



## LED 硫化現象について

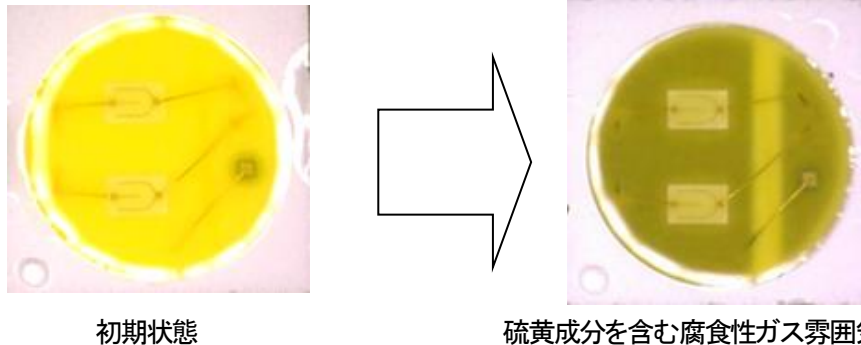
### 目次

1. 概要.....	2
2. 硫化試験方法の検証.....	4
3. ご利用時の腐食性ガスへの注意点.....	10
4. まとめ.....	10

本書内に記載する型番NS6W183A、NFSW757DおよびNS2W757A-V1は弊社製品の型番であり、商標権を有する可能性のある他社製品といかなる関連性・類似性を有するものではありません。

## 1. 概要

本書では、仕様書の注意事項「(1)保管」に記述されている腐食性ガス(特に硫黄成分を含む腐食性ガス)に曝されたときに、どのような現象が起こるかを示しながら、LEDの保管および使用時に注意する内容を記します。



### 1.1 リードフレームの硫化について

弊社LEDの大半の製品のリードフレームは、銅合金に銀メッキを施しています。この銀メッキは、光の反射率および熱や電気の伝導率が優れる反面、硫化水素等の腐食性ガスを含む雰囲気中に曝されると、硫黄成分と反応して変色します。これは、銀と硫黄が化学反応( $2Ag + S \rightarrow Ag_2S$ )を起こし、表面に硫化銀の皮膜を作ることが原因です。硫化銀の皮膜の厚さによって黄色、そして茶褐色に変わり、さらに皮膜が厚くなると黒色になります。

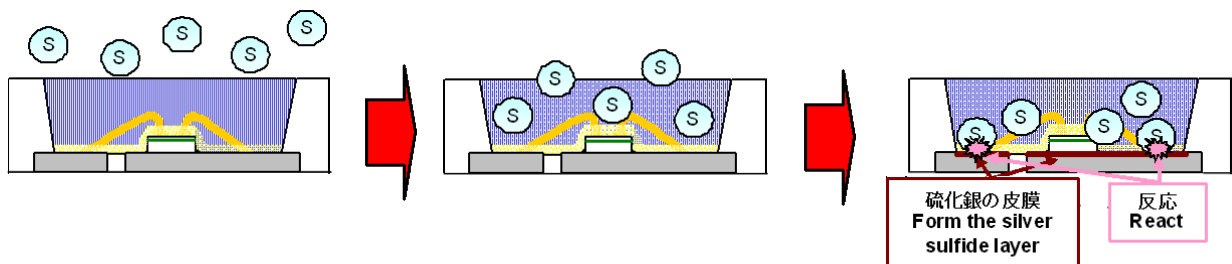


図 1-1. リードフレームの硫化概略図

### 1.2 リードフレームの硫化によるLEDの変化について

#### ① 光度・光束低下について

リードフレームが変色することにより、リードフレームに反射して取り出される光が減少するため、光度・光束が低下します(図 1-2 参照)。

#### ② 色調シフトについて

弊社白色LEDはチップから放射される青色の光と、その青色の光により励起された蛍光体が発する光とのスペクトルの比により、白色に見える構造となっています。

リードフレームが変色することにより、リードフレームに反射して取り出される黄色成分の光が減少することで、スペクトル比が変化し色調が青色方向へシフトします(図 1-3 参照)。

