

LEBENSDAUER VON LED-BAUGRUPPEN

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

des Karlsruher Instituts für Technologie

genehmigte

Dissertation

von

M.Sc. Fabian Stöger

geb. in

Straubing

Tag der mündlichen Prüfung

17.12.2021

Hauptreferent

Prof. Dr. Cornelius Neumann

Korreferent

Prof. Dr. Wilhelm Stork

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	3
1.3	Abgrenzung	4
1.4	Aufbau der Arbeit	7
2	Grundlagen	9
2.1	Aufbau eines LED-Bauteils	9
2.2	Alterungskomponenten	13
2.3	Silikone als Materialklasse	18
2.4	Thermo-mechanische Grundlagen	23
3	Experimentelle und simulative Methoden	31
3.1	Probenpräparation	31
3.1.1	Silikonplättchen	32
3.1.2	Zugproben aus Silikon	34
3.1.3	Konversionselement	35
3.1.4	LED-Bauteile	39
3.2	Alterungsmethoden	41
3.2.1	Thermische Auslagerung	41
3.2.2	Alterung im Highflux-Tester	45
3.2.3	Steady state lifetime test (SSLT)	48
3.3	Materialcharakterisierungsmethoden	50
3.3.1	Masseverlust und Volumenschumpf	50

3.3.2	Mikroindentation	52
3.3.3	Zugprüfung	57
3.3.4	UV-VIS-Spektroskopie	59
3.3.5	FTIR-Spektroskopie	61
3.3.6	Integrationskugel	64
3.3.7	Goniometer	67
3.4	Simulationsmethoden	69
3.4.1	Vereinfachter Ray-Tracer	69
3.4.2	Finite-Elemente-Methode	70
4	Alterungsergebnisse	71
4.1	Ergebnisse der Silikonalterung	71
4.1.1	Thermo-mechanische Veränderungen	71
4.1.2	Optische Veränderungen	98
4.1.3	FTIR-Analyse	103
4.2	Ergebnisse der Alterung des Konversionselements . . .	110
4.2.1	Thermo-mechanische Veränderungen	110
4.2.2	Optische Veränderungen des Silikon-Leuchtstoff- Komplexes	114
4.2.3	Simulation der optischen Alterung im Konver- sionselement	128
4.3	LED-Bauteilalterung	134
4.3.1	Ceramos-Bauform	138
4.3.1.1	Experimentelle Ergebnisse	138
4.3.1.2	Simulationsergebnisse	149
4.3.2	Osconiq-Bauform	155
4.3.2.1	Experimentelle Ergebnisse	155
4.3.2.2	Simulationsergebnisse	161

5	Abschätzung der Lebensdauer	179
6	Fazit und Ausblick	181
	Literatur	185
7	Anhang	197
7.1	Abkürzungen	197
7.2	Symbole	199

KAPITEL 1

EINLEITUNG

1.1 MOTIVATION

Nachdem Nick Holongatz bereits 1962 die ersten Leuchtdioden (LEDs) hergestellt hatte, war es vor allem die darauf basierende Entwicklung der blauen LED durch Nakamura im Jahr 1993 und die erste kommerziell entwickelte weiße LED im Jahr 1997, welche den Siegeszug der LED einläuteten [1, 2, 3, 4]. Inzwischen haben LEDs traditionelle Leuchtmittel wie Glühlampen oder Gasentladungslampen, abgesehen von wenigen Ausnahmen oder Spezialanwendungen, vollständig ersetzt. LEDs sind dabei insbesondere im Energieverbrauch bzw. in ihrer Effizienz sowie in ihrer Bauteilgröße und Lebensdauer den traditionellen Leuchtmitteln deutlich überlegen. Betrachtet man heutige Applikationen wie Smartphones, MicroLED-Bildschirme oder Hortikultur-Anwendungen für Pflanzenwachstum, so wären diese Produkte ohne die LED nicht möglich gewesen [5, 6, 7]. Neben dem technischen Fortschritt steigerte sich auch der durch LED-Bauteile erzielte Umsatz in den vergangenen Jahrzehnten erheblich und es wird in den nächsten Jahren weiterhin mit einem zweistelligen Wachstum gerechnet [8]. Im Zuge der technischen Entwicklung wurden die verbauten LED-Chips immer leistungsfähiger, effizienter und die LED-Bauteile auch stetig kostengünstiger. Analog zum Moorschen Gesetz, mit dem sich

bislang die Anzahl der Transistoren pro Flächeneinheit vorhersagen lässt [9], folgten auch LEDs einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit, dem Haitz'schen Gesetz. Demnach erhöhte sich in der Vergangenheit der Lichtstrom einer LED alle zehn Jahre um den Faktor 20. Im selben Zeitraum verringerte sich gleichzeitig aber auch stetig der Preis einer LED relativ zu ihrem Lichtstrom in der Einheit Dollar pro Lumen um den Faktor zehn [10, 11, 12].

Die Verwendung immer leistungsfähigerer LED-Chips hat aber auch zur Folge, dass sowohl die Temperatur- als auch die Lichtbelastung für die Einzelkomponenten in der LED entsprechend zunimmt. Im Gegenzug fordert der Markt bei wachsendem Kostendruck immer längere Lebensdauern für LED-Bauteile. Die Herausforderung der LED-Industrie besteht nun darin, dem Endverbraucher immer leistungsstärkere LEDs zu liefern, gleichzeitig die Lebensdauer auf mindestens 50 000 h [13, 14, 15] zu erhöhen sowie die Kosten pro Bauteil möglichst gering zu halten. Aufgrund der immer größeren Belastungen in den Hochleistungs-LEDs spielen Bauteilmaterialien eine immer größere Rolle für die Lebensdauer der LED.

Betrachtet man außerdem die typische Alterungskurve eines LED-Bauteils, dargestellt in Abbildung 1.1, so ist erkennbar, dass die gesamte Bauteilalterung in verschiedenen Phasen abläuft. Die LED-Degradation wird dabei zu Beginn vor allem durch die Packagealterung, also die Alterung der darin verwendeten Materialien, hervorgerufen. Der Beitrag des Halbleiterchips zur Degradation ist in dieser frühen Phase zu vernachlässigen, dieser wird erst sehr viel später für das Bauteil relevant.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit dem Alterungsbei-

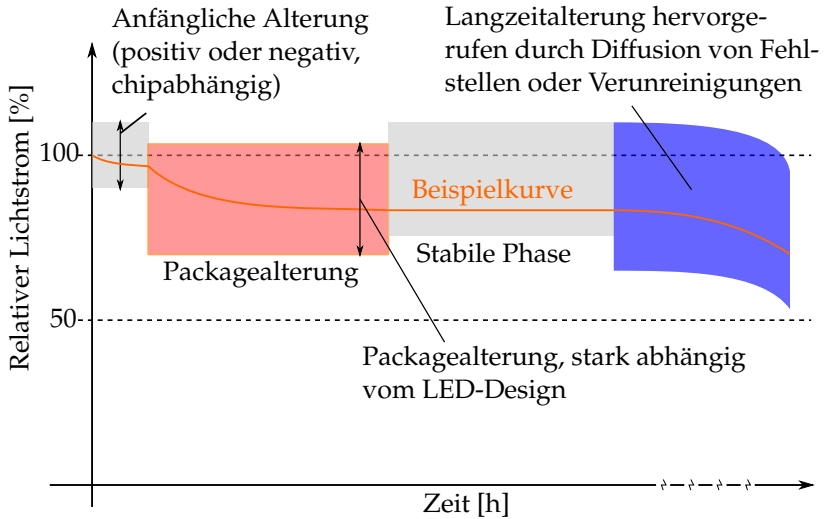


Abbildung 1.1: Beispielhafte Alterungskurve eines LED-Bauteils in orange gezeichnet. Die zunächst relevante Packagealterung ist zur besseren Darstellung rot dargestellt. Die erst später auftretende Chipalterung ist zur besseren Sichtbarkeit blau hinterlegt. Verändert übernommen aus [16].

trag der Packagematerialien auf die Gesamalterung der LED, um diese erste Ursache für die LED-Bauteilalterung besser beschreiben und verstehen zu können.

1.2 ZIELSETZUNG

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht darin, zunächst die Alterungsmechanismen sowie Veränderungen der im Bauteil relevanten Materialien zu verstehen und zu quantifizieren. Diese Veränderungen betreffen sowohl mechanische als auch optische Eigenschaften der Materialien.

Der Fokus wird dabei auf die als LED-Vergussmaterial eingesetzten Silikone gelegt, da diese im LED-Bauteil der höchsten Temperatur- und Lichtbelastung ausgesetzt sind und somit die erwartete Materialalterung für diese Materialklasse am größten ist.

Ausgehend von LED-Bauteiltests werden die einzelnen auftretenden Fehlermechanismen separiert. Die Alterung im LED-Bauteil ist eine Überlagerung einzelner Fehlermechanismen, welche abhängig oder unabhängig voneinander auftreten können und jeweils einen Beitrag zur Gesamalterung des Bauteils liefern. Mithilfe von geeigneten Modellsystemen sowie adäquaten Experimenten und Simulationen werden die im Bauteil vorkommenden Fehler anhand der Eigenschaften der Modellsysteme oder des verwendeten Materials beschrieben, vorhergesagt und miteinander in Verbindung gesetzt.

Abschließend werden aus den gewonnenen Erkenntnissen Ansätze zur Verbesserung der Langzeitstabilität von LED-Vergussmaterialien abgeleitet. Außerdem soll exemplarisch ein Testaufbau präsentiert werden, mit dem man bereits im Vorfeld mit einfachen Materialtests eine Aussage über die zu erwartende Alterung des Bauteils treffen kann. Man benötigt dabei keinen kompletten LED-Aufbau, sondern führt lediglich Alterungsexperimente an den Modellsystemen durch.

1.3 ABGRENZUNG

Untersuchungen zur Lebensdauer von LED-Bauteilen und Silikonen traten in der Vergangenheit meist getrennt voneinander auf. Für die LED-Alterung war vor allem die Gesamalterung des LED-Bauteils entscheidend. Diese sollte möglichst gut beschrieben und modelliert

werden können, um so eine gute Vorhersage für die Gesamtlebensdauer der LED zu ermöglichen [17, 18, 19].

Im Zuge von chemischen bzw. materialwissenschaftlichen Untersuchungen war das alleinige Alterungsverhalten silikonbasierter Materialien ebenfalls Gegenstand der Forschung. Dabei wurden sowohl chemische Veränderungen in den Molekülketten als auch die daraus resultierenden Auswirkungen, wie z. B. die altersbedingte Verhärtung von silikonbasierten Materialien, betrachtet [20, 21, 22].

Eine Übersicht über alle möglichen Fehlermechanismen sowie deren Ursachen ist in [14] aufgeführt. Diese Publikation [14] von Chang *et al.* zeigt zwar, welche möglichen Ursachen zu welchen Fehlermodi führen, aber eine Vorhersage oder ein in Verbindung setzen mit zusätzlich erforderlichen Materialuntersuchungen fand dabei nicht statt.

In der näheren Vergangenheit gab es aber auch Arbeiten, welche das Alterungsverhalten der LED mit dem Materialverhalten von organischen Komponenten zu beschreiben versuchten. Diese Publikationen betrafen aber weniger silikonbasierte Materialien, sondern meist Polycarbonat [23, 24, 25]. Allerdings ist Polycarbonat weit weniger alterungsstabil als die in dieser Arbeit untersuchten optischen Silikone und zeigt auch andere Alterungsmechanismen. Polycarbonat ist kein klassisches Packagingmaterial für LEDs, weil es nicht lötstabil ist, d. h. keiner kurzfristigen Erwärmung über mindestens 180 °C standhält und bei Einwirkung von hohen Dosen blauen Lichts vergilbt [23, 26, 27]. Es wird deshalb lediglich für Sekundäroptiken eingesetzt. Im Rahmen von LED-Zuverlässigkeitstests gab es bereits erste Publikationen, welche den Einfluss des Verguss-silikons auf die LED-Alterung unter Temperatur-, Feuchte- und UV-Einfluss untersuchten [28, 29, 30].

Ausgehend von experimentellen Untersuchungen auf Material- und Bauteilseite, wurden daraufhin die auftretenden Fehlermechanismen bei der LED-Bauteilalterung modelliert. Zwar konnten in diesen Publikationen mit Hilfe optischer und thermo-mechanischer Simulationen Ort und Auswirkung für auftretende Fehlermechanismen erklärt werden, allerdings wurden dabei die alterungsbedingten Veränderungen der Materialien nicht berücksichtigt. Im Unterschied zu diesen Publikationen werden in der hier vorliegenden Arbeit Alterungsmethoden, wie z. B. erhöhte Feuchte oder UV-Licht, nicht vorgestellt. Demzufolge handelt es sich teilweise um andere Fehlermechanismen, welche in den untersuchten Bauteilen der hier vorliegenden Arbeit keine wichtige Rolle spielen.

Von Simulationsseite wurde versucht, die thermo-mechanische Alterung des Gesamtbauteils mittels geeigneter Experimente und mithilfe von Simulationen mit der Methode der finiten Elemente (kurz FEM) zu modellieren [31, 32]. Zwar wird in dieser Arbeit ebenfalls mit FEM-Simulation von der Materialalterung auf das Gesamtbauteil geschlossen, allerdings waren sowohl bei den Experimenten, bei der Datenimplementierung als auch bei der Simulationsroutine erhebliche Veränderungen nötig, um konsistente Ergebnisse zu erhalten.

Anders als die zuvor beschriebenen Publikationen werden in der vorliegenden Arbeit die eben genannten Ansätze vereint. Ausgehend von den durch thermische bzw. lichtinduzierte Alterung hervorgerufenen Materialveränderungen wird dabei auf einzelne Fehlermechanismen der LED geschlossen. Dabei werden sowohl die Silikone als auch einzelne LED-Komponenten und ganze LED-Bauteile separat untersucht. Die auftretenden Fehlermodi werden dabei beschrieben und mithilfe

der durch die Alterung veränderten Materialparameter sowohl in ihrer Stärke als auch in ihrem zeitlichen Auftreten erklärt. Zum Verständnis werden neben Experimenten auch Simulationsmethoden eingesetzt, um dann z. B. für die zugrundeliegenden Effekte Ausfallkriterien definieren zu können.

1.4 AUFBAU DER ARBEIT

Zur Erklärung der in dieser Arbeit verwendeten bzw. nötigen Begrifflichkeiten und Kenntnisse werden im ersten Abschnitt, Kapitel 2, zunächst der Aufbau einer LED, die Hauptursachen für LED-Alterung, Silikone als Materialklasse und thermo-mechanische Grundlagen beschrieben.

Anschließend werden in Kapitel 3 sowohl die untersuchten Proben als auch die verwendeten Alterungs-, Test- und Simulationsmethoden vorgestellt. Dabei wird zunächst auf die Besonderheiten der untersuchten Probensysteme Klarsilikon, Konversionselement und LED eingegangen. Das Konversionselement modelliert dabei die Silikon-Leuchtstoffschicht in der LED. Abhängig von den Probensystemen wird erklärt, welche Methoden dafür geeignet sind, die Materialalterung beschleunigt und ähnlich wie im LED-Bauteil ablaufen zu lassen. Zur Charakterisierung der altersbedingten Veränderung der einzelnen Proben werden dafür geeignete experimentelle Testmethoden vorgestellt. Die so erhaltenen Messwerte dienen als Eingangsparameter für Simulationsmodelle, welche ebenfalls kurz angerissen werden.

Nach diesem technischen Kapitel werden im Anschluss in Kapitel 4.1 die experimentellen Ergebnisse der Alterungsstudie für die untersuch-

ten Silikonmaterialien präsentiert. Neben den gezeigten Messergebnissen werden die Veränderungen so parametrisiert, dass die aus dem beschleunigten Alterungstest gewonnenen Daten für andere Zeiten und Temperaturen berechnet werden können. Außerdem wird mittels Infrarotspektroskopie auf die fundamentalen chemischen Veränderungen geschlossen.

Für das Konversionselement wird anschließend in Kapitel 4.2 außer den thermo-mechanischen Veränderungen vor allem auf die optischen Änderungen eingegangen. Dazu wird zunächst die Hauptursache der spektralen Alterung experimentell untersucht, ehe die spektrale Alterung mit geeigneten Anpassungen in optische Simulationen integriert wird. Ausgehend von diesen Simulationen kann anschließend in Kapitel 4.3.1 die Alterung eines LED-Bauteils mit der des Konversionselements in Verbindung gebracht werden.

