

LED 芯片键合材料研究述评

张保坦¹ 孙 蓉¹ 汪正平²

¹(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

²(香港中文大学 香港 999077)

摘 要 发光二极管 (LED) 是一类可直接将电能转化为可见光和热等辐射能的发光器件。随着亮度和功率的不断提高, 芯片键合材料成为解决大功率 LED 散热问题的关键技术之一。针对 LED 对芯片键合材料的性能要求, 文章综述了 LED 芯片键合材料的种类、特点及发展现状, 并重点介绍了环氧和有机硅材料的应用技术进展。

关键词 LED; 键合材料; 环氧; 有机硅; 共晶材料

中图分类号 TN 312.8 **文献标志码** A

LED Die Bonding Materials

ZHANG Baotan¹ SUN Rong¹ WONG Chingping²

¹(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

²(The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract LED is the abbreviation of light emitting diode, which is a kind of semiconductor materials that can transform electrical energy into visible light. With the improvement of LED brightness and efficiency, the die bonding materials have become one of the key technologies which are used to deal with heat management for LED. In this paper, the types, characteristics and development of LED die bonding materials developed for the performance requirements of LED packaging, especially the epoxy and silicone materials, were summarized.

Keywords LED; die bonding material; epoxy; silicone; eutectic material

1 引 言

发光二极管(LED)是一种将电能直接转化为光能的半导体器件。LED 因其工作电压低、光电转化率高、响应速度快、使用寿命长、安全可靠等特点, 已被广泛应用于指示灯、信号灯、显示屏、景观照明等领域, 并被誉为 21 世纪最具

发展潜力的绿色照明光源^[1,2]。目前就 LED 的光效水平而言, 仅有约 25% 的电能转换成光, 其余 75% 的都转换成热能^[3]。对于小功率 LED, 其发热量非常小, 基本上不用采取散热措施就能得到很好的应用。但对于应用于商业建筑、道路、隧道、工矿等照明领域的大功率 LED 器件而言, 如果不能及时将 75% 的输入功率转变

收稿日期: 2014-08-05

基金项目: 广东省引进创新科研团队计划(2011D052); 深圳市孔雀计划团队(KYPT20121228160843692); 深圳市电子封装材料工程实验室(深发改【2012】372号)

作者简介: 张保坦, 博士后, 研究方向为功能性有机硅材料合成及应用性能研究; 孙蓉(通讯作者), 研究员, 研究方向为高密度倒装芯片封装关键材料, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn; 汪正平, 美国工程院院士/中国工程院外籍院士, 研究方向为聚合物纳米复合材料与高密度电子封装材料。

成的热能散出去，热累计之后会导致芯片温度快速升高，从而加剧器件的老化、衰减并发生色偏移等^[3,4]。同时，还会在 LED 封装体内产生热应力，引发一系列的可靠性问题。随着 LED 向高光强、高功率发展，封装结构越来越复杂、体积越来越小、功率密度愈来愈大，散热问题变得更加突出，这些都成为 LED 封装必须解决的关键问题^[5]。

芯片键合材料作为芯片和支架之间的粘接材料，属于热能传递的第一个环节，其机械强度、粘接强度、耐热及导热性能的好坏决定着 LED 器件的失效率、衰减率及可靠性，在整个 LED 热拓扑结构中占有重要地位^[7,8]。因此，开发具有高可靠性的芯片键合材料对于促进 LED 产业快速发展、推广和普及 LED 商用照明具有重要意义。LED 封装结构及散热示意图如图 1 所示^[6]。本文主要针对当前 LED 封装中使用的芯片键合材料进行分类介绍，重点阐述商用材料的结构与性能之间的关系及特点。

2 国内外现状和发展趋势

芯片键合材料是 LED 封装工序中关键的封装材料，具有固定粘接芯片、导电或传热的作用，对 LED 器件的散热性、光反射性、VF 特性等具有重要的影响。目前 LED 芯片键合形式可分为两种：一是非金属基聚合物粘结材料，二是共晶结合使用金属基低熔点合金材料。