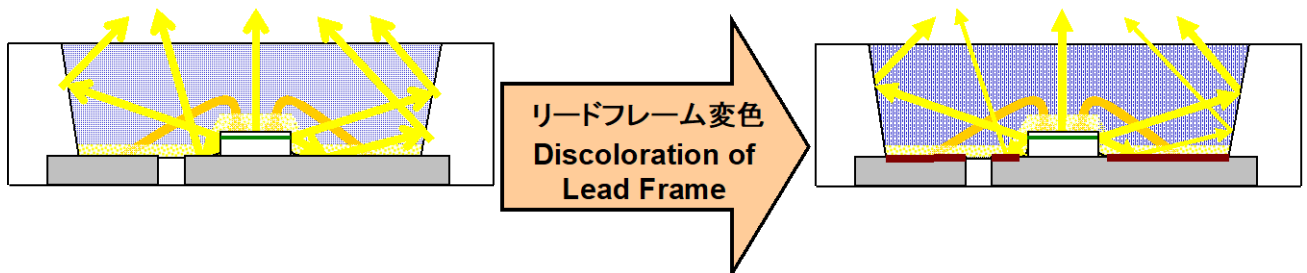


図 1-2. 光度・光束低下メカニズム

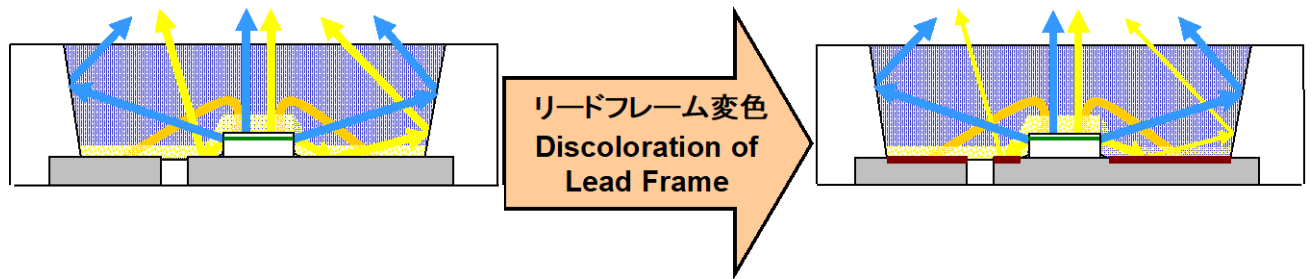


図 1-3. 色調シフトメカニズム

### ③断線

硫化が進行してリードフレーム内部まで変質する場合は、ワイヤー部とリードフレームとの接合部が脆くなるため、断線に至る場合があります。

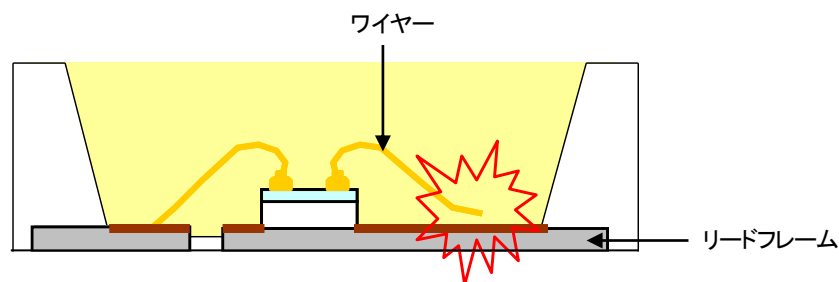


図 1-4. 不点灯メカニズム

### 1.3 硫化による LED の故障モードについて

屋内における LED の硫化現象について、以下のように考えています。

#### ①一般屋内環境下における硫化の場合(腐食性ガス低濃度)

硫黄含有ガスの濃度により違いがあるものの、基本的には光束低下および色調変化が時間経過と共に進行し、長時間経過した後、断線に至ります。

#### ②LED 実装製品に硫黄含有物質が組み込まれている/硫黄含有物質が周囲に多く存在する場合(腐食性ガス高濃度)

LED が高濃度の硫黄含有ガスに曝され、短時間にて断線に至る可能性が高くなります。ガス成分や濃度による硫化の違いの詳細につきましては、2.2.1 項を参照ください。

### 1.4 硫黄成分を含む腐食性ガス発生箇所について

硫黄成分を含む腐食性ガスは、通常環境(大気)においても微量に含まれる場合があります。硫黄成分を含む腐食性ガスの発生箇所および硫黄が含まれるものの例を以下に示します。

#### (硫黄成分を含む腐食性ガスの発生箇所)

ディーゼル自動車の走行、尿尿処理場、畜舎、クラフトバルブ工場、澱粉工場、火力発電所、石油化学工業、製鉄所、事業場等のボイラー、硫黄の製造、金属の精錬、温泉地等

#### (硫黄が含まれる製品)

ダンボール、輪ゴム等のゴム製品、ゴム系接着剤、汗、皮膚クリーム、軟膏、化粧品、界面活性剤等

## 2. 硫化試験方法の検証

### 2.1 ISO11844 における屋内環境腐食性区分と一般的な屋内環境について

弊社では、硫化による腐食試験条件を検討するにあたり、国際標準化規格 ISO11844 記載の屋内環境腐食性区分と一般的な屋内環境の関連性について調査を実施しました。

#### 2.1.1 ISO11844 における屋内環境腐食性区分

1.3 節①に記載の一般大気環境下における硫化について、ISO11844 では屋内環境腐食性区分を表 2-1 のように定めています。一般的に、屋内実環境での銀の腐食は時間とともにリニアに進行すると考えられているため、銀の腐食を指標として用いています。