Für ein weiteres Bauteil wird in Kapitel 4.3.2 neben den optischen Veränderungen auch die Rissbildung im Vergussilikon näher untersucht. Für die Evaluierung der Materialstabilität werden die zuvor aus den Messdaten gewonnenen Extrapolationsmodelle der Materialparameter mit einer eigens dafür entwickelten Routine in das FEM-Programm ANSYS implementiert. Diese Routine erlaubt mit der Kalibrierung von tatsächlich gealterten Bauteilen, außer der örtlichen Lokalisation von Rissen, auch die materialabhängige Vorhersage für deren zeitliches Auftreten.

Abschließend werden die zuvor präsentierten Ergebnisse diskutiert, ehe ein Ausblick und Fazit die Arbeit abschließt.

KAPITEL 2

GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden wichtige Grundlagen für die nachfolgenden Untersuchungen beschrieben. Zunächst wird dabei der Aufbau einer LED erklärt und erläutert, welche Komponenten hauptsächlich von der Bauteilalterung betroffen sind. Anschließend wird die Materialklasse der Silikone vorgestellt, bevor eine Einführung in thermo-mechanische Grundlagen das Kapitel abschließt.

2.1 AUFBAU EINES LED-BAUTEILS

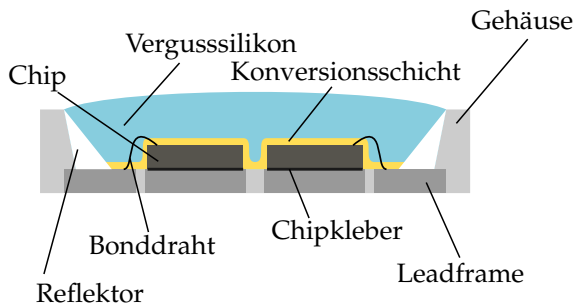


Abbildung 2.1: Beispielhafter Aufbau eines LED-Bauteils, bestehend aus den Halbleiterchips sowie den umgebenden Komponenten.

Der Aufbau eines handelsüblichen LED-Bauteils ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Wichtigster Bestandteil einer LED ist der darin enthaltene

Halbleiterchip, aus dem durch Elektrolumineszenz erzeugtes Licht austritt. Elektrolumineszenz beschreibt das Phänomen, dass Licht emittiert wird, sobald durch das entsprechende Material Strom fließt [33]. Ein LED-Halbleiterchip besteht im Wesentlichen aus einer n-dotierten und p-dotierten Halbleiterschicht mit direkter Bandlücke. Bei einem dotierten Halbleiter wird durch das Einfügen von geeigneten Fremdatomen die Leitfähigkeit des Halbleiters verändert. Für einen n-dotierten Halbleiter werden, wie in Abbildung 2.2(a) zu sehen, mit Fremdatomen zusätzliche Elektronen in das Material eingebracht. Entsprechend ist, wie in Abbildung 2.2(b) erkennbar, das energetisch höher liegende Leitungsband besetzt. Für die p-Dotierung werden Fremdatome eingebaut, deren Valenzelektronenzahl geringer ist als die des ursprünglichen Halbleitermaterials. Demzufolge ist das Valenzband mit Zuständen geringerer Energie, sogenannten Löchern besetzt. Diese sind in Abbildung 2.2(b) als leere Kreise dargestellt. Von einer direkten Bandlücke spricht man, wenn das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes im Impulsraum direkt übereinanderliegen. Fügt man die unterschiedlich dotierten

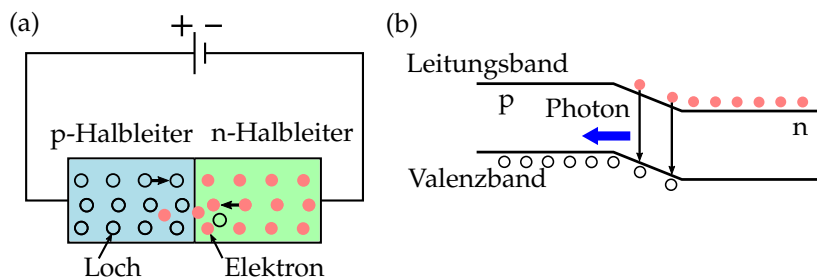


Abbildung 2.2: (a) In Durchlassrichtung geschalteter p-n-Übergang. (b) Beispielhafte Darstellung der Rekombination von Elektronen und Löchern unter Emission eines Photons.

Materialien aneinander und legt, wie in Abbildung 2.2(a) zu sehen, eine Spannung an, können Elektronen und Löcher rekombinieren. Die dabei frei werdende Energie, welche der Bandlücke des verwendeten Materials entspricht, wird dabei, wie in Abbildung 2.2(b) ersichtlich, in ein Photon umgewandelt. Dieser Vorgang begründet auch die Verwendung von direkten Halbleitern, da anders als bei indirekten Halbleitern wie z. B. Silizium nur ein direkter Übergang von Leitungs- und Valenzband effizient möglich ist [34]. Die Bandlücke des verwendeten Materials bestimmt die Wellenlänge des emittierten Lichts.

Eine kurze Übersicht zu Halbleitern mit direkter Bandlücke ist in Tabelle 2.1 enthalten. Dieses Licht ist aufgrund der klar definierten Übergangsenergie relativ schmalbandig um eine Wellenlänge zentriert, deshalb ist für Weißlicht-LEDs noch ein weiterer Schritt notwen-

Farbe	Wellenlängenbereich	Halbleitermaterial
UV	$\lambda < 400 \text{ nm}$	AlN AlGaN AlGaInN
Violet - Blau	$400 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$	InGaN ZnSe
Grün	$500 \text{ nm} < \lambda < 575 \text{ nm}$	InGaN GaN AlGaInP
Gelb	$575 \text{ nm} < \lambda < 610 \text{ nm}$	GaAsP AlGaInP
Rot	$610 \text{ nm} < \lambda < 760 \text{ nm}$	GaAsP AlGaInP AlGaAs
Infrarot	$760 \text{ nm} < \lambda$	GaAs AlGaAs

Tabelle 2.1: Übersicht über die zu den Halbleitermaterialien gehörenden Emissionswellenlängen und die Zuordnung zum Farbbereich. Daten entnommen aus [35].

dig. Eine Möglichkeit besteht darin, drei LED-Chips mit den Farben rot, grün und blau (RGB) zu kombinieren und über additive Farbmischung einen weißen Farbeindruck zu erzeugen [36, 37]. Im anderen Fall emittieren die Chips kurzwelliges blaues Licht der Wellenlänge $\lambda \approx 450 \text{ nm}$. Ein Teil dieses Lichts wird dabei über geeignet gewählte Leuchtstoffe in rotes, gelbes oder grünes Licht umgewandelt, sodass ein weißer Farbeindruck entsteht [36]. Das blaue Licht regt dabei, wie in Abbildung 2.3(a) dargestellt, den Leuchtstoff vom Grundzustand in ein erhöhtes Energieniveau an. Bei der Relaxation zurück in den Grundzustand wird ein Teil der Energie in Wärme und ein anderer Teil in Licht niedrigerer Wellenlänge umgewandelt. Dieser Vorgang wird auch als Photolumineszenz bezeichnet und ist anhand des Beispiels eines Ce^{3+} dotierten YAG (Yttrium-Aluminium-Granat) Leuchtstoffs in Abbildung 2.3(a) gezeigt. Auf Photolumineszenz verschiedenfarbi-

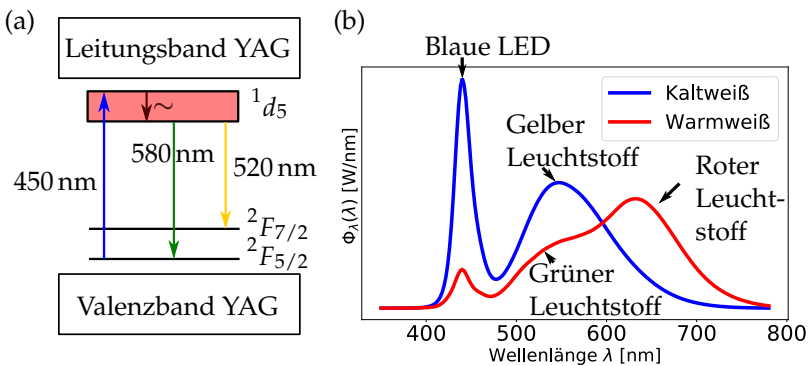


Abbildung 2.3: (a) zeigt das Energieschema des gelben YAG Ce^{3+} Leuchtstoffs sowie die für die LED relevanten Übergänge [38][39]. In (b) ist das resultierende Spektrum einer kaltweißen bzw. warmweißen LED und die Aufteilung in die einzelnen verschiedenfarbigen Leuchtstoffanteile abgebildet. $\Phi_\lambda(\lambda) = d\Phi_e/d\lambda$ ist dabei der spektrale Strahlungsfluss bzw. der Strahlungsfluss $d\Phi_e(\lambda)$ im Intervall $\lambda + d\lambda$.

ger Leuchtstoffe basierende LED-Spektren sind in Abbildung 2.3(b) zu sehen. Diese Lichtkonversion geschieht meist entweder, so wie in Abbildung 2.1 gezeigt, über eine sedimentierte Leuchtstoffschicht im Vergussilikon, welche sich direkt über und neben den Chips bildet, oder aber durch Volumenverguss, bei dem das Vergussilikon und die Konversionsschicht eine homogene Einheit bilden.

Bei den in der Arbeit untersuchten LEDs handelt es sich ausschließlich um Bauteile, bei denen das weiß erscheinende Licht über Photolumineszenz von Leuchtstoffen erzeugt wird. Über der Konversionsschicht befindet sich das Vergussilikon, welches sich ebenfalls noch im optischen Pfad der LED befindet und ebenso wie das Gehäuse den LED Chip vor äußeren Einflüssen schützen soll. Als Gehäusematerialien werden dabei z. B. EMCs (Epoxy molding compounds) verwendet. Aus der englischen Übersetzung wird klar, dass es sich dabei um Epoxidharze handelt, welche via Spritzgussverfahren in die entsprechende Form gebracht werden. Über den elektrisch leitenden metallischen Leadframe und die Bonddrähte können die Halbleiterchips bestromt werden. Der Leadframe besteht dabei oft aus einer Kupferlegierung, die mit einer Silberschicht versehen ist. Zur Erhöhung der Gehäusereflektivität finden sich oft noch zusätzliche Reflektoren im Bauteil, um die durch Absorption hervorgerufenen Lichtverluste zu reduzieren.

2.2 ALTERUNGSKOMPONENTEN

Zur Beschreibung der gesamten LED-Alterung stellt sich die Frage, wie die in Kapitel 2.1 beschriebenen LED-Bauteile altern und welche

Komponenten in welcher Stärke zur Bauteilalterung beitragen. Die LED-Alterung ist dabei, anders als bei traditionellen Leuchtmitteln, ein stetiger und gradueller Prozess, bei dem meist eine Verringerung des Lichtstroms mit einer Veränderung des Farbortes einhergeht [40]. Zu einem Totalausfall einer LED kommt es dabei relativ selten. Normalerweise werden Grenzen definiert, innerhalb derer die Degradation des Bauteils noch akzeptiert wird, z. B. der L70-Wert bei den IES-Normen LM-80/TM-21. Dieser gibt an, nach welcher Zeit noch 70 % des ursprünglichen Lichtstroms vorhanden ist. Jeder Wert darunter wird dabei als Ausfall deklariert [41, 42].

Die nachfolgende Tabelle 2.2 gibt einen kurzen Überblick darüber, welche Komponenten im Bauteil altern und wie sich diese Degradation auf die Bauteilalterung auswirkt. Betrachtet man die Konversionsschicht in der LED, wie sie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt ist, so fällt auf, dass sie viele Grenzflächen mit anderen LED-Baugruppenelementen bildet, z. B. Gehäuse, Reflektor und Chip. Diese Schicht befindet sich außerdem im thermischen Kontakt mit dem Halbleiterchip, welcher eine Wärmequelle in der LED darstellt. Ferner beinhaltet diese Schicht eine weitere Wärmequelle, nämlich

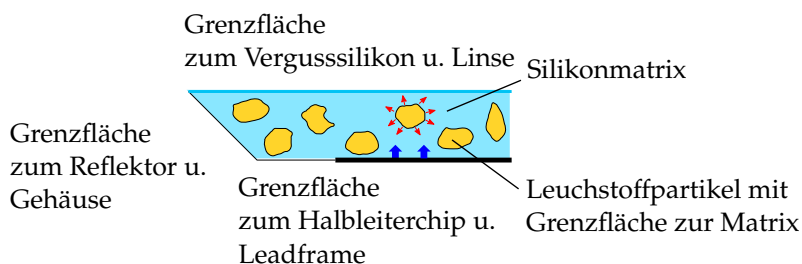


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der Konversionsschicht und ihrer Grenzflächen im LED-Bauteil.

Komponente	Verwendetes Material	Resultat der Komponentenalterung für die Bauteildegradation
Leuchtstoff-Matrix/Vergussmaterial	Silikon	Signifikante Unterschiede im Spektrum der LED, wie Farbortveränderungen oder Lichtstromverlust. Risse im Verguss, hervorgerufen durch Veränderung der mechanischen Eigenschaften [14, 28].
Gehäusematerial	Epoxidverbindungen	Ablösung von Silikon und Konversionsschicht, sowie Vergilbung, was aufgrund der dadurch veränderten Reflektivität an der Grenzfläche zu spektralen Veränderungen führt [29, 30].
Leadframe	Kupferlegierung mit Silber-Schicht	Korrosion und Verfärbungen führen zu erhöhter Absorption und somit zu Lichtstromverlust und Farbortveränderungen [29].
Chipkleber	Epoxid- oder silikonbasierte Kleber mit/ohne Silberpartikel	Verfärbungen führen zu einer erhöhten Absorption und damit zu Lichtstromverlust und Farbortveränderungen [43].
Halbleiterchip	Halbleiterkristall	Abnehmende Chipleistung und somit Lichtstromverlust aufgrund von Fehlstellendiffusion oder Verunreinigungen [14, 44].

Tabelle 2.2: Aufzählung über die einzelnen zur Alterung beitragenden Komponenten.

den Leuchtstoff. In Letzterem entsteht einerseits Wärme durch eine nicht perfekte Quanteneffizienz von unter 100 %. Demnach wird nicht jedes blaue Photon, das auf ein Leuchtstoffkorn trifft, in ein rotes oder gelbes Photon umgewandelt, sondern nach der Absorption des blauen Photons kommt es zu einem nicht-strahlenden Übergang im Leuchtstoff, was zu einer Temperaturerhöhung führt [45]. Andererseits und größtenteils entsteht die Wärme allerdings bei der Umwandlung von blauem in rotes oder gelbes Licht. Diese Konversionswärme ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen einem absorbierten blauen Photon ($\lambda_{Blau} = 450 \text{ nm}$) und einem emittierten konvertierten Photon (grün, gelb oder rot). Diese Energiedifferenz wird auch als Stokesshift bezeichnet [45]. Für den mittleren prozentualen Stokesverlust ergibt sich bei der Umwandlung in rotes Licht ($\lambda_{rot} = 630 \text{ nm}$)

$$\frac{E_{Blau} - E_{Rot}}{E_{Blau}} = \left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{Blau}} - \frac{h \cdot c}{\lambda_{Rot}} \right) / \left(\frac{h \cdot c}{\lambda_{Blau}} \right) = 28.6 \%. \quad (2.1)$$

Dieser prozentuale Anteil der ursprünglichen Photonenenergie fällt als Wärme an, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit darstellen.

Neben der hohen thermischen Belastung befindet sich die Silikonmatrix des Konversionselements auch direkt im optischen Pfad der LED. Kommt es zu alterungsbedingten Veränderungen in der Konversionsschicht wie Ablösungen, Risse oder erhöhter Absorption, resultiert dies in einem veränderten Spektrum der LED und damit in einer Farbortveränderung oder einem verminderten Lichtstrom. Ein verbessertes Verständnis der Alterung, die das Konversionselement während des Betriebs einer LED erfährt, trägt dazu bei, die Alterungsstabilität des Gesamtbauteils zu verstehen und im besten Fall vorherzusagen.

Die in dieser Arbeit verwendete Herangehensweise zur Beschreibung der Bauteilalterung ist aus Abbildung 2.5 ersichtlich. Nachdem im Bauteil viele Komponenten Degradationseffekte zeigen, wird die Alterung des gesamten Bauteils auf die Degradation der wichtigsten Bestandteile, nämlich der Konversionsschicht und des darin enthaltenen Silikons zurückgeführt. Dazu werden sowohl für das Klarsilikon als auch für die Konversionsschicht spezielle Proben angefertigt, sodass die alterungsbedingten Materialveränderungen an diesen Probensystemen untersucht werden können. Nachdem die Alterung dieser Einzelkomponenten verstanden ist, wird versucht, anhand der Degradation von Silikon und Konversionsplättchen die Hauptalterungseffekte der gesamten LED zu beschreiben.