2.1 聚合物基粘结材料

聚合物基粘结材料又称固晶胶，通常是以液态的树脂为基材，通过加热固化形成三维交联的网状结构聚合物，并以化学键键合的方式实现与芯片和支架的粘结。由于该体系固化温度低，对芯片特性无损伤，且操作简便，适合大批量生产和自动化作业，生产效率高，受到 LED 封装行业的青睐，成为当前的主流芯片键合材料。目前 LED 所用的芯片键合材料包括 DX-10C、DX-20C、T3700-20、CT200HK-S1、84-1LMISR4、BQ-6886Q、EPO-TEK H20E、CT-285 等，技术

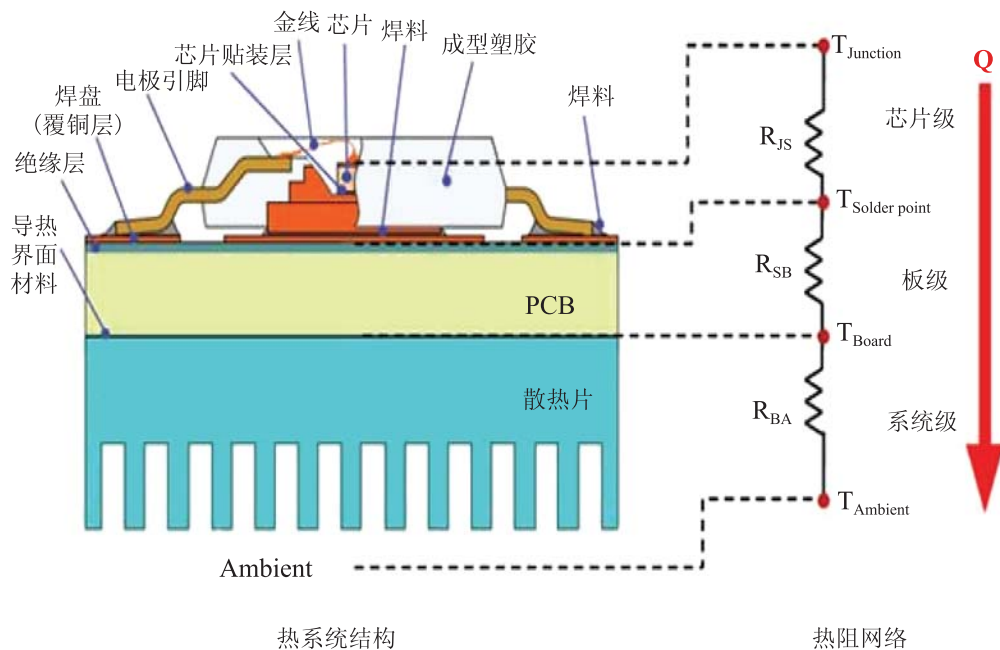


图 1 LED 器件封装结构及散热示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the LED packaging structure and heat dissipation

表 1 几种商业化芯片键合材料技术参数

Table 1. The technical parameters of several commercial die bonding materials

参数	型号						
	DX-10C	DX-20C	CT200HK-S1	BQ-6886Q	84-1LMISR4	H20E	CT-285
外观	无色透明	透明浅蓝	银色膏状	银色膏状	银色膏状	银色膏状	银色膏状
含银量及挥发分/%	—	—	74.2, 9.4	—	—, 5.3	—, 0	95, 0
粘度/(Pa·s)	3000	12	115	6.8	8	2.3	100
触变指数	1	2.2	2.8	—	5.6	4.6	6
体积电阻率/($\Omega\cdot\text{m}$)	1.20E+15	1.20E+15	7.00E-05	5.30E-06	1.30E-07	4.00E-06	8.00E-06
剪切强度	80/54 gf (25/160°C, 1.25 mm)	125/49 gf (25/160°C, 1.25 mm)	190/100 gf (25/350°C, 0.3 mm×0.3 mm)	3400 psi	21/1.7 kgf (25/250°C, 2 mm×2 mm)	1475 psi	3.5/2.8 kgf (25/300°C, 2 mm×2 mm)
导热系数/ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.8	0.9	2	6.7	2.5	29	25
玻璃转变 温度/°C	116	130	115	140	120	80	160
热膨胀系 数/($\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$)	68/163	61/167	65/190	54/178	40/150	31/158	40/125
吸水率/ wt%	0.8	0.6	—	—	0.6	—	0.2
特点	适于小功率 直插式白光 和蓝光 LED 双极 芯片的绝缘 粘接	芯片粘接强度 高; 亮度高, Iv 可提升 5%~15%; 耐热 和耐 UV 性 能好衰减少; 色差小, 适于 大功率直插式 白光、蓝光 LED 双极芯 片的绝缘粘接	适于小功率 LED 芯片的 粘接	导热系数大、 工作时间长、 剪切强度大、 弹性模量低, 适于中功率 LED 芯片的 粘接	粘度低, 胶流 变性能好, 适 用于高速 die attach 封装, 无拉丝和拖 尾, 适于小功 率 LED 芯片 的粘接	双组分, 操作 时间长, 固化 周期短、信赖 性好; 可耐受 400°C 金线融 合温度; 可丝 网印刷, 机械 注胶或模冲移 印, 适于大功 率 LED 芯片 的粘接	高导电性、高 热传导性; 高 温接着强度 高, 适于大功 率 LED 芯片 的粘接