表 2-1. ISO11844 規定の屋内環境腐食性区分<sup>1)</sup>

腐食性区分			銀板の質量増加量 mg/m <sup>2</sup> ・年	腐食環境	具体例
IC1	Very low indoor	加熱空間 (空調有)	r < 25	低レベルの汚染物質かつ、特定の汚染物質のない、湿度コントロールされた (<40%RH) 結露の少ない加熱空間	コンピューター室、ミュージアム等の制御環境
		非加熱空間 (空調無)		低レベルの屋内汚染で、特定の汚染物質のない、除湿された非加熱空間	軍の設備保管庫
IC2	Low indoor	加熱空間 (空調有)	25 < r < 100	低レベルの汚染物質かつ、特定の汚染物質のない、低湿度 (<50%RH) で多少湿度変動はあるが結露のリスクのない加熱空間	ミュージアム、制御室
		非加熱空間 (空調無)		特定の汚染物質のない低レベルの屋内汚染で、温度と湿度変動だけはあるが結露のリスクのない非加熱空間	多少の気温変動のある倉庫
IC3	Medium indoor	加熱空間 (空調有)	100 < r < 450	特定の汚染物質による特定のリスクのある中程度の汚染で、温度と湿度変動のリスクのある加熱空間	電力会社内の配電盤室
		非加熱空間 (空調無)		特定の汚染物質は少ないが汚染レベルが高く、高湿度 (50~70%RH) かつ温度が定期的に変動するが結露リスクのない非加熱空間	非汚染地域の教会、田舎の屋外電話ボックス
IC4	High indoor	加熱空間 (空調有)	450 < r < 1000	特定の汚染物質による汚染レベルが上昇し、温度と湿度の変動のある加熱空間	産業プラントにおける電気的なサービス室
		非加熱空間 (空調無)		特定の汚染物質による影響の可能性があり中程度に汚染され、結露するリスクのある湿度 (>70%RH) の高い非加熱空間	汚染地域の教会、電話ボックス
IC5	Very high indoor	加熱空間 (空調有)	1000 < r < 2500	湿度の影響が限られた、H <sub>2</sub> Sのような特定の汚染物質を含む高レベル汚染状態の加熱空間	効率的な公害防止をしていない産業の電気的なサービス室、クロスコネクション室
		非加熱空間 (空調無)		高湿度で結露のリスクのある中、高程度に汚染された非加熱空間	汚染地域の地下倉庫

#### 2.1.2 フィールドテスト(弊社周辺環境における腐食性調査結果)

弊社周辺環境の屋内腐食性区分調査のため、様々な環境に銀板を配置し腐食による質量増加量を調べました。設置した銀板の年間質量増加量測定結果を表 2-2 に、銀板設置地域および設置場所例を写真 2-1 および写真 2-2 に示します。

弊社工場では、工程内/信頼性試験所は IC1 上限~IC2 下限に、各種作業場/工場搬入口付近は IC2 中間~IC3 下限に、駐輪場/百葉箱内は IC3 下限~IC4 中間に該当することを確認しました。また、代表的な環境として民家(リビング/キッチン)、車用品店(タイヤガレージ/店内)、服屋に設置した結果、IC2 下限~IC3 下限に該当することを確認しました。なお、弊社辰巳工場百葉箱内の銀板質量増加量が他の箇所と比較し多い理由として、通気性の良い環境でありほぼ屋外に近い環境のためと考えられます。

表 2-2. フィールドテスト結果

銀板設置箇所		場所	年間銀板質量増加量 mg/m <sup>2</sup> ・年	該当区分
弊社社内	辰巳工場	工程内1	19.5	IC1上限付近
		信頼性試験所	31.8	IC2下限付近
		工場搬入口付近	104.0	IC3下限付近
	鳴門工場	百葉箱内	660.0	IC4中間
		工程内2	28.3	IC2下限付近
弊社社外	民家	各種作業場	59.0	IC2中間
		駐輪場	150.9	IC3下限付近
		リビング	47.2	IC2下限付近
	店舗	キッチン	131.1	IC3下限付近
		車用品店タイヤガレージ	113.2	IC3下限付近
	車用品店店内	66.0	IC2中間	
	服屋	37.7	IC2下限付近	

該当区分	年間銀板質量増加量 mg/m <sup>2</sup> ・年
IC1上限付近	12.5~25.0
IC2下限付近	25.0~50.0
IC2中間	50.0~75.0
IC2上限付近	75.0~100
IC3下限付近	100~217
IC3中間	217~333
IC3上限付近	333~450
IC4下限付近	450~633
IC4中間	633~817

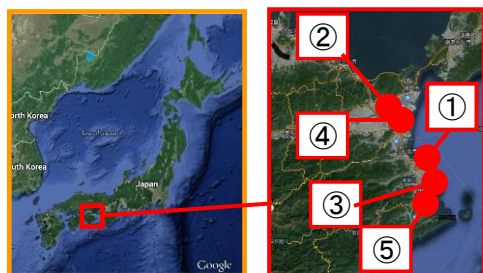


写真 2-1. 銀板設置地域 (Google Earth)