Die LED wird demnach zunächst in ihre relevanten Einzelteile zerlegt, bevor ausgehend von den Veränderungen der einzelnen Teile wieder das Gesamtbild zusammengefügt wird.

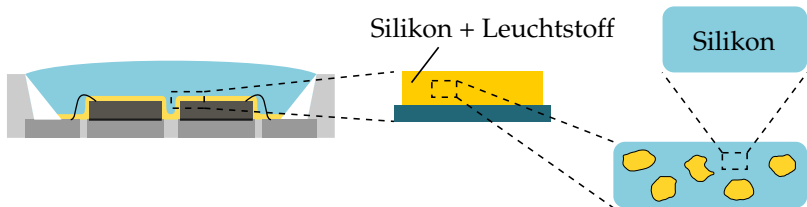


Abbildung 2.5: Schrittweise Betrachtung der Alterungseffekte eines LED-Bauteils. Ausgehend vom LED-Bauteil (links) betrachtet man dabei die Alterungseffekte der Konversionsschicht (Mitte) sowie das darin enthaltene Silikon (rechts) zunächst unabhängig voneinander.

2.3 SILIKONE ALS MATERIALKLASSE

Kunststoffe, die in optischen Halbleiterbauelementen zum Einsatz kommen, müssen aufgrund ihrer Beanspruchung bestimmte Eigenschaften erfüllen. Vor allem das kurzwellige blaue Licht einer LED ist so energiereich, dass es in der Lage ist, bestimmte chemische Bindungen im Kunststoff zu lösen. Ein Vergleich chemischer Bindungsenergien mit den Photonenenergien des blauen Chipspektrums ist dabei in Abbildung 2.6 zu sehen.

Vereinfacht gesagt sollte der organische Anteil des in der LED verwendeten Polymers so gering wie möglich gehalten werden, da, wie in Abbildung 2.6 aufgeführt, die anorganische Si–O-Bindung deutlich stabiler ist als die organische C–C-Bindung oder die O–O-Bindung der Hydroperoxidgruppe C–O–O–H. Letztere entsteht durch die Reaktion der durch Bindungsbruch entstehenden Radikale mit dem Luftsauerstoff [46]. Kunststoffe, welche viele Bindungen enthalten, die eine geringere Bindungsenergie als die des blauen LED-Lichts

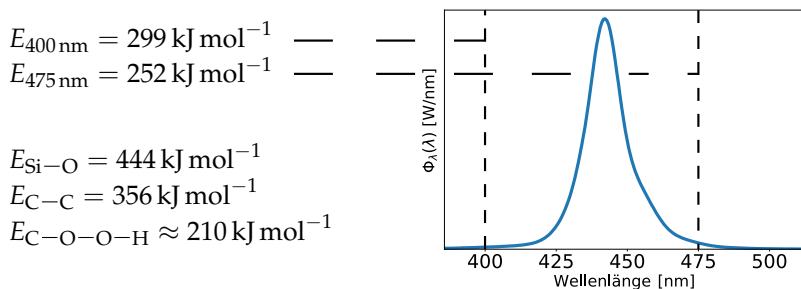


Abbildung 2.6: Gegenüberstellung chemischer Bindungsenergien mit den Photonenenergien im blauen LED-Spektrum. Bindungsenergien entnommen aus [47, 48]. In Anlehnung an [16].

aufweisen, sind keine geeigneten Vergussmaterialien für blaue und weiße LEDs. Andernfalls kann das hochenergetische blaue Licht die chemischen Bindungen aufbrechen und es kommt folglich zu einer erheblichen Materialschädigung [16].

Gerade deshalb bietet sich im optischen Pfad der LED der Einsatz von Silikonen, chemisch exakter ausgedrückt Polyorganosiloxanen, an. Bei Silikonen handelt es sich um Polymere, bei denen, anders als bei rein organischen Polymeren, die sehr stabile Si–O-Bindung das Grundgerüst der einzelnen Molekülketten bildet [49]. Die Ketten der Silikone werden bei additiv vernetzenden Systemen über Hydrosilylierung mithilfe eines Platinkatalysators vernetzt [50]. Die Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 2.7(a) gezeigt. Sie läuft bei ca. 150 °C ab. Dabei entstehen sogenannte C–C-Linker, mit denen die Ketten im ausge-

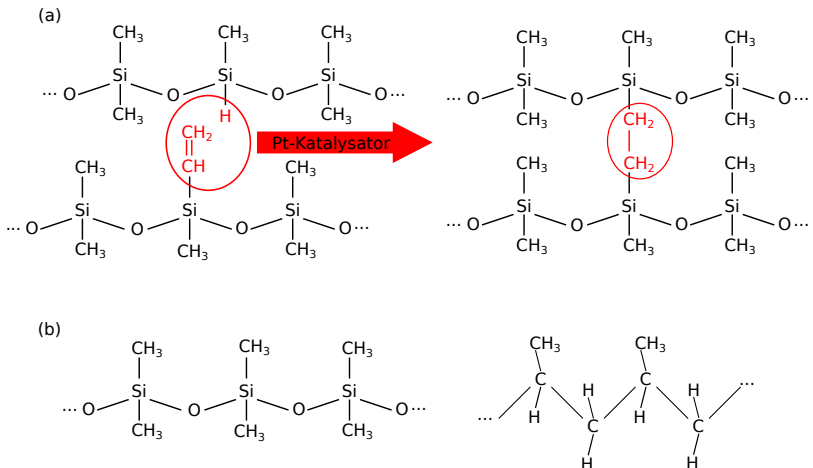


Abbildung 2.7: (a) Beispielhafte Darstellung der Vernetzungsreaktion additionsvernetzender Silikone [50]. (b) zeigt den Vergleich der Molekülketten von Silikonen (links) zu anderen organischen Polymeren (rechts).

härteten Material verbunden sind. Der große Nachteil ist, dass diese C–C-Bindungen aufgrund ihrer relativ geringen Bindungsenergie im Vergleich zur Si–O-Verbindung einen Schwachpunkt darstellen. Der Anteil an C–C-Bindungen ist allerdings deutlich geringer als in rein organischen Kunststoffen. Deshalb weisen Silikone eine wesentlich höhere Blaulicht- und Wärmebeständigkeit auf. Ein Vergleich der Molekülketten von Silikonen und rein organischen Kunststoffen ist in Abbildung 2.7(b) dargestellt. Weil bei der Vernetzungsreaktion keine Nebenprodukte freiwerden, ist der Volumenschwund beim Aushärten gering. Im Gegensatz zu Materialien mit höherem anorganischen Anteil, wie z. B. das vollständig anorganische Quarzglas (reines SiO₂), sind Silikone neben ihrer niedrigen Prozesstemperatur und Flexibilität auch wegen ihres geringen Aushärtenschumpfs und Elastizitätsmoduls (kurz E-Modul) relativ einfach für Massenprodukte wie LEDs verarbeitbar. Zusammenfassend kann man sagen, dass der anorganische Anteil von Silikonen hoch genug ist, um dem Material für die meisten LED-Anwendungen ausreichende Temperatur- und Blaulichtstabilität zu verleihen, aber noch nicht zu hoch, sodass die Verarbeitbarkeit des Materials in der Massenfertigung von LED-Bauteilen gewährleistet ist. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Matrixmaterials ist der Brechungsindex. Um eine möglichst effiziente Lichtauskopplung aus dem Halbleiterchip zu erzeugen, schematisch in Abbildung 2.8(a) dargestellt, ist ein hoher Brechungsindex für das Matrixmaterial nötig. Je geringer die Differenz zwischen dem Brechungsindex des Verguss- bzw. Matrixmaterials zum Brechungsindex des Chips ist, desto weniger Licht wird an der Grenzfläche Chip/Silikon total reflektiert bzw. desto größer wird der Einfallswinkel β , unter dem Totalreflektion auf-

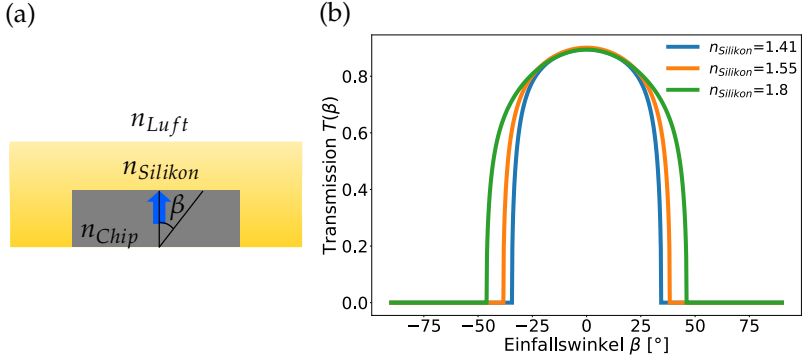


Abbildung 2.8: (a) Veranschaulichung der Transmissionsverluste aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes in der LED anhand eines simplen Schichtmodells. (b) Transmission $T(\beta)$ als Funktion des Einfallswinkels β .

tritt. Eine kurze Beispielrechnung unter der Verwendung des sehr simplen Modells aus Abbildung 2.8(a), eines Chipbrechungsindex von $n_{Chip} = 2.5$ und einer näherungsweisen Lambertschen Chipemission von $I(\beta) \propto \cos(\beta)$, verdeutlicht diese Verluste in Abbildung 2.8(b). Dabei wurde die Transmission des direkt einfallenden Lichts für die verschiedenen Brechungsindizes $n = 1.41$ für niedrigbrechende Silikone (kurz: LRI-Silikon für low refractive index), $n = 1.55$ für ein Silikon mit hohem Brechungsindex (kurz: HRI-Silikon für high refractive index) und ein hypothetisches Material mit $n = 1.8$ berechnet. Die winkelabhängige Transmissionsverteilung $T(\beta)$ errechnet sich dabei aus dem mit den Fresnelschen Formeln berechneten Transmissionsgrad $t(\beta)$ gewichtet mit der Lambertschen Chipemission $\propto \cos(\beta)$, ausgeschrieben

$$T(\beta) \propto \cos(\beta) \cdot t(\beta), \quad (2.2)$$

wobei für $t(\beta)$ unpolarisiertes Licht angenommen wird. Für das sehr hochbrechende Material ($n = 1.8$) ist allerdings auch ersichtlich, dass die Transmission für kleine Winkel, welche im LED-Bauteil zur Lichtausbeute am meisten beitragen, aufgrund der Fresnelverluste an den Grenzflächen niedriger ist als für ein HRI-Silikon ($n = 1.55$). Ein zu hoher Brechungsindex des Matrixmaterials kann also unter Umständen ebenfalls die Lichtausbeute schmälern.

Bei den heute kommerziell erhältlichen Silikonen ist man aber von dieser Grenze eines zu hohen Brechungsindex noch weit entfernt. Demnach wird versucht, dass das verwendete Silikon eine möglichst hohe Brechzahl aufweist. Dazu werden, wie in Abbildung 2.9 ersichtlich, anstelle der Methylgruppen (CH_3), Phenylgruppen (C_6H_5) eingebaut. Diese ringförmigen Systeme weisen aufgrund ihrer delokalisierten Elektronen eine deutlich größere Elektronendichte auf als die Methylgruppen. Als Konsequenz ist der Brechungsindex dieser Phenylsilikone (HRI-Silikone) größer als für reine Methylsilikone (LRI-Silikone). Deshalb werden in der LED überwiegend HRI-Silikone eingesetzt. Der Brechungsindex für HRI-Silikone beträgt dabei in etwa $n = 1.51 - 1.56$, für LRI-Silikone $n = 1.4 - 1.45$ und für die Silikone mit mittlerem Brechungsindex (kurz MRI-Silikone) etwa $n = 1.45 - 1.51$. Allerdings neigen phenylierte Silikone bei hoher Temperaturbelastung stärker

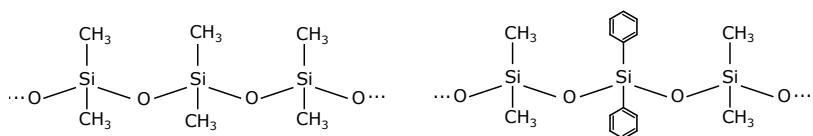


Abbildung 2.9: Vergleich des chemischen Grundgerüsts von LRI-Silikonen (links) und hochbrechenden HRI-Silikonen (rechts). Anstelle von Methylgruppen finden sich an denselben Stellen Phenylgruppen.

zur Alterung bzw. zeigen andere Alterungseffekte als reine Methylsilikone, was auch im Nachfolgenden gezeigt wird. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen werden sowohl LRI-Silikone sowie MRI-Silikone als auch HRI-Silikone untersucht und miteinander verglichen.

2.4 THERMO-MECHANISCHE GRUNDLAGEN

Nachdem ein Großteil der durchgeführten Versuche die thermo-mechanischen Eigenschaften der Silikone charakterisiert und die mechanischen Materialveränderungen einen entscheidenden Anteil an der Bauteilalterung haben, sollen in diesem Kapitel kurz die Grundlagen dazu erörtert werden.

Für die mechanische Charakterisierung sind im Wesentlichen der Elastizitätsmodul E , die Poissonzahl ν und der Wärmeausdehnungskoeffizient α_{CTE} (engl. *coefficient of thermal expansion* kurz CTE) nötig. In dieser Arbeit wird dabei als Näherung in der Simulation ausschließlich mit isotropen linear elastischen Größen gearbeitet. Materialien werden als isotrop bezeichnet, wenn ihre thermo-mechanischen Eigenschaften nicht von einer bestimmten Richtung abhängen. Von vollständig elastischen Materialien spricht man genau dann, wenn sich jede Verformung des Materials sofort wieder reversibel zurückbildet. Entfernt man z. B. eine auf ein Material drückende Nadel, so folgt ein elastisches Material sofort der sich wegbewegenden Nadel, ohne dass etwas vom Eindruck sichtbar bleibt. Im Vergleich dazu würde bei plastischen Materialien die Eindruckstelle erkennbar bleiben. Im Fall von visko-elastischen Materialien folgt die Materialrelaxation nur

langsam der sich wegbewegenden Nadel. Die Eindruckstelle würde entsprechend nur für eine gewisse Zeit sichtbar bleiben.

Der Elastizitätsmodul definiert sich dabei als das Verhältnis

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.3)$$

von angelegter mechanischer Spannung σ zu Dehnung ϵ . Dabei ist die mechanische Spannung σ der Quotient

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.4)$$

aus Kraft F und der Fläche A , auf welche die Kraft senkrecht dazu wirkt. Dehnung bezeichnet die Ausdehnung des Materials Δl relativ zur Ursprungslänge l_0 :

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.5)$$

Viele Materialien zeigen, wie in Abbildung 2.10 ersichtlich, bei Zugbelastung eine Einschnürung senkrecht zur Belastungsrichtung. Die Poissonzahl ν , deshalb auch Querkontraktionszahl genannt, beschreibt dieses Verhalten quantitativ, indem es die Dehnungen senkrecht und

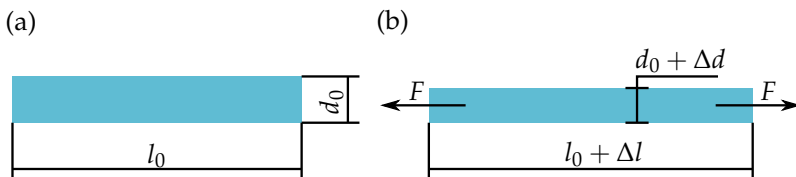


Abbildung 2.10: Veranschaulichung der Querkontraktionszahl.

