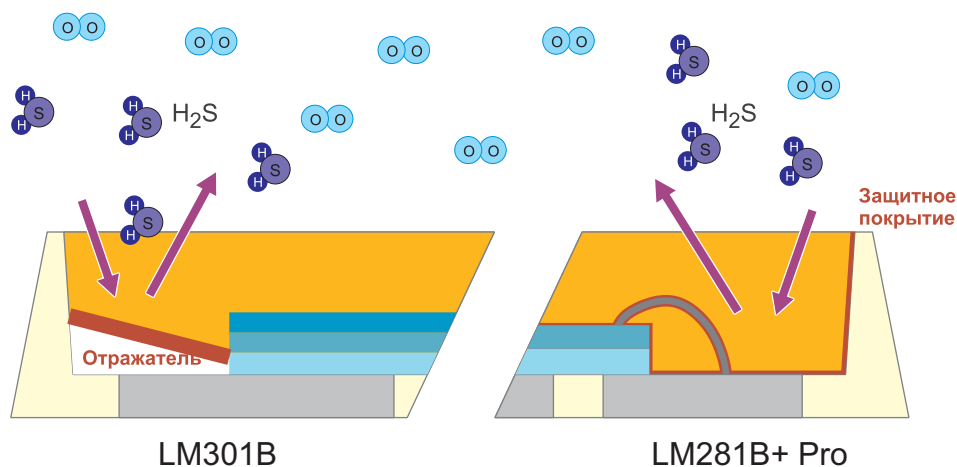


Рис. 5. Слева: сравнение конструкций светодиодов Samsung с чипами флип-чип; справа: фэйс-ап

легко превращать почти любой обычный светодиодный светильник в светильник с повышенной стойкостью к воздействию сероводорода — путем прямой замены используемых светодиодов на светодиоды компании Samsung (табл. 2).

Безусловно, нет необходимости использовать в светильниках светодиоды с повышенной стойкостью к воздействию сероводорода, если ваша компания изготов-

ливает изделия небольшого срока службы или с небольшим периодом гарантийных обязательств. Однако если ваши светильники предназначены для эксплуатации на промышленных объектах, особенно связанных с нефтепродуктами и очистными работами, в сельском хозяйстве, в районах с повышенным содержанием сероводорода, то применение светодиодов с защитными слоями следует считать обязательным. ●