写真 2-2. 銀板設置場所例

## 2.2 加速試験条件の検討と試験結果

LED の硫化試験を行うにあたり、一般環境下では試験に非常に時間を要するため、加速試験を検討する必要があります。加速試験方法の一例として、弊社で検討中の方法とその試験結果を以降に記載します。

### 2.2.1 ガスの成分や濃度の違いによる硫化の違い

銀はガスの成分や濃度の違いにより硫化の仕方が異なります。

たとえば、LED は硫黄含有の腐食性ガスに曝されると特性変化が生じ、ワイヤー断線が発生する場合があります。しかし、腐食性ガスの含有する成分/濃度/環境の違い等によって硫化の仕方は異なり、特性変化とワイヤー断線の発生率は正比例の関係にない場合があります。一定の量まで光束が低下したからといって、必ずしもワイヤー断線に至るということではありません。

参考として、弊社における NS6W183A の硫化試験結果を図 2-1 に示します。試験結果から、試験条件や腐食性ガス発生源の違いによって、一定量の光束を下回ったとしても断線に至らない場合があると考えられます。

上述までの理由から、加速試験は目的とする環境下での硫化に類似した銀の腐食が発生する条件を選定する必要があります。

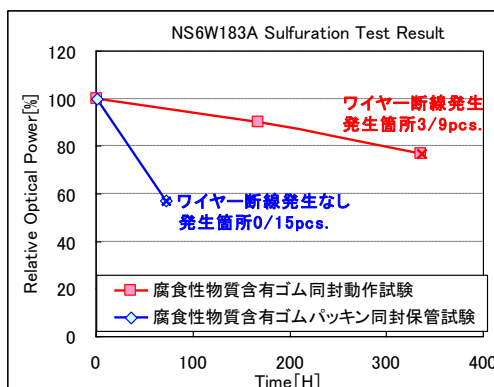


図 2-1. NS6W183A 硫化試験結果

- 腐食性物質含有ゴム同封動作試験 (点灯):  
Ta=65°C、If=100mA、硫黄含有輪ゴム 4g と LED を 360ml フラスコ内に同封
- 腐食性物質含有ゴムパッキン同封保管試験 (非点灯):  
Ta=100°C、ゴムパッキン 0.5g と LED を 360ml フラスコ内に同封

### 2.2.2 硫化試験基準条件の選定

弊社硫化試験条件は、国際的な混合ガス腐食試験規格 IEC60068-2-60 に規定の 4 条件(表 2-3 参照)より Method3 を基準に検討しました。Method3 は、以下の理由により加速条件に適していると考えます。<sup>3)</sup>

- ・硫化銀結晶が自然環境下にて成長すると考えられている緻密な結晶となる混合ガス試験である。
- ・4 条件の中で硫化水素濃度が高く、銀の腐食が早い。

表 2-3. IEC60068-2-60 硫化試験条件<sup>2)</sup>

Method	試験条件	
	ガス濃度	温湿度
1	SO <sub>2</sub> 0.5ppm + H <sub>2</sub> S 0.1ppm	25°C 75%RH
2	H <sub>2</sub> S 0.01ppm + NO <sub>2</sub> 0.2ppm + Cl <sub>2</sub> 0.01ppm	30°C 70%RH
3	H <sub>2</sub> S 0.1ppm + NO <sub>2</sub> 0.2ppm + Cl <sub>2</sub> 0.02ppm	30°C 75%RH
4	H <sub>2</sub> S 0.01ppm + NO <sub>2</sub> 0.2ppm + Cl <sub>2</sub> 0.01ppm + SO <sub>2</sub> 0.2ppm	25°C 75%RH

### 2.2.3 加速試験条件の検討

IEC60068-2-60 の Method3 を基にさらに腐食を加速させる方法として、ガス濃度を 20 倍にした条件を検討しました。H<sub>2</sub>S と NO<sub>2</sub> の混合ガス比は 1:2 を維持することで、腐食形態を変えることなく腐食速度を速めることが可能と考えています。なお、Method3 での腐食は、塩化銀がほぼ生成されず硫化銀が主に生成されることから、Cl<sub>2</sub> のガス成分は除外しました。<sup>3)</sup>

上述までの検討結果から、表 2-4 に記載の条件で LED の硫化試験を行いました。また、同条件にて銀板の腐食による質量増加量を調査しました。

表 2-4. LED の硫化試験条件

腐食試験暫定条件	試験時間
Ta=40°C、RH=75%、H <sub>2</sub> S:2ppm+NO <sub>2</sub> :4ppm	240h

※試験条件は検討中であり、暫定の条件となります。

### 2.2.4 加速条件による硫化試験結果

2.2.3 項で検討した加速硫化試験条件にて、NFSW757D および NS2W757A-V1 の 2 品種を試験しました。NFSW757D は NS2W757A-V1 と比較し、ガスバリア性を向上させた品種となります。