(a) Unbelasteter Prüfkörper. (b) Parallel zur Länge belasteter Prüfkörper, es verändert sich neben der Länge l_0 auch die Breite d_0 des Körpers.

quer zur Spannungsrichtung ins Verhältnis setzt. In Gleichungsform bedeutet das

$$\nu = -\frac{\epsilon_{\text{senkrecht}}}{\epsilon_{\text{parallel}}} = -\frac{\Delta d/d_0}{\Delta l/l_0}. \quad (2.6)$$

Aufgrund der zu erwartenden Einschnürung, einer negativen Dehnung $\Delta d/d_0$, ist der Quotient negativ. Bei den in der LED verwendeten Silikonen beträgt die Poissonzahl internen Messungen zufolge etwa $\nu \approx 0.483$. Das bedeutet, dass die relative Einschnürung unter Zugbelastung bei Silikonen senkrecht zur Zugrichtung, gemäß Gleichung 2.6, etwas weniger als der halben relativen Längendehnung entspricht. Um die Materialgesetze im Nachfolgenden einfacher darstellen zu können, werden die von ν und E abgeleiteten Lamé-Konstanten λ_L und μ_L eingeführt:

$$\lambda_L = \frac{\nu}{1-2\nu} \cdot \frac{E}{1+\nu} \quad \text{und} \quad \mu_L = \frac{E}{2 \cdot (1+\nu)} \quad (2.7)$$

Im allgemeinen dreidimensionalen Fall sind sowohl mechanische Spannungen σ als auch Dehnungen ϵ Tensorgrößen. Diese setzen sich, wie exemplarisch für die Spannung in Abbildung 2.11 gezeigt, als Normal- und Schubkomponenten zusammen. Bei der Normalspannung findet die Krafteinwirkung senkrecht zur Fläche statt, bei den Schubkomponenten parallel zur zugrundeliegenden Fläche [51]. Aufgrund von jeweils drei möglichen Kraft- und Raumrichtungen ergibt sich ein (3x3)-Spannungstensor. Bei elastischen Materialien sind

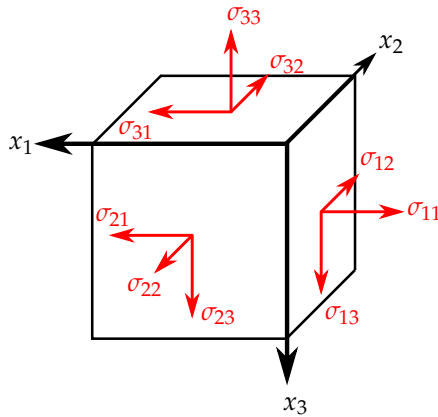


Abbildung 2.11: Darstellung des dreidimensionalen Spannungszustandes, bestehend aus drei Normalenrichtungen und drei Kräfteffnungen. Der erste Index gibt dabei die Normalenrichtung der Fläche an, während der zweite Index die Richtung der Spannung anzeigt.

Spannungen und Dehnungen über den Elastizitätstensor C miteinander verknüpft. Es gilt [51]

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{u=1}^3 C_{ijk u} \epsilon_{ku}$$

$$\text{mit } \boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \text{ und } \boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Für das in dieser Arbeit verwendete Materialgesetz isotroper elastischer Materialien vereinfacht sich das obengenannte allgemeine Ma-

terialgesetz aufgrund von Symmetrien zu einer vereinfachten Vektor-Matrix-Form [51, 52]

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_L + 2\mu_L & \lambda_L & \lambda_L & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_L & \lambda_L + 2\mu_L & \lambda_L & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_L & \lambda_L & \lambda_L + 2\mu_L & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_L & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{12} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Dabei gilt insbesondere $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ und $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ [52]. Diese Form des Materialgesetzes aus Gleichung 2.9 wird auch im nachfolgend verwendeten FEM-Simulations-Programm ANSYS angewendet. Allerdings ist zu beachten, dass dabei mit Ingenieur-Dehnungen ϵ^{Ing} gerechnet wird [53, 54]. Es gilt

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{Ing} &= \epsilon_{ij} \text{ wenn } i = j \\ \epsilon_{ij}^{Ing} &= 2 \cdot \epsilon_{ij} \text{ wenn } i \neq j. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Die letzte thermo-mechanische Größe, die hier besprochen werden soll, ist der Wärmeausdehnungskoeffizient α_{CTE} (CTE-Wert). Dieser beschreibt die lineare Längenausdehnung eines Materials bei Erwärmung. Der Wert α_{CTE} berechnet sich für den Fall einer in der Temperatur linearen Wärmeausdehnung zu

$$\alpha_{CTE} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l - l_0}{T - T_0}, \quad (2.11)$$

wobei T_0 die Referenz- bzw. Aushärtetemperatur, l_0 die Ausgangslänge, T die aktuelle Temperatur und l die finale Länge des Materials

bei der Temperatur T darstellt. Der CTE-Wert ist bei den in der LED eingesetzten Silikonen relativ groß und beträgt zwischen 200 ppm/K und 300 ppm/K [55, 56]. Dieser kann im gesamten Temperaturbereich als konstant angenommen werden. Für die nachfolgenden Untersuchungen wird entweder auf den CTE-Wert aus dem Materialdatenblatt oder auf frühere interne Messungen zurückgegriffen.

Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Komponenten in der LED sind auch dafür verantwortlich, dass bereits ohne Materialalterung, Spannungen und Dehnungen im Bauteil auftreten. Diese Belastungen können bei ungünstiger Materialauswahl bereits zu Schäden führen [14, 57]. Silikone haben allerdings nach dem Aushärten ein geringes E-Modul sowie eine hohe Flexibilität [58]. Deshalb stellt zumindest zu Beginn der Bauteillebensdauer der hohe CTE-Wert kein Problem für die LED dar, da sich das weiche und flexible Silikon durch seinen Wärmeausdehnungskoeffizienten nahezu ausschließlich selbst verformt.

Physikalisch führt die thermische Ausdehnung des Materials zu einer zusätzlichen Dehnung. Ähnlich dazu verhält es sich mit einer durch die Alterung hervorgerufenen Längenänderung ΔS . Diese entspricht einer negativen Dehnung. Für den allgemeinen dreidimensionalen Fall aus Gleichung 2.8 ergibt sich [32, 52, 54]

$$\sigma = \mathbf{C} \cdot (\epsilon - \epsilon^{th} + \epsilon^{sch}) \quad (2.12)$$

mit $\epsilon_{ij}^{th} = \alpha_{CTE} \cdot (T - T_0) \delta_{ij}$ und $\epsilon_{ij}^{sch} = \Delta S \delta_{ij}$.

Dabei nutzt man die Tatsache, dass für den behandelten isotrop elastischen Fall die durch Wärmeausdehnung bzw. Schrumpfung hervorgerufenen Dehnungen nur in Normalenrichtung auftreten [52]. Mathe-

matisch wird dies mit dem Kronecker-Delta δ_{ij} ausgedrückt. Für identische Indizes i und j liefert es den Wert 1, während es für ungleiche Indizes 0 ergibt. Die Dehnungen führen demnach nur zu einer Volumenänderung, aber nicht zu einer Scherung oder Änderung der Geometrie. Führt man die Kronecker-Deltas in Gleichung 2.12 aus und setzt die erhaltenen Ausdrücke in Gleichung 2.9 unter Verwendung der Ingenieur-Dehnungen aus Gleichung 2.10 ein, so erhält man den für die späteren Berechnungen in der ANSYS-usermat genutzten Zusammenhang

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \end{pmatrix} = \mathbf{C} \left[\begin{pmatrix} \epsilon_{11}^{Ing} \\ \epsilon_{22}^{Ing} \\ \epsilon_{33}^{Ing} \\ \epsilon_{12}^{Ing} \\ \epsilon_{23}^{Ing} \\ \epsilon_{13}^{Ing} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \alpha_{CTE} \cdot (T - T_0) \\ \alpha_{CTE} \cdot (T - T_0) \\ \alpha_{CTE} \cdot (T - T_0) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Delta S \\ \Delta S \\ \Delta S \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right] \quad (2.13)$$

$$\text{mit } \mathbf{C} = \begin{pmatrix} \lambda_L + 2\mu_L & \lambda_L & \lambda_L & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_L & \lambda_L + 2\mu_L & \lambda_L & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_L & \lambda_L & \lambda_L + 2\mu_L & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_L & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_L \end{pmatrix}.$$

KAPITEL 3

EXPERIMENTELLE UND SIMULATIVE METHODEN

In diesem Kapitel werden die experimentellen Analysemethoden sowie die verwendeten Simulationsmethoden kurz vorgestellt und sowohl ihre Grundlagen als auch ihre Handhabung näher erklärt.

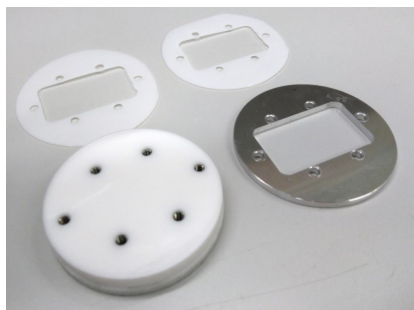
3.1 PROBENPRÄPARATION

Zur möglichst detailgenauen Modellierung der LED-Komponenten Vergussilikon und Konversionsschicht wird in diesem Kapitel auf die verschiedenen Probenarten eingegangen, mit denen die Alterung dieser Einzelkomponenten unabhängig vom LED-Bauteil untersucht werden kann. Für das Vergussilikon werden dabei Silikonplättchen und Zugproben hergestellt. Um die Konversionsschicht in der LED modellieren zu können, werden Konversionselemente angefertigt. Jede Probenart hat dabei ihre individuellen Besonderheiten und zu erfüllenden Eigenschaften, die im Herstellungsprozess für ein optimales Resultat beachtet werden müssen. Neben den abgeleiteten Probensystemen werden auch LED-Bauteile aufgebaut, sodass die Alterung der Modellsysteme auf die tatsächliche LED-Degradation zurückgeführt werden kann.

3.1.1 SILIKONPLÄTTCHEN

Für die Silikonproben ist es von oberster Priorität, dass beidseitig eine möglichst glatte planare Oberfläche, ähnlich der Vergussoberfläche in einer LED, vorliegt. Diese Oberflächenqualität ist vor allem für spätere optische Untersuchungen nötig. Andernfalls ist die Diskrepanz zwischen dem Modellsystem Klarsilikonprobe und der zu modellierenden Komponente im Bauteil, dem Vergussilikon, zu groß. Außerdem ist die Probendicke so gewählt, dass sie der maximalen Silikondicke in den meisten LED-Bauteilen, die etwa $500\ \mu\text{m}$ – $700\ \mu\text{m}$ beträgt, entspricht, um die größtmögliche Vergleichbarkeit zum LED-System zu erreichen. Die optische Oberflächenqualität für die Silikonproben wird dabei von der in Abbildung 3.1 gezeigten polierten Teflonplatte gewährleistet. Durch ihre eben polierte Oberfläche bilden sich keine ungewollten Abdrücke oder Fehler auf der Probenoberfläche ab, welche bei optischen Messungen zu unerwünschten Streueffekten führen können.

(a)



(b)



Abbildung 3.1: (a) In ihre Einzelteile zerlegte Gussform, bestehend aus einer $500\ \mu\text{m}$ Schablone (im Hintergrund), einer polierten Teflonunterlage (links) und einer Metallplatte (rechts). (b) Vollständig zusammengesetzte Gussform.

Die andere Seite kann durch ihre Grenzfläche mit der Umgebungsluft ebenfalls keine Schäden oder Unebenheiten aufweisen. Teflon ist auch deshalb von Vorteil, da Silikone im Gegensatz zu vielen anderen Materialien (z. B. Metalle) nicht auf einer Teflonoberfläche haften bleiben. Entsprechend lässt sich die Probe problemlos und rückstandslos ohne Beschädigungen von der Teflonplatte entfernen.

Um die Probenhöhe einhalten zu können, wird die Gussform bis zum oberen Rand der Schablone, welche die gewünschte Höhe der Proben aufweist, mit dem noch auszuhärtenden Silikon befüllt. Anschließend wird das Silikon gemäß den Herstellerangaben bzw. den Prozessparametern der LED-Fertigung im Ofen ausgehärtet.

Nach dem Aushärteprozess werden die Proben vereinzelt und auf die gewünschte Probengeometrie, die in Abbildung 3.2(b) dargestellt ist, mit einer Rasierklinge zugeschnitten. Dabei wird bei jeder Probe eine Ecke abgetrennt, um während der Alterung die Information über die Orientierung nicht zu verlieren. Durch diese, einer Simkarte aus Mobiltelefonen ähnlichen Geometrie, ist es zu jeder Zeit möglich, Ober- bzw. Unterseite aus dem Herstellungsprozess zu identifizieren.

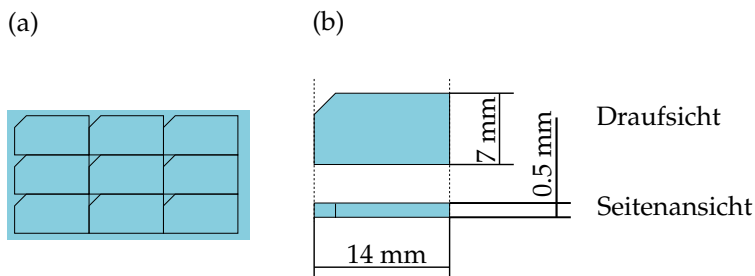


Abbildung 3.2: (a) Schematische Darstellung der Vereinzlung entsprechender Silikonproben, (b) finale geometrische Form der Silikonplättchen, sowohl in Draufsicht als auch in Seitenansicht.

So können gegebenenfalls Unterschiede nach der Alterung auf Ober- oder Unterseite zurückgeführt werden.

3.1.2 ZUGPROBEN AUS SILIKON

Neben den Silikonplättchen gibt es noch eine weitere Probenart für Klarsilikone. Zur Durchführung von Zugversuchen benötigt man spezielle knochenartig geformte Probenkörper. Im Gegensatz zu den Plättchen spielt bei diesen Probenkörpern die optische Oberflächenqualität eine untergeordnete Rolle, vielmehr ist die Geometrie der Probe entscheidend. Eine falsch gewählte Probengeometrie führt während der Zugprüfung zu Belastungen nahe der Halterung und nicht wie gewünscht in der Mitte der Probe. Daraus resultieren fehlerhafte Ergebnisse bezüglich der Materialstabilität.

Silikone besitzen oftmals eine Bruchdehnung von einigen hundert Prozent [59, 60]. Das bedeutet, dass bis zum Materialversagen ein Zugknochen aus Silikon auf das Mehrfache seiner ursprünglichen Länge gezogen werden kann. Wegen dieser Tatsache und weil für die Probenherstellung relativ große Mengen der teuren optischen Silikone benötigt werden, fiel die Wahl für die Geometrie des Zugknochens auf den relativ kurzen Zugprobentyp 2 nach ISO 37. Andernfalls besteht die Gefahr, dass der Verfahrensweg der verwendeten Zugmaschine nicht bis zur Bruchdehnung der elastischen Silikone ausreicht. Die Geometrie des gewählten Typs ist wie die extra dazu angefertigte Gussform, mit der insgesamt fünf Knochen gleichzeitig hergestellt werden können, in Abbildung 3.3 dargestellt. Als Material der Probenform wurde, wie schon für die Silikonplättchen in Kapitel 3.1.1, Teflon gewählt. Für

den Herstellungsprozess der Knochenform mittels CNC-Fräsmaschine wurden die Kanten leicht abgerundet, sodass ein Ausbrechen des Teflons während des Fräsvorgangs vermieden wird. Das Silikon wird dabei identisch zu Kapitel 3.1.1 zunächst im flüssigen Zustand in die Teflonform gefüllt, anschließend mit dem entsprechenden Temperaturprofil ausgehärtet und schließlich ohne einzureißen aus der Gussform entnommen.

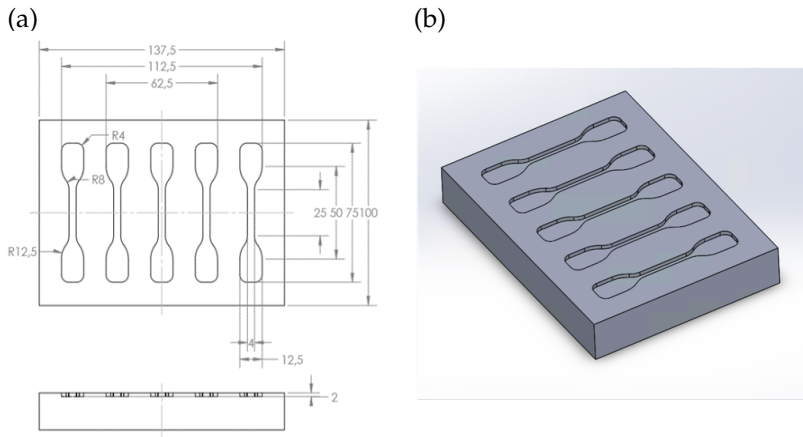


Abbildung 3.3: (a) Technische Zeichnung der Zugknochenform mit allen relevanten Maßen. (b) 3D-Ansicht der Knochenform. Diese ist zur besseren Sichtbarkeit in grau dargestellt.