参数如表 1 所示(数据来源于供货商提供的商品技术数据资料)。

从表 1 中可以看出, 根据封装芯片结构和需

求的不同, 芯片键合材料可分为导电胶和绝缘胶。对材料的组分进行剖析, 则发现绝大部分都是以环氧树脂为基材, 这是因为环氧具有优良的

粘结性能、机械强度以及尺寸稳定性,而被广泛用于 LED 和半导体封装粘合剂。环氧聚合物是天然的绝缘体,具有非常低的电导率和热导率,在不添加任何导电导热填料的情况下能够满足 LED 芯片键合基本性能需求,并得到较高的初始亮度。但是,由于其导热系数低(介于 $0.2\sim 1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间),芯片产生的热量无法及时散发,热量累积会导致 LED 器件的光通量大幅下降(如图 2^[9]所示),进而限制其进一步的应用。

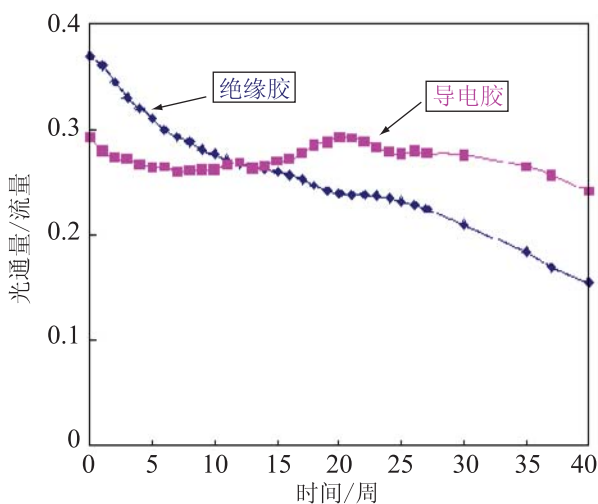


图 2 绝缘胶与导电银胶的老化曲线

Fig. 2. The conventional aging test of LED insulating glue and silver glue

为了改善其导热性能,人们选用高导热银作为填充材料,并使其在环氧基体中形成网络,从而实现该键合材料的导电和导热。基于这一点,先后开发出约 $2\sim 6.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的固晶粘合剂,如 CT200HK-S1、84-1LMISR4、SUMITOMO T-3007-20 和 BQ-6886Q 等,大大改善了芯片的散热能力,LED 器件老化光衰变小,使用寿命得到进一步提高。随着 LED 功率的增加及发光强度的提高,这种热导率已不能满足当前大功率装置的需求,因此 $15\sim 25\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 高导热银粉导电胶便应运而生,如 EPO-TEK H20E、CT-285 和 TK-123 等。Li 等^[10,11]通过有机二元酸和有机

醛除去填料表面的润滑分散剂,有效地提升胶体的导电及导热率。Chen 等^[12]则通过纳米银粉和银线复合的方式,利用纳米银线有效填补银粉之间的空隙,并形成新的导电路径,从而有效地提高导电胶的导电及导热性能。但是,从其在 LED 中的应用过程中,发现含银键合材料存在一些缺陷:首先是因为金属银粉对光的吸收比较大,在相同条件下,与不含银的键合材料相比,其初始光通量要低 $5\%\sim 10\%$ 左右;其次是在固定 LED 芯片时,含银的体系对点胶量的控制要求非常严格,过多易造成漏电和短路,过少则会出现虚接造成开路而粘结失效;最后,由于银与环氧树脂的比重差别比较大,久置后会发生偏析、沉淀和团聚现象,需冷冻储存,给使用过程带来诸多不便和隐患。因此,开发高导热绝缘胶以替代芯片键合用导电银胶成为行业的发展趋势。