なお、本試験は非通電状態で実施しました。

その結果、図 2-2 に示すように、NS2W757A-V1 の光束低下が NFSW757D よりも大きいことを確認しました。

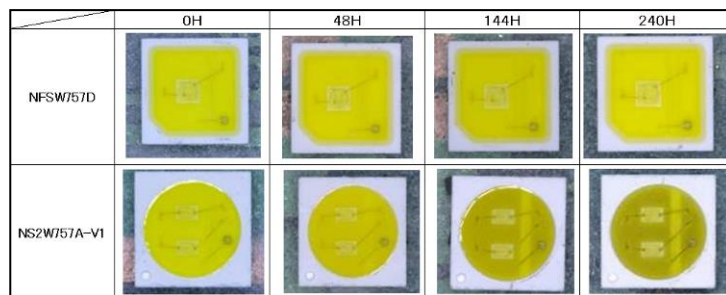
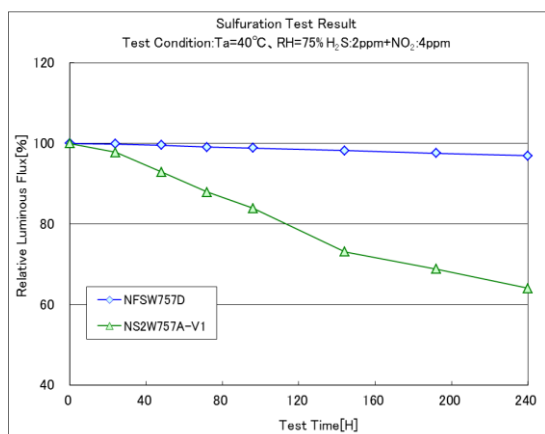


図 2-2. LED の硫化試験結果

また、LED の投入と同時に銀板を投入し、質量増加量を調査しました。銀板は 48 時間毎に新しい銀板と交換し、それらの質量増加量を累積値で表しました。

その結果、図 2-3 に示すように、銀板の質量は直線的に増加し、試験槽内の腐食環境は一定に保たれていることを確認しました。

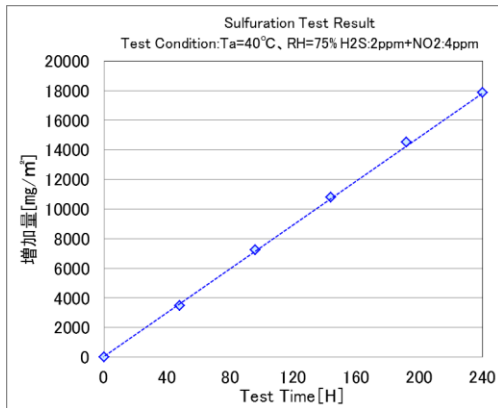


図 2-3. 腐食による銀板の質量増加量調査結果

2.2.5 硫化試験結果からの光束維持率 70%到達時間の予測

2.2.4 項の加速硫化試験結果と ISO11844 屋内環境腐食性区分上限の銀板質量増加量、2.1.2 項フィールドテストで得られた銀板質量増加量を照らし合わせ、各腐食性区分または各環境における光束維持率 70%到達時間を予測しました。結果を図 2-4 および表 2-5~2-8 に示します。

- ・NFSW757D: 各腐食性区分において、ほぼ硫化による光束低下はないと考えます。
- ・NS2W757A-V1: IC2 上限 (IC3 下限) 付近の環境までは、硫化による光束低下の影響は小さいと考えます。