3.1.3 KONVERSIONSELEMENT

Neben dem klaren Vergussilikon liefert vor allem auch die Konversionsschicht, bestehend aus in Silikon eingebettetem Leuchtstoff, einen wesentlichen Beitrag zur Bauteilalterung. Grund hierfür sind neben

der hohen thermischen Belastung durch Konversionswärme (Stokes-Verschiebung) auch die vielen Grenzflächen, welche aufgrund von Rissen und Delaminationen zur alterungsbedingten Veränderung des optischen Spektrums beitragen können. Delaminationen sind dabei Ablösungen der Konversionsschicht, z. B. vom Chip oder dem Gehäuse. Die Aufgabe ist daher, die Alterung dieser Komponente im Bauteil durch ein geeignetes Modellsystem abzubilden. Wie in Abbildung 3.4(b), besteht dieses Modellsystem aus zwei Schichten, dem Substrat und der Silikon-Leuchtstoffschicht. Für das Substrat wird aufgrund der einem LED-Chip ähnlichen thermischen Leitfähigkeit Saphirglas verwendet. Betrachtet man die Silikon-Leuchtstoff-Schicht wie in Abbildung 3.4(c) genauer, erkennt man die Feinstruktur, bestehend aus Silikon und Leuchtstoffpartikeln.

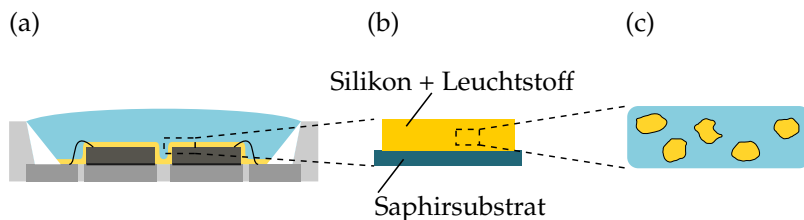


Abbildung 3.4: Das Modellsystem Konversionselement (b) ist direkt der Konversionsschicht einer LED (a) nachempfunden. Die Feinstruktur aus Silikon und Leuchtstoffpartikel ist in (c) dargestellt.

Für die Herstellung dieses Modellsystems sind einige Arbeitsschritte erforderlich. Als Erstes wird ein auf einer Seite angerauter Saphirwafer in $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ große Quadrate gesägt. Diese dienen als Grundplatte für das spätere Modellsystem. Anschließend werden die gesägten Einzelstücke gründlich mit Lösungsmittel gereinigt, um die Trägerplatten von jeglichen unerwünschten Feststoffen zu befreien.

Zur Entfernung von möglicher Restfeuchte werden die Substrate als Nächstes im Ofen bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 15 min ausgeheizt. Mit diesem Arbeitsschritt wird der Gefahr einer möglichen Ausgasung nach dem Aufbringen der Silikon-Leuchtstoff-Schicht Rechnung getragen.

Im nächsten Schritt wird die Silikon-Leuchtstoff-Mischung angesetzt. Dabei hat sich bei diesen Experimenten herausgestellt, dass ein Massenanteil von $w_{\text{Leuchtstoff}} = 60\%$ für den Leuchtstoff und ein Silikonanteil von $w_{\text{Silikon}} = 40\%$ das Optimum aus Verarbeitbarkeit und Modelliergenauigkeit im Vergleich zur sedimentierten Schicht im Bauteil darstellt. Die Konversionsschicht weist im Bauteil tatsächlich einen höheren Leuchtstoffgewichtsanteil von ca. $w_{\text{Leuchtstoff}} = 63\% - 67\%$ auf. Allerdings lässt sich eine solche Mischung aufgrund ihres hohen Leuchtstoffgehalts und den damit schlechten Fließeigenschaften nicht mehr mit den hier dargestellten Mitteln prozessieren.

Die Mischung der unterschiedlichen Leuchtstoffe entspricht dabei proportional der jeweiligen Zusammensetzung im Vergleichsbauteil. Das Silikon-Leuchtstoffgemisch wird mittels eines Handrakels auf das Substrat aufgebracht. Eine schematische Darstellung des Vorgangs ist in Abbildung 3.5 ersichtlich.

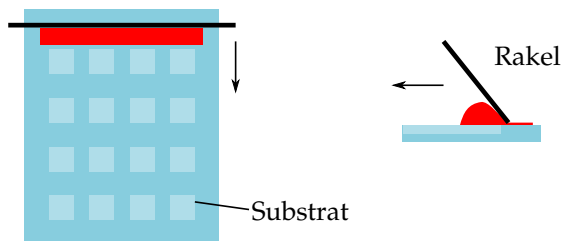


Abbildung 3.5: Darstellung des Rakelprozesses in Drauf- sowie in Seitenansicht. Das Rakel zieht die Silikon-Leuchtstoff-Paste über die Aufnahme, in der das Substrat eingelegt wurde.

Die gesägten Substrate werden dabei in die dafür vorgesehenen Aussparungen einer eigens gefertigten Aufnahmevorrichtung so eingelegt, dass die Leuchtstoffschicht auf die aufgeraute Seite aufgetragen wird. Grund hierfür ist die bessere Haftung auf der angerauten Oberfläche. Die zuvor vorbereitete und noch flüssige Silikon-Leuchtstoffmischung wird in ausreichender Menge etwas oberhalb der Substrate auf die Aufnahme aufgetragen. Das Rakel wird anschließend mit möglichst konstanter Geschwindigkeit über die Aufnahme gezogen, andernfalls würden sich unerwünschte Schlieren oder Streifen auf der Probe befinden, welche die optischen Eigenschaften der Proben beeinflussen können. Die fertig gerakelten Proben werden vorsichtig aus der Probenaufnahme entfernt, gegebenenfalls durch Abdecken vor Staub geschützt und anschließend im Ofen entsprechend der Herstellerangaben ausgehärtet.

Zur Einstellung der gewünschten Schichtdicke von etwa $100\ \mu\text{m}$ – $120\ \mu\text{m}$ werden zunächst Proben mit verschiedenen Abstandseinstellungen gerakelt und im Anschluss daran wird mit einem optischen Mikroskop die Dicke mittels Fokussierens auf Unter- und Oberseite der Leuchtstoffschicht bestimmt. Die passende Einstellung muss gegebenenfalls für jedes der untersuchten Silikone aufgrund unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften, z. B. verschiedener Viskositäten, angepasst werden. Nach dem Aushärten ist die Rückseite der Konversionselemente von Hand mit einer Rasierklinge von unerwünschten Silikonresten zu befreien. Außerdem wird bei den fertigen Proben, wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, eine Ecke des Konversionselements entfernt, um die Orientierungsinformation bei Messungen oder Alterungsmethoden zu garantieren.

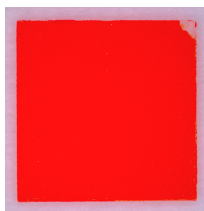


Abbildung 3.6: Gerakeltes rotes Konversionselement. Die obere rechte Ecke wird durch Entfernung der Silikon-Leuchtstoffschicht markiert.

3.1.4 LED-BAUTEILE

Für das Verständnis bzw. die Beschreibung der LED-Alterung ist es gerade für den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ansatz essenziell, dass neben den zuvor genannten Modellsystemen, die nur einen Teil der gesamten Bauteildegradation beschreiben, auch bei vollständig aufgebauten LEDs Zuverlässigkeitsuntersuchungen durchgeführt werden.

Dabei wird zum einen die Gesamtdegradation der LED ersichtlich und zum anderen zeigt sich durch den Vergleich mit der Alterung in den Modellsystemen, welchen Anteil gewisse Komponenten an der Gesamalterung des Bauteils haben.

Aus diesem Grund werden im hausinternen Assemblylabor LED-Aufbauten hergestellt. Diese aufgebauten LEDs entsprechen bis auf kleinere Abweichungen den Bauteilen, die kommerziell im Handel erworben werden können bzw. konnten. Um den Einfluss der Materialauswahl direkt auf die LED-Alterung herauszufinden, werden diese Bauteile für eine Vielzahl der Silikone aufgebaut, für die bereits Klarsilikonproben bzw. Konversionselemente angefertigt wurden. Die LEDs werden dabei mit einer für den Test relevanten Leuchtstoffmischung

in oft mehreren Iterationen auf den vorgesehenen Farbort eingestellt. Die final dazu verwendete Leuchtstoffmischung geht, wie schon in Kapitel 3.1.3 beschrieben, direkt in die Fertigung des Konversionselements ein.

Es werden insgesamt zwei Bauteiltypen näher untersucht. Die Wahl fällt dabei erstens auf eine thermisch sehr stabile Keramikbauform mit dem Namen Ceramos-Alpina. Bei dieser LED trägt hauptsächlich das Silikon zur Alterung bei, während das Keramikgehäuse selbst nicht altert. Diese Eigenschaft hat den Vorteil, dass die Bauteilalterung direkt auf die Silikonalterung zurückzuführen ist. Als zweite LED wird die Osconiq-3030 Bauform näher untersucht. Im Gegensatz zur sehr stabilen Ceramos-Alpina überlagern sich bei diesem Bauteil viele verschiedene Alterungsprozesse, was es für Alterungsuntersuchungen besonders interessant macht. Außerdem besitzt die Osconiq im Gegensatz zur Ceramos zwei Chips. Diese Tatsache beeinflusst die Alterung bzw. die beobachteten Alterungseffekte zusätzlich. Beide Bauteile sind in Abbildung 3.7 zu sehen.

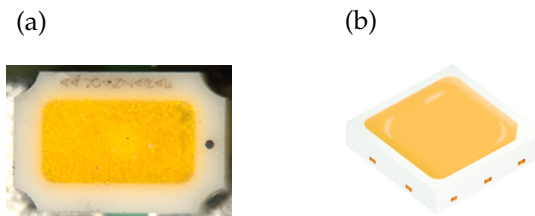


Abbildung 3.7: Darstellung der beiden untersuchten Bauformen. (a) Foto der Ceramos-Alpina. (b) Schematische Darstellung der Osconiq-3030.

3.2 ALTERUNGSMETHODEN

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die verwendeten Alterungsmethoden, welche für die Material-, Konversionselement- und Bauteilalterung angewendet werden. Außerdem werden die Vor- und Nachteile der einzelnen Alterungsarten beschrieben.

3.2.1 THERMISCHE AUSLAGERUNG

Vor der eigentlichen thermischen Auslagerung im Ofen werden alle Probensysteme durch ein vordefiniertes Lötprofil (siehe dazu Abbildung 3.8) in einem programmierbaren Ofen thermisch vorbelastet. Dieser Lötvorgang ist der thermischen Belastung eines Lötprozesses,

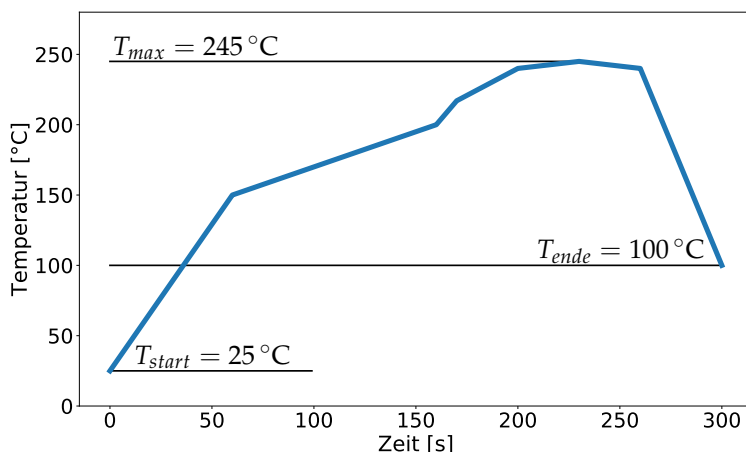


Abbildung 3.8: Darstellung des verwendeten Lötprofils zur thermischen Vorbelastung als Funktion von Zeit und Temperatur. Lötprofil entnommen aus [61].

der dem Auflöten des LED-Bauteils auf eine Platine entspricht, nachempfunden. Die kurze Vorbehandlung stellt sicher, dass die äußeren Gegebenheiten der Materialalterung exakt denen der Degradation in einem betriebenen LED-Bauteil entsprechen.

Anschließend werden die Proben einzeln zuordenbar bei konstanter Temperatur im Ofen ausgelagert. Eine schematische Darstellung für die Probentypen (Klarsilikonplättchen, Konversionselement und LED) ist in Abbildung 3.9 ersichtlich. Die Silikonplättchen werden dabei, wie die hier nicht gezeigten Zugknochen, schräg auf das Ofenblech gelegt, um möglichst wenig interne Spannungen im Material zu erzeugen. Dies hat den Vorteil, dass damit sichergestellt werden kann, dass die Materialschädigung nahezu ausschließlich auf die thermische Belastung zurückzuführen ist und nicht auf eine zusätzliche durch geometrische Rahmenbedingungen hervorgerufene Spannungsbeanspruchung. Konversionselement und LED werden mit der Unterseite auf dem Ofenblech platziert. Die Proben werden dabei nicht direkt beschriftet, sondern die Zuordenbarkeit wird durch die Beschriftung am Ofenblech sichergestellt. Eine Kontamination durch Fremdmaterialien kann somit ausgeschlossen werden.

Bei der thermischen Auslagerung ist insbesondere darauf zu achten, dass eine nicht zu starke Temperaturbeschleunigung gewählt wird.



Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Anordnung der Proben zur Alterung auf dem Ofenblech. Von links nach rechts: Klarsilikonplättchen, Konversionselement und LED.

Andernfalls werden chemische Prozesse oder Alterungsreaktionen angeregt, die unter Betriebsbedingungen nicht eintreten können. Dieses thermische Regime sollte für die Alterung nicht verlassen werden. Für Silikonproben zeigte sich bei vorangegangenen von OSRAM durchgeführten Untersuchungen, dass dabei der Temperaturbereich zwischen $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine geeignete Temperaturbeschleunigung darstellt. Die untere Grenze des Temperaturbereichs von $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ entspricht dabei der Maximaltemperatur, die in einer Hochleistungs-LED bei typischen Stromdichten von $1 - 1.5\text{ A mm}^{-2}$ erreicht wird [15]. Dass die obere Grenze der Alterungsbedingungen nicht zu harsch gewählt wurde, zeigt sich bei der Berechnung der Temperaturbeschleunigung, die im nachfolgenden Kapitel 4.1.1 durchgeführt wird. Ist eine Temperaturbeschleunigung bestimmbar, wurde das Temperaturregime nicht verlassen. Die Alterung läuft demnach für höhere Temperaturen nur schneller ab als für niedrigere. Die zugrundeliegenden Alterungseffekte sind allerdings für alle Temperaturen identisch.

Für die Materialalterung wird der oben genannte Temperaturbereich äquidistant unterteilt. Die Alterung findet demnach bei $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt. Nachdem Alterungsmechanismen stark von der Temperatur beschleunigt werden können und somit ein Fehler in der Ofentemperatur starken Einfluss auf das Alterungsergebnis hat, wird vor Versuchsstart jeder Ofen mit einem Messfühler kalibriert und auf den Sollwert eingestellt.

Die Proben werden dabei nach 168 h, 500 h und 1000 h oder weiteren dazwischenliegenden Zeiten aus den Öfen entnommen und mit dem entsprechenden Messequipment aus Kapitel 3.3 vermessen, ehe sie weiter gealtert werden. Es gibt dabei immer mindestens zwei Proben

je Alterungsbedingung. Eine Alterungsbedingung setzt sich dabei aus einer Temperatur und einer Alterungszeit, z. B. 500 h bei 200 °C, zusammen. Durch mehrere Proben pro Bedingung kann ausgeschlossen werden, dass z. B. ein durch falsches Handling hervorgerufener Massenverlust fälschlicherweise als Alterungseffekt interpretiert wird. Da allerdings alle Proben im selben kalibrierten Ofen gealtert werden, macht eine größere Probenanzahl pro Bedingung wenig Sinn. Die Materialalterung läuft für diese Proben nämlich nahezu identisch ab. Die Streuung eines Materialparameters bei einer Alterungsbedingung ist nämlich klein gegenüber der Materialveränderung über die gesamte Alterungsdauer. Zur Bestimmung der Temperaturbeschleunigung ist es deshalb wichtiger, dass ausreichend viele Alterungsbedingungen für verschiedenen Zeiten und Temperaturen vorliegen.

Ein großer Vorteil dieser Alterungsmethode ist, dass zu jedem Zeitpunkt die Temperatur und damit die Alterungsbedingung genau bekannt und für jeden Ort im Bauteil identisch ist. Die beobachteten Veränderungen in den optischen und mechanischen Eigenschaften können damit auf andere Zeiten und Temperaturen extrapoliert werden. Allerdings entspricht diese homogene Temperatur nicht der realistischen inhomogenen Temperaturverteilung in einem LED-Bauteil. Außerdem fehlt der explizite Einfluss von kurzweiligem blauen Licht, auch wenn dieser Effekt aufgrund der in Kapitel 2.3 vorgestellten chemischen Struktur von Silikonen bzw. wegen der enthaltenen Bindungen als gering betrachtet werden kann. Die Methode kann folglich nur qualitative Aussagen über die Bauteilalterung liefern, aber die gewonnenen Daten sind als Input für spätere Simulationen von großer Bedeutung.