环氧树脂作为基材在高亮度和超高亮度的大功率方面应用时,其局限性也逐渐显现。比如耐热性和抗紫外线性差,在高温和短波光照下易黄变,这将导致器件出光效率急速下降,光衰严重;环氧树脂均存在玻璃化转变温度 T_g ,当温度在该点附件变化时,环氧树脂会发生明显的膨胀或收缩变形,内应力比较大,这样将使芯片及比较脆弱的引线 and 电极受到过度的应力而发生疲劳损坏或脱落。

为了进一步提高产品的可靠性,日本信越、三友和美国道康宁等几家外资公司分别在 2010 年前后提出选用兼具有机与无机物特性的有机硅作为芯片键合材料,并先后推出 LED 用有机硅系列固晶产品,如 KER-3000-M2、KER-3200-T5、OE-8001 和 DT-301 等,受到了业界的广泛关注。其中以 KER-3200-T5 性能最为突出,其参数如表 2 所示(数据来源于供货商提供商品的技术数据资料)。

其中以信越的产品性能最为突出, KER-3000-M2 粘结可靠性稳定,可长时间耐热、耐

表 2 商业化 LED 芯片键合用有机硅产品技术参数

Table 2. The technical parameters of several commercial organic-silicone adhesive for die attach

物性	外观	23℃ 时的粘度/ (Pa·s)	25℃ 时的触变指数	Shore D 硬度	芯片剪切强度(gf) 10×23 mil	Al/Al 剪切强度/ Mpa	400 nm 处透光率/%	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	线型膨胀系数/ (m·K ⁻¹)
OE-8001	无色透明液体	8.4	2.7	61	—	6.2	>83	0.2	—
KER-3000-M2	乳白色液体	40	—	55	>60	3.9	70	0.2	220
KER-3200-T5	乳白色液体	40	1.54	77	>60	3.8	—	0.6	150
DT-301	乳白色液体	20	5.5	50	45	3.6	87	0.2	—

光, 且不易变色, 主要用于高亮度 LED 产品的固晶。同时, 为了增加材料的导热功能, 还开发出热阻低、散热性能优良的 KER-3200-T5/T7 等适用于大功率 LED 产品, 并且市场占有率非常高。有机硅的主链由 Si-O-Si 键连而成, 侧基为功能性的有机基团, 整个分子链呈螺旋状。这种特殊的杂链分子结构赋予其许多优异性能, 比如良好的透明性、耐高低温性、耐候性、绝缘性及强疏水性等。在 200~250℃ 下长期使用而不分解, 不变色; 在紫外光的强烈照射下, 亦不会耐泛黄, 这是传统环氧固晶材料所达不到的, 使之成为功率型 LED 固晶材料的理想选择。

然而, 有机硅这种结构也给它带来自身的缺陷, 即分子间作用力小、基体材料强度小、粘附性差的问题。对此, 国外已有不少的专利文献做了针对性的研究。JP2012140556^[13]是采用亚苯基撑结构的有机硅化合物作为原料, 制备具有高流动性的有机硅树脂, 发现该结构的树脂固化后具有很高的强度, 同时在体系中引入适量的白色颜料(如二氧化钛)之后, 可以显著提高光的反射率, 进而提高 LED 器件亮度。EP0757080^[14]采用加成和缩合反应相结合的方式制备导电性有机硅

组合物, 发现其既不会损害金属丝接合性, 又可将芯片牢牢地固定在底物上, 并证明可获得高可靠性的半导体器件。EP0802234^[15]是在有机硅树脂的基础上引入丙烯酸酯基, 通过光引发自由基聚合和硅氢加成两种方式进行固化, 实现高粘结性固晶胶的制备, US20130062655^[16]也采用类似的方法制备高导热性固晶材料。US201301312^[17]则是将羧酸类衍生物引入到有机硅结构中, 制备一种高效的增粘助剂, 来进一步改善材料的抗剥离强度。