なお、ここでの予測は腐食環境中での保管以外による劣化を加味していない推定値となります。参考データとしてお取り扱いください。

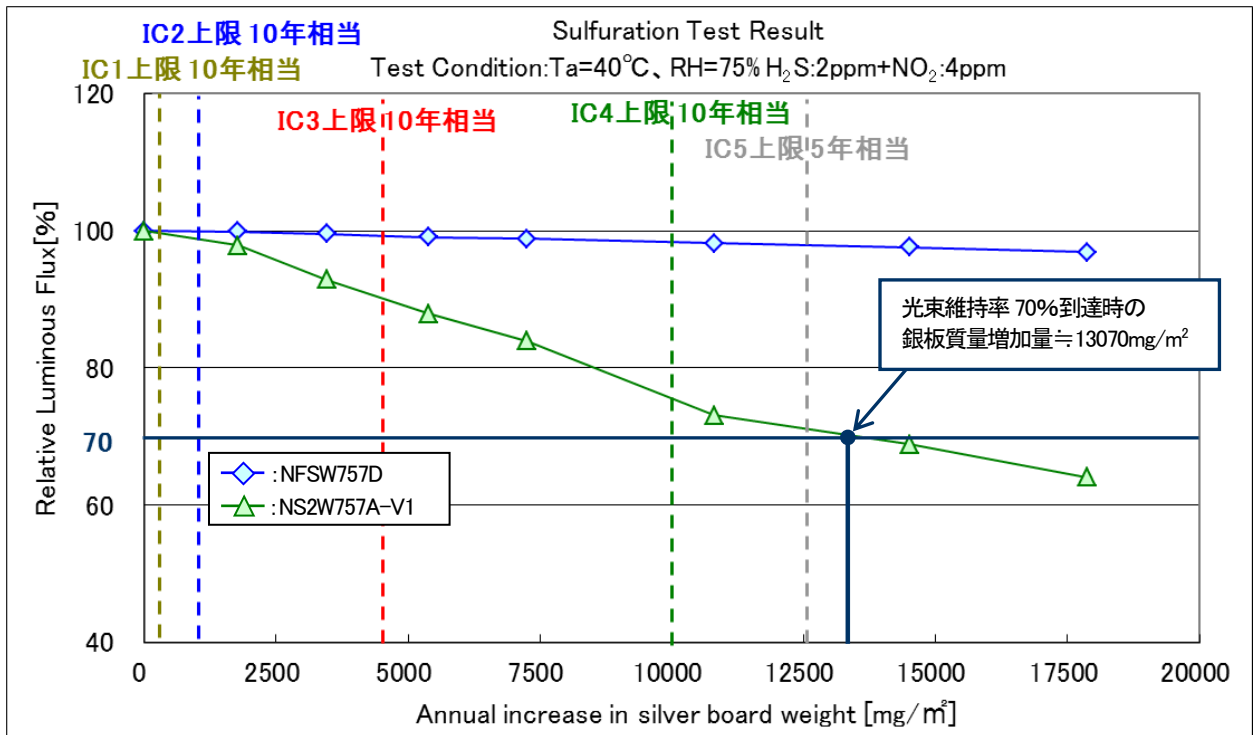


図 2-4. 銀板質量増加量と LED 光束維持率

表 2-5. 各腐食性区分における NFSW757D 光束維持率 70%到達時間予測(※)

腐食性区分	10年間銀板質量増加量 [mg/m <sup>2</sup> ・10年]	加速試験からの光束維持率 [%/10年]	光束維持率70%到達予測時間 [年]
IC1上限	250	100.0	> 100
IC2上限	1000	99.9	> 100
IC3上限	4500	99.3	> 100
IC4上限	10000	98.4	> 100
IC5上限	12500(5年相当)	97.9(5年相当)	> 100

※本予測は腐食環境中での保管以外による劣化を加味していません。参考データとしてお取り扱いください。

表 2-6. 各腐食性区分における NS2W757A-V1 光束維持率 70%到達時間予測(※)

腐食性区分	10年間銀板質量増加量 [mg/m <sup>2</sup> ・10年]	加速試験からの光束維持率 [%/10年]	光束維持率70%到達予測時間 [年]
IC1上限	250	99.7	> 100
IC2上限	1000	98.8	> 100
IC3上限	4500	90.2	29
IC4上限	10000	76.4	13
IC5上限	12500(5年相当)	71.1(5年相当)	5

※本予測は腐食環境中での保管以外による劣化を加味していません。参考データとしてお取り扱いください。

表 2-7. 各フィールドテスト箇所における NFSW757D 光束維持率 70%到達時間予測(※)

銀板設置箇所		年間銀板質量増加量 mg/m <sup>2</sup> ・年	該当区分	加速試験からの光束維持率 [%/10年]	光束維持率70%到達予測時間 [年]	
弊社社内	辰巳工場	工程内1	19.5	IC1上限付近	100	> 100
		信頼性試験所	31.8	IC2下限付近	100	> 100
		工場搬入口付近	104.0	IC3下限付近	99.9	> 100
	鳴門工場	百葉箱内	660.0	IC4中間	98.9	> 100
		工程内2	28.3	IC2下限付近	100	> 100
		各種作業場	59.0	IC2中間	99.9	> 100
弊社社外	民家	駐輪場	150.9	IC3下限付近	99.8	> 100
		リビング	47.2	IC2下限付近	99.9	> 100
		キッチン	131.1	IC3下限付近	99.8	> 100
	店舗	車用品店タイヤガレージ	113.2	IC3下限付近	99.9	> 100
		車用品店店内	66.0	IC2中間	99.8	> 100
		服屋	37.7	IC2下限付近	100	> 100

※本予測は腐食環境中での保管以外による劣化を加味していません。参考データとしてお取り扱いください。

表 2-8. 各フィールドテスト箇所における NS2W757A-V1 光束維持率 70%到達時間予測(※)