3.2.2 ALTERUNG IM HIGHFLUX-TESTER

Der größte Nachteil der Alterung im Ofen ist, wie zuvor in Kapitel 3.2.1 beschrieben, die fehlende Möglichkeit, Proben zusätzlich mit blauem Licht zu bestrahlen. Eine Bestrahlung mit blauem Licht ist vor allem bei den Konversionselementen erstrebenswert, um die dabei entstehende inhomogene Temperaturverteilung in den Proben zu untersuchen. Der Wärmeeintrag entsteht dabei größtenteils durch die in Kapitel 2.2 beschriebene Konversionswärme bei der Umwandlung von blauem in rotes/gelbes Licht.

Mit den bei OSRAM entwickelten Highflux-Testern kann, ähnlich wie im LED-Bauteil, eine solche inhomogene Temperaturverteilung in den Konversionselementen erzeugt werden. Ein Tester ist schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt. Bei dieser Alterungsmethode kann sowohl Temperatur- als auch Blaulichtalterung nahezu beliebig kombiniert werden. Die maximale Bestrahlungsstärke im Zentrum der Probe entspricht in etwa 50 W cm^{-2} , die Umgebungstemperatur kann von Raumtemperatur bis ca. 220°C eingestellt werden.

Eine große Schwierigkeit ist dabei die Temperaturkontrolle des Probenkörpers. Deshalb wird, wie in Kapitel 3.1.3 ausgeführt, thermisch hoch leitendes Saphirglas als Substrat verwendet, sodass die Temperatur zwischen Heizsystem und Probenkörper schnell äquilibriert, Temperaturabweichungen vernachlässigbar bleiben und bei der Alterung ein Wärmestau verhindert werden kann. Zur Vermeidung von zusätzlicher Erwärmung durch die Lichtquelle ist diese, wie in Abbildung 3.10 gezeigt, räumlich von der Probe getrennt und die von der LED erzeugte Wärme wird mittels Wasserkühlung abgeführt. Das emittierte blaue Licht der LED ($\lambda_{Peak} = 442 \text{ nm}$) wird mit Hilfe eines Linsensystems

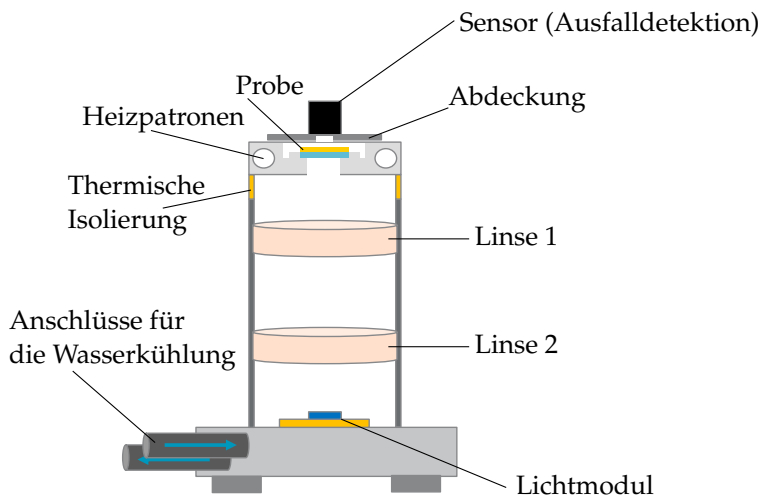


Abbildung 3.10: Schematische Skizze des Highflux-Tester-Aufbaus. Die Probe liegt im oberen Teil des Testers, während sich die Lichtquelle unten befindet. Die Probe kann sowohl durch das fokussierte blaue Licht des Lichtmoduls als auch den Wärmeeintrag der Heizpatronen gealtert werden.

auf den Probenkörper fokussiert.

Aufgrund der Tatsache, dass die Konversionselemente aus unterschiedlichen Matrixmaterialien bestehen und zusätzlich fertigungsbedingt eine Dickenvariation aufweisen, müssen alle Proben an den entsprechenden Testplätzen eingemessen werden. Es hat sich gezeigt, dass die bei offener Abdeckung gemessene Oberflächentemperatur der Plättchen eine gute Kalibriermöglichkeit darstellt. Die Proben werden zunächst auf die gewünschte Umgebungstemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und die Oberflächentemperaturmessung mittels eines vorher bei Raumtemperatur kalibrierten Pyrometers bestimmt. Abweichungen zwischen der am Steuergerät angezeigten und der berührungslos bestimmten Temperatur am Probenkörper können so durch Nach-

regelung am Steuergerät beseitigt werden. Im nächsten Schritt wird zusätzlich zur erhöhten Umgebungstemperatur die Probe mit blauem Licht bestrahlt. Dabei wird der Strom und die daraus resultierende Blaulichtintensität solange erhöht, bis sich ein Temperaturäquilibrium von ca. $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf der Oberfläche einstellt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3.11(a) dargestellt. Die so eingemessene Probe wird dann bei den gefunden Parametern, wie in Abbildung 3.11(b) erkennbar, gealtert. Dieser Prozess wird zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit für alle Probenkörper wiederholt. Die berührungslose Temperaturmessung ist deshalb unbedingt erforderlich, da ein Temperaturfühler ebenfalls blaues oder auch rotes Licht absorbieren würde. Die Messung überschätzt demnach die eigentliche Temperatur.

Die Proben werden analog zur thermischen Auslagerung in Kapitel 3.2.1 nach den identischen Zeiten (168 h, 500 h und 1000 h) entnommen und vermessen, ehe sie weiter gealtert werden können.

Ein großer Vorteil dieser Alterungsmethode ist, dass Konversionsele-

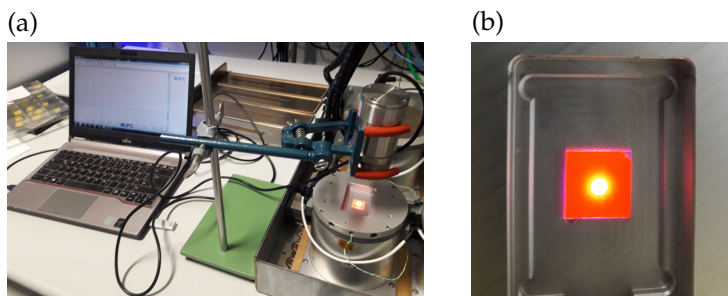


Abbildung 3.11: Die Kalibrierung eines Highflux-Testers ist in (a) dargestellt. Die Temperatur der Probe wird mit dem darüber platzierten Pyrometer bestimmt (rechts). Die Temperatur wird dabei am Laptop angezeigt (links). (b) zeigt die Alterung eines Konversionselements im Tester.

mente praktisch unter identischen Bedingungen wie in der LED gealtert werden können, ohne dabei ein gesamtes Bauteil aufbauen und Störeinflüsse anderer Komponenten berücksichtigen zu müssen. Als Nachteile sind die etwas eingeschränkte Geometrie und die fehlende absolute Temperaturkontrolle aufzuführen, da die Oberflächentemperatur nur bei geöffnetem Deckel bestimmt werden kann.

3.2.3 STEADY STATE LIFETIME TEST (SSLT)

Für die LED-Bauteilalterung wird ein steady state lifetime test (SSLT) durchgeführt. Die zu alternden LED-Bauteile werden dabei auf einen nummerierten Platz einer vorbereiteten Platine aufgelötet und unter Überstressbedingungen im Ofen betrieben. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 3.12.

Die optischen Spektren der Bauteile werden vor Testbeginn und nach bestimmten Readout-Zeiten gemessen. Die Degradation kann dann

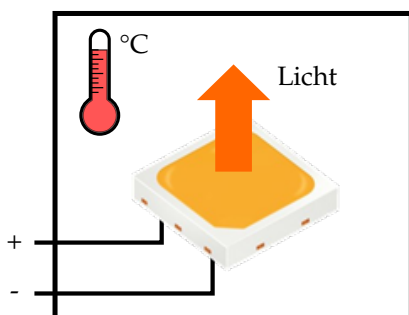


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des steady state lifetime tests (SSLT). Die LEDs werden dabei bei erhöhter Temperatur im Ofen betrieben.

anhand der Veränderung des optischen Spektrums, bzw. davon abgeleiteten Größen wie z. B. Farbortverschiebung oder der Veränderung des Lichtstroms, nachgewiesen werden. Außerdem kann zusätzlich eine optische Kontrolle unter dem Mikroskop erfolgen, sodass starke Materialveränderungen wie z. B. Risse oder Verfärbungen genau dann entdeckt werden können, wenn diese das erste Mal auftreten.

Bei dieser Testart gibt es, wie bei der Alterung im Highflux-Tester, zwei veränderliche Parameter. Zum einen kann die Stromstärke, mit der das Bauteil betrieben wird, variiert werden, was zu einer erhöhten Lichtintensität und damit neben einer höheren Temperatur auch zu einer stärkeren Inhomogenität der Temperaturverteilung in der LED führt. Zum anderen ist es möglich, die Bauteile bei verschiedenen Umgebungstemperaturen zu betreiben. Diese Testmethode stellt im Grunde eine sehr gute Möglichkeit einer beschleunigten Bauteilalterung unter realistischen Bedingungen dar. Allerdings überlagern sich in der LED viele Alterungsmechanismen, sodass die Vorhersage des Beitrags der Degradation einer einzelnen Komponente zur Gesamtalterung oftmals unmöglich ist.

3.3 MATERIALCHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

Nachdem in den beiden letzten Kapitel sowohl auf die Probenpräparation als auch auf die Alterungsmethoden eingegangen wurde, geht es in diesem Kapitel um Messmethoden, mit deren Hilfe sich die Materialveränderungen verfolgen lassen. Es werden dazu Messaufbauten beschrieben, die zur Bestimmung der Materialparameter, welche für die Bauteilalterung relevant sind, eingesetzt werden.

3.3.1 MASSEVERLUST UND VOLUMENSCHRUMPF

Kommerziell erhältliche Silikone bestehen aus einer Vielzahl von chemischen Verbindungen wie Monomere, Oligomere, Polymere sowie Additive wie Adhäsionsvermittler und Stabilisatoren. Nach dem Aushärten zeigen Silikone einen deutlichen Masseverlust und Volumenschwund, wenn sie längere Zeit auf Temperaturen über 150 °C erhitzt wurden. Vor allem die flüchtigen kurzkettigen Bestandteile gasen schon bei moderater Belastung aus dem Material aus.

Zur Quantifizierung dieses Sachverhalts werden die Klarsilikonproben vor und nach jedem Alterungsschritt mittels einer Analysenwaage der Firma Mettler-Toledo, die in Abbildung 3.13(a) zu sehen ist, gewogen. Diese ermöglicht eine Ablesegenauigkeit von 0.01 mg. Der gemessene Masseverlust ergibt sich aus der Differenz der Masse einer Probe vor und nach der Alterung. Da bei den weiteren Charakterisierungsmethoden oftmals kleine Beschädigungen am Silikon auftreten können, werden die Proben auch vor jedem weiteren Alterungsschritt bzw. jeder Nachalterung gewogen. So wird sichergestellt, dass die Be-

schädigungen nicht fälschlicherweise als Alterungseffekt interpretiert werden können.

Da Silikone hydrophob sind und während der Messung bei Raumtemperatur kein Wasser aufnehmen [62], ist es möglich, das Volumen bzw. die Dichte des Silikonkörpers unter Zuhilfenahme von Wasser zu bestimmen. Für diesen Zweck wird das Dichte-Kit der Firma Mettler-Toledo, das in Abbildung 3.13(a) zu sehen ist, verwendet. Die Messmethode funktioniert nach dem Archimedischen Prinzip, bei dem die Probe zunächst an Luft und anschließend in einer Flüssigkeit bekannter Dichte und Temperatur, in diesem Fall Wasser, gewogen wird. In der Praxis bedeutet dies, dass die Probe zunächst auf einem Teller an Luft und anschließend auf dem Messteller, der sich in Wasser bekannter Temperatur befindet, gewogen wird. Diese Messmethode ist schematisch in Abbildung 3.13(b) gezeigt. Die temperaturabhängige

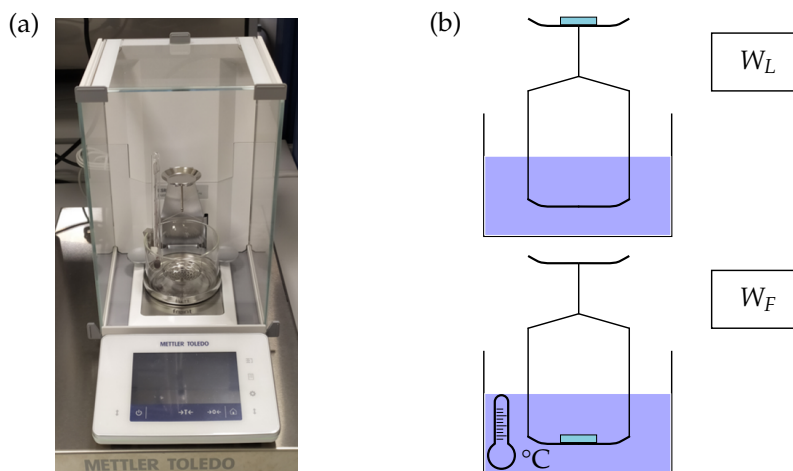


Abbildung 3.13: (a) zeigt die für die Versuche verwendete Präzisionswaage der Firma Mettler Toledo inklusive verbautem Dichtekit. Die Funktionsweise des Dichtekits ist beispielhaft in (b) zu sehen.

Dichte von Wasser ist dabei im Speicher der Waage hinterlegt und die Dichte ρ sowie das Volumen V der Probe werden automatisch von der Waage ausgegeben.

Bei den zugrundeliegenden Formeln wird im Nachfolgenden das Gewicht der Probe an Luft als W_L und das Gewicht der Probe in der Flüssigkeit als W_F bezeichnet. Die entsprechenden Dichten werden mit ρ_F für die Dichte der Flüssigkeit und ρ_L für die Luftdichte bezeichnet. Die Waage berechnet damit aus der Auftriebskraft die Größen ρ und V mit [63]

$$\rho = \frac{W_L}{W_L - W_F} \cdot (\rho_F - \rho_L) + \rho_L \quad (3.1)$$

$$V = \kappa \frac{W_L - W_F}{\rho_F - \rho_L}, \quad (3.2)$$

wobei $\kappa = 0.99985$ der Waagen-Korrekturfaktor ist, der den Luftauftrieb des Justiergewichts berücksichtigt [63]. Um die Messfehler $\Delta(\Delta V)$ und $\Delta(\Delta \rho)$ auf $\pm 0.6\%$ pro Alterungsbedingung einzugrenzen zu können, werden bei jeder Probe vier Messungen durchgeführt und diese anschließend gemittelt.

3.3.2 MIKROINDENTATION

Neben dem Volumenschrumpf zeigen Klarsilikone in der Alterung eine Veränderung ihrer Härte bzw. ihres E-Moduls. Für die Härtemessung wird das in Abbildung 3.14(a) gezeigte Mikroindentationsgerät LNP[®] nano touch verwendet. Bei dieser Messmethode wird eine kugel-

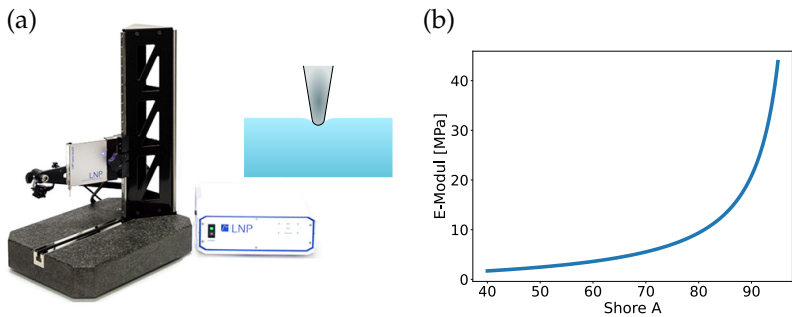


Abbildung 3.14: (a) Nano Indenter der Firma LNP[®] (links) [64] sowie eine schematische Darstellung der Indentation mit einer kugelförmigen Nadel in eine darunter liegende Probe. (rechts). (b) Abhängigkeit des E-Moduls von Shore A Werten. Für den Graphen wurde der Zusammenhang aus [65] verwendet.

förmige Spitze, die ebenfalls in Abbildung 3.14(a) zu sehen ist, mittels eines Linearmotors in das Material gedrückt. Die resultierende Kraft wird vom Sensor detektiert. Das Gerät ermöglicht also das simultane Messen von Kraft und Weg. Deshalb kann man beliebige Messmodi für die Materialprüfung auswählen z. B. sowohl eine konstante Eindringgeschwindigkeit als auch eine gleichbleibende Indentationskraft. Während der thermischen Alterung steigt die Härte von Silikon stark an. Dieser Anstieg lässt sich durch Bestimmung der für Kunststoffe oft verwendeten Shore A Härteskala nicht ausreichend genau bestimmen, weil bei Shore A Werten über 90 die zugrundeliegende Basisgröße, der Elastizitätsmodul, wie in Abbildung 3.14(b) ersichtlich wird, extrem ansteigt. Eine kleine Änderung im Shore A Wert liegt in diesem Bereich einer großen Änderung im Elastizitätsmodul zu Grunde. Es ergibt sich demnach ein erheblicher Messfehler, der eine valide Aussage in diesem Bereich nicht zulässt. Deshalb ist es wichtig, dass

eine Messmethode gewählt wird, mit der Silikone sowohl im weichen Anfangszustand als auch nach der Alterung gemessen werden können. Es kommt daher eine Mikroindentationsmessung zum Einsatz.