国内对于有机硅芯片键合材料的报道很少, 仅检索到几篇专利, 如 CN101775264A、CN101787255A、CN102191012A 和 CN103571428A 等。CN200910251588.7^[18]是在道康宁的 OE-6630 与信越的 SCR-1012 的基础上通过添加一些导热填料和助剂进行复配改性; CN200910233704.2^[19]和 CN201310546699.7^[20]则是分别在苯基硅树脂中加入各种导热和导电填料, 提高有机硅固晶材料的硬度和导热性能。这三篇专利均选用苯基树脂获得高硬度基体, 然而由于结构中含有大量的苯基, 存在与环氧相同的耐紫外和抗老化黄变性能差的问题, 因此

其在大功率 LED 的应用亦会导致同样的问题。CN201110069207.0^[21]采用加成型甲基硅橡胶的基胶,通过加入大量导电填料制备一种单组分无溶剂的固晶胶,其特点是无溶剂挥发,胶层不会产生气孔,操作时间长。CN201110172354.0^[22]设计合成酸酐/环氧基封端的有机硅化合物,然后通过配合促进剂、导电填料及偶联剂制备出耐紫外和耐高温的固晶材料。CN201110327797.2^[23]则是在分子结构中引入双马来酰亚胺结构,通过加成固化来提高材料的粘结强度和机械强度。然而,其光学性能和高温稳定性方面存在严重缺陷,无法满足高亮度高可靠性 LED 的应用需求。目前,国内市场上还尚未发现类似 KER-3200-T5、OE-8001 的国产化有机硅产品。随着大功率 LED 发光效率逐步提高,其在照明领域的应用逐渐亦成为现实,因此,克服传统环氧固晶胶所存在的问题,开发高导热性能的有机硅芯片键合材料并国产化非常必要和迫切。

鉴于此,本课题组也于 2013 年开始关注有机硅芯片键合材料的开发,并以耐热及抗黄变性能好的甲基硅材料作为研究对象,通过分子结构设计,将倍半硅氧烷与硅树脂结合。目前已可获得硬度达到 65D 的芯片键合所需的高强度高韧性的有机硅材料。但是,在高温推力即粘结可靠性方面与国外的产品相比仍有所欠缺,尚需进一步的突破。

2.2 金属基合金材料

金属基低熔点合金材料是两种或多种不同的金属按一定比例熔合而成的合金材料,属于易熔合金。共晶焊接即是利用合金材料的低熔点通过再流焊、热板加热、活性自反应钎焊、感应局部加热等方式使其熔融浸润,从而实现芯片与基板的无缝粘结。由于衬底与基板间形成了良好的合金层是金属连接,具有机械强度高、热传递效率高、熔接稳定性好、可靠性高

等优点,已在微电子和光电子器件封装中广泛应用。Park 等^[24]即通过 Au/Sn 共晶的方法将 LED 芯片直接键合到 Si 基板上,发现键合之后界面形成了连续的金属间化合物层,但在界面及焊点中形成了许多孔洞,孔洞缺陷的存在阻碍了热传递,增大了热阻。为克服该缺陷,殷录桥等^[5]提出将 W、Ti、Cr 以及 Au-Sn 等相关金属层镀在 Al 基板上,在 430℃ 下通过回流焊使基板上的金属成为均匀的 Au80Sn20 合金组织,然后再在 320℃ 条件下通过共晶焊将芯片键合到 Al 基板的 Au-Sn 合金层上,破坏试验结果表明,该方法可在满足散热的基础上满足键合强度的要求。Kim 等^[24]则比较了导热导电银胶、Sn-Ag-Cu 钎料和 Au-Sn 共晶钎料作为固晶用热界面材料的散热性能,发现对于 SiC 衬底片与 Si 基板的键合,Au-Sn 共晶钎料的封装热阻明显低于银胶和 Sn-Ag-Cu 钎。但是该法存在诸多问题,比如设备成本极高,工艺复杂难度大,成品率低,对晶片/支架镀层厚度及平整性要求高,产品空洞率高等。因此,在大功率 LED 固晶方面的应用尚处在研究开发阶段,目前仅有科锐可以实现该技术。

3 展 望

随着 LED 功率和集成度的日益提高,LED 热流密度越来越大,散热问题日益严峻。如何将 LED 芯片产生的热量有效地导出封装系统,成为大功率 LED 发展的一个瓶颈问题。而作为芯片和基板之间的粘结以及器件的热界面材料,在 LED 热管理中已起着不可替代的重要作用。因此,开发高性价比的导热绝缘芯片键合材料、新型芯片倒装焊接工艺及共晶焊材料将成为今后高可靠性大功率 LED 及多芯片功能集成模组光源技术研究发展的重点和热点。