銀板設置箇所		年間銀板質量増加量 mg/m <sup>2</sup> ・年	該当区分	加速試験からの光束維持率 [%/10年]	光束維持率70%到達予測時間 [年]	
弊社社内	辰巳工場	工程内1	19.5	IC1上限付近	99.7	> 100
		信頼性試験所	31.8	IC2下限付近	99.6	> 100
		工場搬入口付近	104.0	IC3下限付近	98.8	> 100
	鳴門工場	百葉箱内	660.0	IC4中間	84.8	20
		工程内2	28.3	IC2下限付近	99.6	> 100
		各種作業場	59.0	IC2中間	99.3	> 100
弊社社外	民家	駐輪場	150.9	IC3下限付近	98.0	> 100
		リビング	47.2	IC2下限付近	99.4	> 100
		キッチン	131.1	IC3下限付近	98.4	> 100
	店舗	車用品店タイヤガレージ	113.2	IC3下限付近	98.6	> 100
		車用品店店内	66.0	IC2中間	99.2	> 100
		服屋	37.7	IC2下限付近	99.6	> 100

※本予測は腐食環境中での保管以外による劣化を加味していません。参考データとしてお取り扱いください。



各フィールドテスト箇所における LED の耐硫化性について、NFSW757D はいずれの環境でも光束低下は小さく、NS2W757A-V1 は百葉箱内(屋外に近い環境)10年相当でも光束維持率は約85%と予測されます。

上記理由から Nichia 757 Series は、今回フィールドテストを実施したような一般周囲環境においては、硫化の懸念が小さい LED であると考えます。

しかしながら、銀板の質量増加に伴い光束が低下しているように、硫黄成分を含むガス濃度が高くなる環境(LED実装製品に硫黄含有物質が組み込まれている、硫黄含有物質が周囲に多く存在する等)では、LED の硫化による光束低下や色調シフトの懸念が高まると考えられます。

### 2.2.6 高温環境下における混合ガス硫化試験結果

NS2W757A-V1 を使用し、さらに温度条件を変更した混合ガス硫化試験を実施しました。試験条件を表 2-9 に、試験結果を図 2-5~2-6 および表 2-10 に示します。

Ta=40°CとTa=60°C環境では暴露された銀板の腐食速度は変わらないものの、60°C環境の方がLEDの硫化が早くなることを確認しました。これは、高温時に LED 封止樹脂のガスバリア性が低下するためと考えられます。また、LED の光束低下が 40°C環境の試験に対して早い時間で飽和に近い傾向を示したことから、60°C環境は加速条件としては60°Cは厳しすぎると考えます。

表 2-9. NS2W757A-V1 硫化試験条件

	腐食試験暫定条件	試験時間
暫定条件	Ta=40°C、RH=75%、H <sub>2</sub> S:2ppm+NO <sub>2</sub> :4ppm	240h
高温条件	Ta=60°C、RH=75%、H <sub>2</sub> S:2ppm+NO <sub>2</sub> :4ppm	

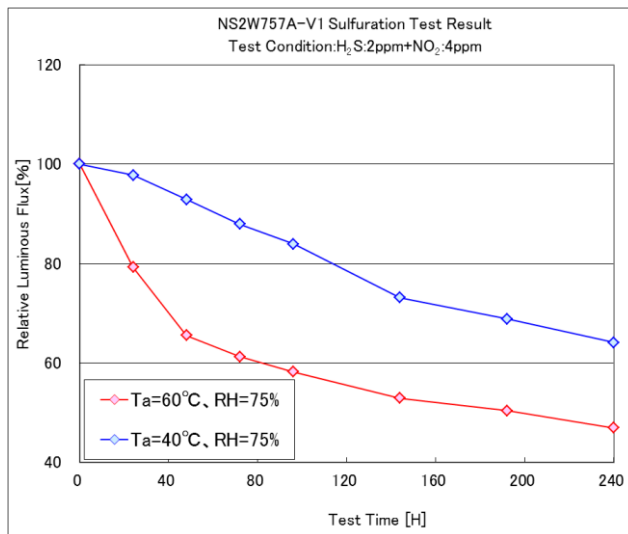


図 2-5. NS2W757A-V1 光束維持率

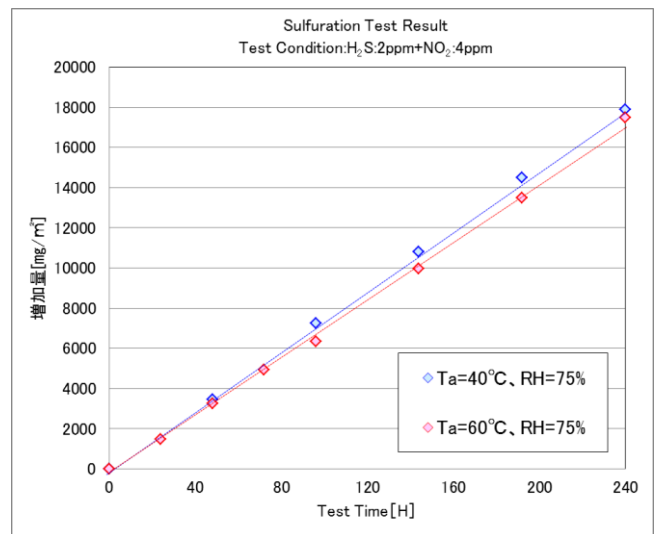
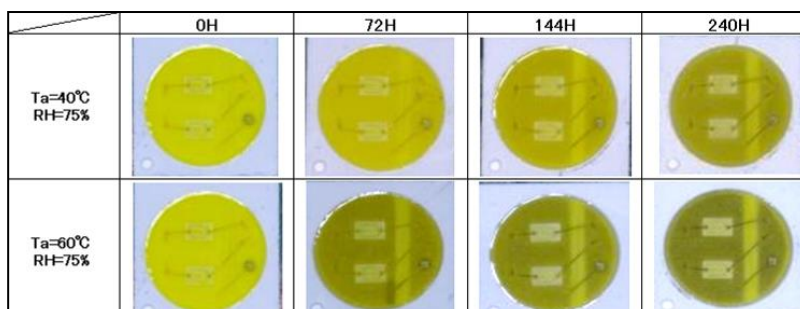