Für eine schnelle Probencharakterisierung zeigt eine Eindringtiefe von $70\ \mu\text{m}$ mit einer konstanten Ein- und Ausfahrgeschwindigkeit von $5\ \mu\text{m s}^{-1}$ und einem Nadelradius von $0.1\ \text{mm}$ einen sehr guten Messbereich, mit dem sich die Härte der Proben sowohl vor als auch nach der Alterung bestimmen lässt. Die Härte eines Materials wird dabei durch seine Steifigkeit H bestimmt. H ist definiert als

$$H = \frac{F_{max}}{s_{max}}, \quad (3.3)$$

wobei F_{max} die maximal gemessene Kraft und s_{max} die maximale Indentationstiefe darstellen. In Abbildung 3.15 sind diese Größen an einer Beispielmessung illustriert. Die obere der beiden blauen Kurven in Abbildung 3.15 ist dabei die Indentationskurve, bei der die Nadel in das Material gedrückt wird. Die untere Kurve ergibt sich beim Herausfahren der Nadel aus dem Material. Liegen beide Kurven übereinander, ist das gemessene Material völlig elastisch. Das Material entlastet sich folglich instantan auf die Belastung. Kommt es wie hier zu einer Hysterese, d. h. die beiden Kurven stimmen demnach nicht überein, so ist das Material visko-elastisch. Beim Herausfahren relaxiert das Material langsamer als die herausfahrende Nadel, folglich ist die Kraft auf die Nadel an jedem Ort geringer als beim Indentationsvorgang.

Das Gerät ermöglicht aus der zuvor gezeigten Indentationskurve die Bestimmung des E-Moduls der Probe. Der E-Modul wird dabei für das

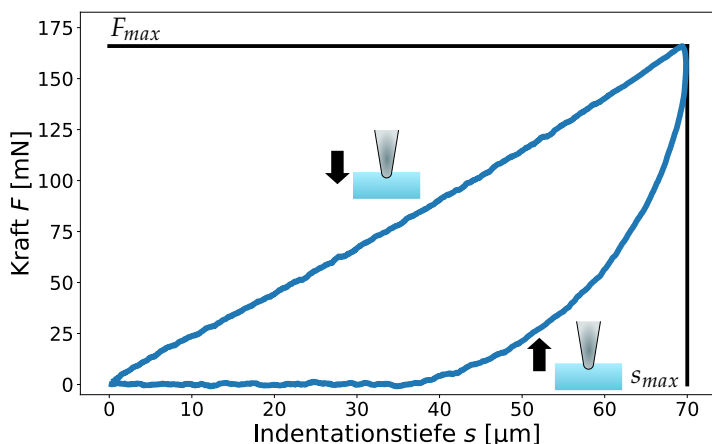


Abbildung 3.15: Beispielhafte Messkurve einer Mikroindentermessung bei einem Silikon. Maximalkraft F_{max} und maximale Eindringtiefe s_{max} sind entsprechend mit schwarzen Linien gekennzeichnet.

thermo-mechanische Modell aus Kapitel 2.4 benötigt. Der Hersteller gibt dazu eine vereinfachte Berechnungsformel [66]

$$E_P = \frac{1 - \nu_P^2}{\frac{\sqrt{A_{pro}}}{H} - \frac{1 - \nu_I^2}{E_I}} \quad (3.4)$$

für den E-Modul E_P der Probe an. Dabei ist ν_P die Querkontraktionszahl der Probe, ν_I ist die Poissonzahl der Indenterspitze, E_I der E-Modul der Indenterspitze, H die Steifigkeit des Materials und A_{pro} die projizierte Fläche auf die Probe. Die genaue Berechnungsformel wurde vom Hersteller allerdings nicht offengelegt. Mit Hilfe der entsprechenden Software von LNP[®] lässt sich der E-Modul nicht nur gemittelt über die gesamte Eindringtiefe ausgeben, sondern auch als Funktion der Eindringtiefe bzw. Dehnung berechnen.

Zur Charakterisierung der Materialalterung wird aber der gemittelte Wert verwendet. Zur Maximierung der effektiven Fläche, wird für die experimentelle Bestimmung mit der größten Spitze von $r = 0.2 \text{ mm}$ in das Material eingedrungen. Außerdem wird mit der geringst möglichen Geschwindigkeit von $0.2 \mu\text{m s}^{-1}$ indentiert, um zur Indentationsgeschwindigkeit proportionale Reibungseffekte so gering wie möglich zu halten. Die Indentationstiefe beträgt je nach Materialhärte $30 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$. Gerade vor dem Hintergrund, dass manche Silikone ein visko-elastisches Verhalten zeigen, also ihr Materialverhalten explizit von der Zeit und der Geschwindigkeit der Veränderung abhängt, ist eine möglichst niedrige Indentationsgeschwindigkeit für die E-Modulbestimmung sehr wichtig. Durch diese Messung im quasi-statischen Grenzfall wird sichergestellt, dass die Abweichung vom linear-elastischen Materialmodell aus Kapitel 2.4 möglichst gering ist. Bei der Betrachtung des Messfehlers über alle Alterungsdaten zeigte sich, dass dieser pro Alterungsbedingung mit $\pm 0.3 \text{ MPa}$ und für größere E-Modulwerte mit $\pm 6.5\%$ abgeschätzt werden kann.

Eine weitere Eigenschaft des LNP[®]-Gerätes ist es, dass neben der Messung von Klarsilikonproben, aufgrund der hohen Messgenauigkeit sowohl im Weg- als auch im Kraftbereich, dünne Schichten wie die hergestellten Konversionselemente vermessen werden können. Dabei ist wichtig, dass nur Messwerte herangezogen werden, bei denen die Indentation ca. 10% der Höhe der Silikon-Leuchtstoffschicht beträgt, andernfalls könnte die Messung durch das darunterliegende harte Saphirsubstrat beeinflusst werden [51].

Neben den Härtemessungen für die Modellsysteme kann auch die Silikonhärte direkt am Bauteil bestimmt werden. Dazu wird einfach auf

der Bauteiloberfläche indentiert und so die Härte des Vergussilikons bestimmt.

Außer der Härtemessung ermöglicht dieses Gerät auch die Messung der Probendicke, die gerade für die optischen Charakterisierungsmethoden von Bedeutung ist. Dazu berührt die Spitze zunächst den Probenhalter und anschließend die Probenoberseite. Die Differenz der beiden Werte ergibt die Probenhöhe.

3.3.3 ZUGPRÜFUNG

Silikone neigen bei der Alterung neben den diskutierten Veränderungen ihrer Eigenschaften außerdem zur Versprödung, d. h. ein Materialversagen tritt nach Alterung bei einer niedrigen Belastung bzw. Materialdehnung auf. Deshalb müssen neben Volumen und Elastizitätsmessungen auch Zugversuche durchgeführt werden, um auch diesen Effekt charakterisieren zu können.

Bei der Zugprüfung werden die gealterten sowie ungealterten Zugknochen solange gedehnt, bis Materialversagen eintritt. Der Knochen reißt dabei senkrecht zur Zug- bzw. Belastungsrichtung. Sämtliche Versuche werden dabei auf einer Zugmaschine der Firma Zwick Roell, die in Abbildung 3.16(a) zu sehen ist, bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Silikonknochen werden, wie in Abbildung 3.16(b) ersichtlich, zunächst vorsichtig in die Haltebacken geklemmt. Zur Vermeidung von Spannungsrissen sollten die Knochen je nach Alterungszustand nicht zu stark eingespannt werden, andernfalls ist mit einer Materialschädigung an den Einspannpunkten zu rechnen, welche die Messung verfälschen können. Anschließend werden die Knochen mit einer kleinen

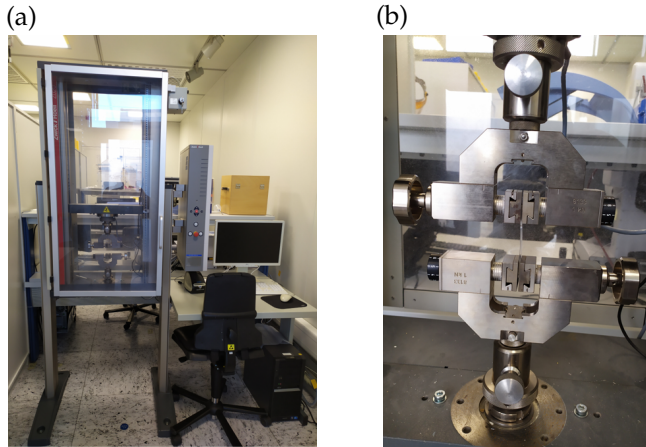


Abbildung 3.16: Die verwendete Universalzugmaschine der Firma ZwickRoell ist in (a) dargestellt. (b) zeigt einen eingespannten Silikonknochen zwischen den Haltebacken.

Vorkraft von 0.5 N vorgespannt. Der große Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass so die Ungenauigkeiten der manuellen Einspannung ausgeglichen werden. Die Knochen sind nach dem Einspannungsvorgang nicht gespannt und werden erst durch die Vorkraft so minimal belastet, sodass die Verfälschung des Messergebnisses zu vernachlässigen ist. Die Zugprüfung wird im nächsten Schritt mit einer konstanten Geschwindigkeit von 50 mm/min gestartet. Sie endet automatisch, sobald die gemessene Kraft unter einen gewissen Schwellwert abfällt, was bedeutet, dass die Probe gerissen ist. Die maximale Verfahrestrecke, Geschwindigkeit multipliziert mit Prüfdauer, ergibt die Dehnung des Materials. Diese wird relativ zur Ausgangslänge in % angegeben.

Mit Hilfe der vorgestellten drei Messmethoden (Schrumpf-, Härte- und Zugmessung) zur Quantifizierung der mechanischen Alterung lässt sich das Materialversagen im Bauteil vollständig beschreiben.

Die Materialbelastung wird bei gegebener Poissonzahl und Wärmeausdehnung nach Gleichung 2.13 nur durch den eindimensionalen Schrumpf ΔS sowie durch die Veränderung des E-Moduls E und die damit einhergehende Veränderung von μ_L und λ_L hervorgerufen. Die Bruchdehnungsergebnisse zeigen am Ende die maximale Belastbarkeit des Materials nach der jeweiligen Alterungsbedingung auf. Wird diese überschritten kommt es zum Materialversagen.

3.3.4 UV-VIS-SPEKTROSKOPIE

Neben den vorher beschriebenen mechanischen Charakterisierungsmethoden werden die Materialien auch optisch vermessen. Gerade die hohen Blaulichtintensitäten können bei einem durch Materialalterung hervorgerufenen veränderten Absorptionsverhalten schwere Schäden am Silikon verursachen. Durch eine erhöhte Absorption wird mehr blaues Licht in Wärme umgewandelt, was dann wiederum den Alterungsprozess beschleunigt. Eine weit verbreitete Möglichkeit zur Bestimmung der optisch relevanten Materialveränderung ist dabei die UV-VIS-Spektroskopie. Für diese Methode wird das Spektrometer UV-3600 Plus der Firma Shimadzu mit verbauter ISR1503 Integrationskugel verwendet. Der Messbereich dieses Aufbaus beträgt dabei maximal 200 nm – 2500 nm.

Eine Integrations- oder Ulbrichtkugel ist dabei eine mit einem hochreflektiven Material, in diesem Fall BaSO_4 , ausgekleidete Kugel. Mit dieser kann die gesamte Transmission in den Halbraum aufgefangen und detektiert werden. Durch die in der Kugel stattfindenden diffusen Reflexionen des Kugelmaterials herrscht an jedem Punkt auf der

Kugeloberfläche, welcher nicht direkt bestrahlt wird, die identische Bestrahlungsstärke, welche von den Detektoren erfasst wird.

Der Messaufbau der Transmissionsmessung ist mit dem zugehörigen Spektrometer in Abbildung 3.17 dargestellt. Für Reflexionsmessungen werden die bei der Transmissionsmessung mit Weißplatten abgedeckten Öffnungen als Probenpositionen genutzt. Der gebündelte Strahl der Lichtquelle trifft zunächst auf einen Monochromator bis er geteilt wird. Der Probenstrahl läuft erst durch die Probe, ehe er auf die Kugeloberfläche trifft. Der Referenzstrahl wird direkt in die Kugel geleitet. Durch die abwechselnde Messung von Proben- und Referenzstrahl können z. B. Intensitätsschwankungen der Lichtquelle korrigiert werden [67]. Vergleicht man die Messungen ohne eingelegte Probe und im anderen Fall mit platzierter Probe, so erhält man die Transmission für jede Wellenlänge λ . Dabei wird sowohl bei der Kalibrier- wie auch bei der Probenmessung der Messbereich mit einer für beide Messungen identischen Schrittweite $\Delta\lambda$ durchfahren.

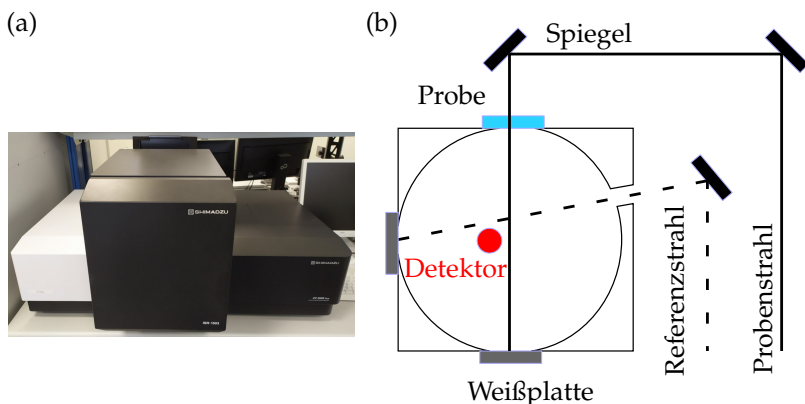


Abbildung 3.17: Das verwendete Spektrometer ist in (a) erkennbar. In (b) ist der Strahlengang für die Transmissionsmessung ersichtlich. In Anlehnung an [68].

3.3.5 FTIR-SPEKTROSKOPIE

Eine weitere spektroskopische Analysemöglichkeit stellt die in der Chemie weit verbreitete Fourier-Transform-infrared-spectroscopy (kurz FTIR-Spektroskopie) dar. Diese Methode macht sich die Tatsache zu Nutze, dass sich Molekülschwingungen bzw. die Vibrationsmoden chemischer Bindungen im infraroten Spektralbereich anregen lassen [69]. Trifft Infrarotstrahlung mit der Energie, die exakt einer Molekülschwingung entspricht, auf eine entsprechende Probe, so wird das Molekül zu einer Schwingung angeregt und die Strahlung absorbiert. Nachdem jedes chemische Molekül für sich charakteristische Absorptionspeaks aufweist, kann aus dem Spektrum auf die chemische Struktur und die im Probenkörper enthaltenen Verbindungen rückgeschlossen werden [69]. Für diesen Zweck existiert eine Vielzahl an entsprechenden Datenbanken, in denen die einzelnen Schwingungen mit den zugehörigen Verbindungen hinterlegt sind.

Die Messungen werden dabei mit dem Gerät Tensor 27 mit Hyperion IR-Mikroskop von Bruker durchgeführt. Für die Messung an Probenoberflächen wird ein hochbrechender ATR(attenuated-total-reflexion)-Kristall, d. h. mit abgeschwächter Totalreflexion, verwendet. Eine Veranschaulichung der Funktionsweise eines ATR-FTIR Spektrometers wird dabei in Abbildung 3.18 gezeigt.