参 考 文 献

- [1] 陈辉. LED 封装技术的发展趋势 [J]. 中国照明, 2008(8): 95-96.
- [2] 李胜泰. LED 应用技术研究及市场前景分析 [J]. 半导体技术(第十二届全国 LED 产业研讨与学术会议论文集), 2010, 35(增刊): 14-16.
- [3] 夏鼎湖, 蔡琼英, 金荣福. LED 与高分子导热界面材料 [C] // 中国 LED 照明论坛论文集, 2012: 207-212.
- [4] 刘一兵, 黄新民, 刘国华. 基于功率型 LED 散热技术的研究 [J]. 照明工程学报, 2008, 19(1): 69-73.
- [5] 殷录桥. 大功率 LED 先进封装技术及可靠性研究 [D]. 上海: 上海大学, 2011.
- [6] 新世纪 LED 网. LED 散热 [OL]. http://www.ledth.com/jishuziliao/n510226423_4.html.
- [7] 王焱浩, 余彬海, 李舜勉. 功率 LED 芯片键合材料对器件热特性影响的分析与仿真 [J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2005, 23(4): 14-17.
- [8] 李学夔, 谭海曙, 黄杨程. 粘接材料对功率 LED 热特性影响测试研究 [J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2010, 28(5): 12-15.
- [9] 吴海彬, 王昌铃. 不同固晶材料对超高亮度 LED 性能的影响 [J]. 照明工程学报, 2007, 18(4): 6-9.
- [10] Li Y, Moon KS, Wong CP. Electrical property improvement of electrically conductive adhesives through in-situ replacement by short-chain difunctional acids [J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2006, 29(1): 173-178.
- [11] Li Y, Moon KS, Wong CP. Enhancement of electrical properties of electrically conductive adhesives (ECAs) by using novel aldehydes [J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2006, 29(4): 758-763.
- [12] Chen DP, Qiao XL, Qiu XL, et al. Effect of silver nanostructures on the resistivity of electrically conductive adhesives composed of silver flakes [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(5): 486-490.
- [13] Harada Y, Iwata M, Tezuka H. White thermostting silicone composition, and reflector for white light-emitting diode comprising cured product of the composition: Japan, JP2012140556 [P]. 2012-07-26.
- [14] Mine K, Mitani O, Nakayoshi K, et al. Curable organosiloxane compositions and semiconductor devices: European Patent Office, EP0757080 [P]. 1997-02-05.
- [15] Mine K, Mitani O, Nakayoshi K, et al. Silicone die attach adhesive and method for fabrication of semiconductor devices: European Patent Office, EP0802234 [P]. 1997-10-22.
- [16] Ng KC, Chan BT, Tan KL. High thermal conductivity and low degradation die attach with dual adhesive: United States, US20130062655 [P]. 2013-03-14.
- [17] Keizo I, Shigeaki K. Curable resin composition and cured article: United States, US0131265A1 [P]. 2013-5-23.
- [18] 孟杰, 陈和生, 包书林. LED 固晶胶: 中国, CN101775264A [P]. 2010-07-14.
- [19] 胡建红. 一种 LED 绝缘固晶胶的制备方法: 中国, CN101787255A [P]. 2010-07-28.
- [20] 陈远, 周向志, 顾浩, 等. LED 用高性能银填充苯基有机硅导电胶: 中国, CN103571428A [P]. 2014-02-12.
- [21] 关宁. LED 用无溶剂单组分有机硅导电胶及其制备方法: 中国, CN102191012A [P]. 2011-09-21.
- [22] 黄健翔. LED 用环氧功能化有机硅导电胶粘剂: 中国, CN102286259A [P]. 2011-12-21.
- [23] 黄健翔. LED 用有机硅双马来酰亚胺导电胶粘剂: 中国, CN103074030A [P]. 2013-05-01.
- [24] Park JW, Yoon YB, Shin SH, et al. Joint structure in high brightness light emitting diode (HB-LED) packages [J]. Materials Science and Engineering, 2006, 441(1): 357-361.
- [25] Kim JS, Choi WS, Kim D, et al. Fluxless silicon-to-alumina bonding using electroplated Au-Sn-Au structure at eutectic composition [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 458(1): 101-107.