図 2-6. 銀板質量増加量

表 2-10. NS2W757A-V1 外観



### 2.2.7 調査結果からの加速試験考察

これまでの調査結果から、銀板の腐食による質量増加量は時間に対して直線的であることに對し、LED の光束低下は直線的ではないことを確認しています。その要因として、LED の封止樹脂のガスバリア性が考えられます。

また、加速条件については、一般屋内環境から大きな乖離のない条件を目指しています。現在までの調査結果から、一般環境での硫化を再現しているものと考えますが、確度を増すために条件やデータ等のさらなる検証が必要と考えています。弊社では、加速硫化試験結果が実際の環境と合致するよう、今後とも LED 硫化試験の検討を続けて参ります。

## 3. ご利用時の腐食性ガスへの注意点

### 3.1 保管方法

LED には、パッケージ本体の内側および/または外側に銀メッキされた金属部分があります。腐食性ガス等を含む雰囲気曝されると、メッキ表面が変質し、はんだ付け性の低下や光学特性に影響を及ぼすことがありますので、保管時は密閉容器等で保管してください。

腐食性ガスを遮断することにより、リードフレームの硫化を防止できますので、弊社アルミ防湿袋開封後は以下の方法を推奨します。

- ・窒素置換されたデシケータ等での保管
  - ・気密性の高い素材(アルミ袋等)による密封
- ※ただし、腐食性ガスを発生するおそれのあるものとは保管しないでください。

### 3.2 製品設計時の注意点

製品を設計するときは、以下の点に注意して設計をお願いします。

- ・実機に使用する部材(パッキン、接着剤など)については、メッキ表面への影響を考慮して硫黄成分を含有しているものの使用を避けてください。パッキンを使用する場合は、シリコンゴム材質のものを推奨します。その際、低分子量のシロキサンによる機器の接点不良に注意してください。
- ・腐食性ガスは、ダンボールやゴムの他、大気中においても微量に含まれる場合があります。また、樹脂部材にもメッキ表面に影響するハロゲン系物質等が含まれている場合がありますので、注意してください。
- ・メッキ表面への影響は、実装後および実機組み込み後においても、LED 周辺部材からの発生ガスや外部からの侵入ガス成分によって同様の影響を受けますので、製品設計の際には考慮してください。

## 4. まとめ

LED の腐食は、ガス濃度/ガス種類/温度/湿度等さまざまな要因が複雑に絡み合い、発生および進行すると考えられています。硫化試験条件や LED 実装製品の検討に際し、使用する環境/周囲部材等を考慮する必要があると考えます。

本書で紹介しました評価事例は、あくまで一例になりますので、参考資料としてお取り扱いください。

#### 参考文献

- 1) ISO11844
- 2) IEC60068-2-60
- 3) 電子機器部品の腐食・防食 Q&A(腐食防食協会編)

## <免責事項>

本書は、弊社が管理し提供している参考技術文書です。  
本書を利用される場合は、以下の注意点を御読みいただき、ご了承いただいたうえでご利用ください。

- ・本書は弊社が参考のために作成したものであり、弊社は、本書により何らの保証をも提供するものではありません。
- ・本書に記載されている情報は、製品の代表的動作および応用例を示したものであり、その使用に関して、弊社および第三者の知的財産権その他の権利の保証または実施権の許諾を行うものではありません。
- ・本書に記載されている情報については正確を期すべく注意を払っておりますが、弊社は当該情報の完全性、正確性および有用性を一切保証するものではありません。また、当該情報を利用、使用、ダウンロードする等の行為に関連して生じたいかなる損害についても、弊社は一切の責任を負いません。
- ・弊社は、本書の内容を事前あるいは事後の通知なく変更する場合がありますのでご了承ください。
- ・本書に記載されている情報等に関する著作権およびその他の権利は、弊社または弊社に利用を許諾した権利者に帰属します。弊社から事前の書面による承諾を得ることなく、本書の一部または全部をそのままあるいは改変して転載、複製等することはできません。

日亜化学工業株式会社

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

774-8601 徳島県阿南市上中町岡491番地

Phone: 0884-22-2311 Fax: 0884-21-0148