Der Aufbau lässt sich in zwei Teile aufteilen, in das Interferometer und die Probeninteraktion mittels des Kristalls. Zunächst trifft der Strahl einer breitbandigen IR-Quelle auf einen Strahlteiler, der den Infrarotstrahl in zwei Teile aufspaltet. Der eine Strahlteil trifft auf einen ortsfesten Spiegel, während der andere Teil auf einen beweglichen Spiegel auftrifft. Anschließend werden beide Strahlen am

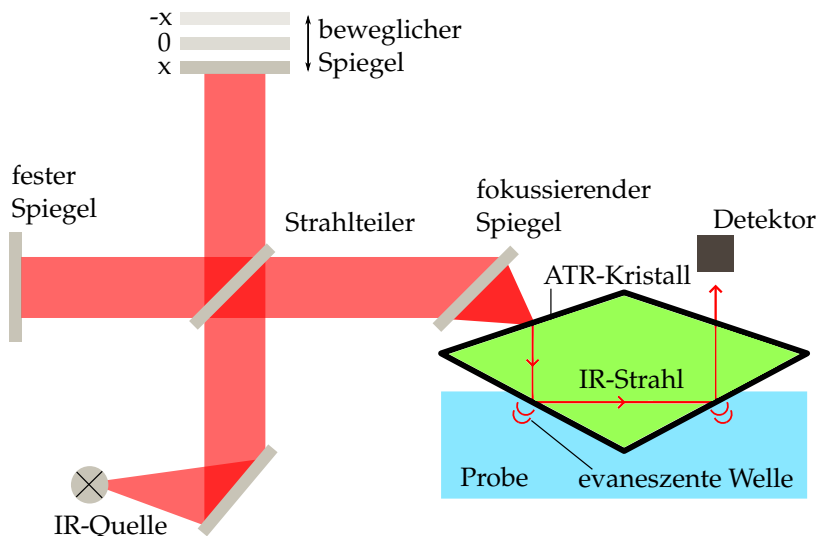


Abbildung 3.18: Schematischer Aufbau eines ATR-FTIR-Spektrometers. ATR-Kristall und Probe sind zur besseren Darstellung vergrößert abgebildet [70, 71].

Strahlteiler wiedervereignet und interferieren. Je nach Position des von $-x$ bis x beweglichen Spiegels können die Strahlen aufgrund des resultierenden Gangunterschieds für jede enthaltene Wellenlänge jeden Zustand zwischen konstruktiver oder destruktiver Interferenz ausbilden [70, 71].

Dieser interferierte Strahl wird anschließend in den ATR-Kristall eingekoppelt. Der ATR-Kristall wird dabei in die Probe gepresst, sodass die beiden Oberflächen in Kontakt treten. Durch den sehr hohen Brechungsindex des aus Germanium bestehenden Kristalls kommt es zu einer abgeschwächten Totalreflexion an der Grenzfläche der beiden Medien. An dieser Grenzfläche bildet sich nach den Maxwell-Gleichungen eine exponentiell in die Probe abfallende

evaneszente Welle aus [71]. Da allerdings die Probe aufgrund ihrer Vibrationsmoden bestimmte Wellenlängen absorbiert, kommt es zu einer Teilabsorption der evaneszenten Welle. Diese Absorption hat zur Folge, dass sich auch die Reflektivität $r(\lambda)$ des eingekoppelten IR-Strahls als Funktion der Wellenlänge reduziert. Es kann gezeigt werden, dass für die Reflektivität [72]

$$r(\lambda) = 1 - \alpha(\lambda) \cdot d_{eff} \quad (3.5)$$

gilt. Wobei $\alpha(\lambda)$ der Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge ist und d_{eff} die effektive Dicke der absorbierenden Schicht in der Probe darstellt. Man erhält für jeden Verfahrensweg zwischen $-x$ und x ein durch die Probe verändertes Intensitätssignal $I(x)$ am Detektor. Mittels der für das Verfahren namensgebenden Fouriertransformation erhält man aus dem Intensitätssignal als Funktion des Verfahrenswegs $I(x)$ das Spektrum $I(\tilde{\nu})$ als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ [70]. Durch Vergleich mit dem Referenzspektrum ohne Probe lässt sich aus der Probenmessung das Absorptionsspektrum für die einzelnen Wellenzahlen bestimmen.

Für die Messmethode ist es außerdem wichtig, dass die Probe eine gewisse Mindestdicke aufweist. Als Faustregel gilt, dass die Probe dabei die Dicke der maximalen Wellenlänge aufweisen sollte [71]. Die vermessenen Proben lagen hier allerdings weit über dem geforderten Minimum von etwa $d_{min} \approx 1/500 \text{ cm}^{-1} = 20 \mu\text{m}$.

3.3.6 INTEGRATIONSKUGEL

Neben dem kommerziell erhältlichen Spektrometer aus Kapitel 3.3.4 werden zusätzlich auch Messungen mit einer separaten Integrationskugel (Typ UPB-150-ARTA) der Firma Gigahertz Optik durchgeführt. Dieser Aufbau ermöglicht sehr flexible Umbauten für eine Vielzahl von Messungen. Das Licht wird dabei über einen Lichtwellenleiter und ein Linsensystem in die Kugel geleitet. Zur Auswertung wird, wie in Abbildung 3.19(a) zu sehen, an der Kugelunterseite ein weiteres Glasfaserkabel angebracht, welches das Licht aus der Kugel an ein Spektrometer leitet. Um diesen Wellenleiter vor direkter Bestrahlung zu schützen, ist zusätzlich eine Abdeckung in der Kugel vorhanden. Zur Abschirmung von Umgebungslicht, wird die Integrationskugel während der Messungen in einer mobilen Dunkelkammer platziert. Die Klarsilikonproben werden in der Kugelmitte positioniert, ehe sie von einer breitbandigen Weißlichtquelle bestrahlt werden. Der Ver-

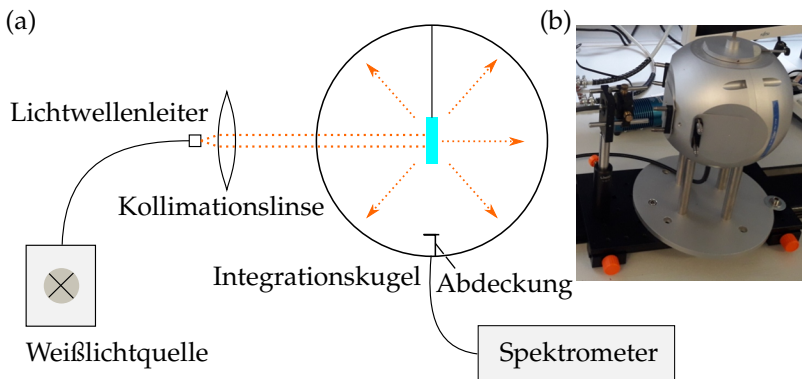


Abbildung 3.19: (a) Schematischer Aufbau des Integrationskugelmessplatzes (b) Foto der verwendeten Integrationskugel.

gleich von Messungen mit und ohne Probe gibt Auskunft über die Absorption, welche in der Probe stattgefunden hat, da sowohl reflektiertes als auch transmittiertes Licht in der Kugel verbleiben. Die Absorption in Prozent ergibt sich für jede Wellenlänge λ aus

$$A(\lambda) = 100 \cdot \left(1 - \frac{\Phi_{\lambda}^{Probe}(\lambda)}{\Phi_{\lambda}^{Referenz}(\lambda)} \right). \quad (3.6)$$

$\Phi_{\lambda}^{Probe}(\lambda) = d\Phi_e^{Probe} / d\lambda$ ist dabei der spektrale Strahlungsfluss der Probenmessung. $\Phi_{\lambda}^{Referenz}(\lambda)$ ist der spektrale Strahlungsfluss der Referenzmessung ohne Probe. Bei bekannter Dicke d_p der Probe, die mittels des Indenters aus Kapitel 3.3.2 bestimmt werden kann, ergibt sich der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ aus dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz zu

$$\alpha(\lambda) = - \frac{\ln [1 - A(\lambda)/100]}{d_p}, \quad (3.7)$$

sofern Mehrfachabsorptionseffekte in der Kugel vernachlässigt werden. Da die Probengeometrie bei den Klarsilikonproben klein im Verhältnis zum Kugeldurchmesser von 150 mm ist, ist diese Näherung aber gerechtfertigt. Für die Materialalterung in der LED ist dabei vor allem die Absorption im Chipwellenlängenbereich (440 nm – 460 nm) von Interesse. Dabei wird zunächst mit Gleichung 3.6 die mittlere Absorption in diesem Bereich bestimmt. Anschließend wird für das gemessene Klarsilikonplättchen mit Gleichung 3.7 das entsprechende α berechnet.

Für Konversionselemente kann der Aufbau angepasst werden. Die Konversionsplättchen können sowohl mit einer blauen Lichtquelle

als auch mit einer roten Lichtquelle bestrahlt werden. Als Lichtquelle fungieren dabei die Highflux-Tester aus Kapitel 3.2.2, wobei dafür ein Tester mit einem roten Lichtmodul ausgestattet wurde. Die Highflux-Tester werden dabei mit einer stabilen Stromquelle betrieben, damit das abgegebene Licht der Highflux-Tester zeitlich möglichst konstant bleibt. Beim Aufbau aus Abbildung 3.19(a) wird somit lediglich die Weißlichtquelle ersetzt. Mit dem Aufbau ist es außerdem möglich, sowohl eine Transmissionsmessung als auch eine Messung in zentraler Position durchzuführen (siehe dazu Abbildung 3.20).

Aufgrund der auftretenden Konversion ist es kaum möglich, einen kommerziell erhältlichen Aufbau für solche Messungen zu finden. So ermöglicht das in Kapitel 3.3.4 vorgestellte Shimadzu UV-3600 Plus aufgrund der fehlenden Wellenlängenauflösung der Detektoren keine solchen Messungen. Vielmehr ist ein kalibriertes Spektrometer nötig, welches das in der Kugel befindliche Licht über die Wellenlänge auflösen kann.

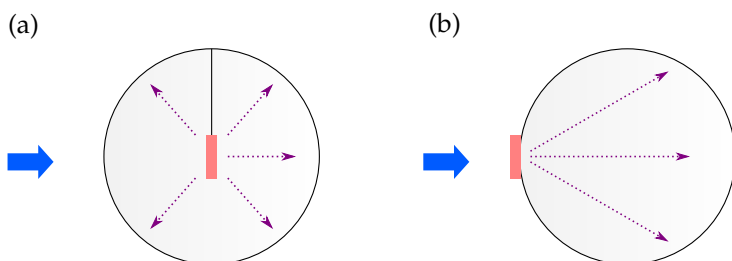


Abbildung 3.20: Messaufbau für die Integrationskugelmessung der Konversionselemente. (a) zeigt den Aufbau für eine Messung des Konversionsplättchens in zentraler Position. (b) stellt die Transmissionsmessung dar.

3.3.7 GONIOMETER

Neben den integrativen Verfahren, welche die gesamte Abstrahlcharakteristik (Kugelmessung in Zentralposition) oder einen Halbraum (Transmissionsmessung) erfassen, liefert das Goniometer Informationen über die winkelabhängige, lokale Änderung des Spektrums.

Der Aufbau, welcher in Abbildung 3.21(a) dargestellt ist, wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit von Lena Fuchshuber konstruiert und in Betrieb genommen [73]. Ein eigens konstruierter Aufbau war deshalb nötig, weil für die winkelabhängige Messung der Konversionsplättchen eine geeignete kollimierte Blaulichtquelle benötigt wird, welche die Probe beleuchtet. Kommerziell erhältliche Geräte hätten deshalb nicht ohne weitere Umbauten für diese Zwecke verwendet werden können. Es war somit einfacher und kostengünstiger, ein neues Go-

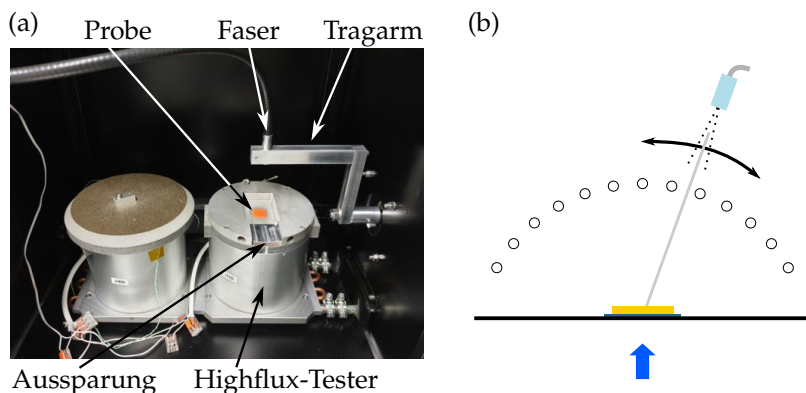


Abbildung 3.21: Der Goniometeraufbau ist in (a) dargestellt [73]. Die zusätzlich eingefügte Aussparung zur Erweiterung des Messbereichs ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. (b) zeigt schematisch die Funktionsweise des Goniometers. Ein Lichtwellenleiter rotiert dabei um ein vom Highflux-Tester bestrahltes Konversionselement.

niometer, um den als Lichtquelle fungierenden Highflux-Tester zu konstruieren, als ein kommerzielles Gerät für diese Zwecke zu modifizieren. Der Highflux-Tester wurde dabei um eine Aussparung, welche in Abbildung 3.21(a) erkennbar ist, erweitert. Grund hierfür ist, dass es andernfalls zu einer Einschränkung des Messbereichs kommen würde, z. B. wäre keine Messung bei 80° möglich. Die zu messenden Konversionselemente werden analog zur Alterung (Kapitel 3.2.2) in die dafür vorgesehene Probenposition eingelegt. Um störendes bzw. verfälschendes Umgebungslicht von der Konstruktion fernzuhalten, ist der gesamte Aufbau von einer eigens konstruierten Dunkelkammer umgeben. Für die winkelabhängige Messung wird mittels eines Schrittmotors die optische Faser, wie schematisch in Abbildung 3.21(b) zu sehen ist, mit Hilfe eines Tragarms halbkreisförmig um die Probe bewegt [73]. In beliebig wählbaren Winkelschritten mit einer Mindestauflösung von 2° kann dabei voll automatisiert eine winkelabhängige Schar an Spektren der vom Highflux-Tester bestrahlten Probe aufgenommen werden.

Wie bei den in Kapitel 3.3.6 vorgestellten Integrationskugelmessungen, wird der Highflux-Tester wieder von einer zeitlich stabilen Stromquelle versorgt.

3.4 SIMULATIONSMETHODEN

Die experimentellen Ergebnisse bilden die Grundlage für LED-Bauteilsimulationen. Diese Simulationen dienen der Abschätzung von Lebensdauern und ermöglichen ein besseres Verständnis der beobachteten Alterung. Daraus lassen sich wichtige Informationen zur Material- und Designoptimierung ableiten. Deshalb werden die in dieser Arbeit verwendeten Simulationsmethoden kurz vorgestellt.

3.4.1 VEREINFACHTER RAY-TRACER

Für einfache optische Simulationen wird ein von OSRAM selbst entwickelter vereinfachter eindimensionaler Ray-Tracer verwendet. Dieses Programm wird in der Produktion zur Farbortsteuerung einzelner LEDs verwendet. Das Simulationsprogramm berechnet dabei, mit welcher Leuchtstoffkombination und Leuchtstoffkonzentration man einen bestimmten Farbort im jeweiligen LED-Bauteil erhält.

Für diese Arbeit wird das Programm dahingehend umgebaut, dass neben der korrekten Simulation des optischen Spektrums, sowohl für Bauteile als auch Konversionselemente, die spektralen Alterungseffekte implementiert werden können. Um die Auswirkungen der Alterung im Spektrum simulieren zu können, werden einzelne optische Parameter wie Lichtstreuung oder die Winkelverteilung des emittierten Chiplichts so verändert, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten erzielt wird.

3.4.2 FINITE-ELEMENTE-METHODE

Um die Materialalterung im Bauteil zu simulieren, wird auf die Finite-Elemente-Methode (kurz FEM) in Form des kommerziell verfügbaren Programms ANSYS zurückgegriffen. Die Wahl fiel deshalb auf dieses Programm, da es ANSYS erlaubt, mittels der benutzerdefinierten usermat-Routine eigene Materialmodelle aufzustellen. Diese Eigenschaft ist für die Simulation der Materialalterung entscheidend, da sich z. B. sowohl Volumen als auch die Elastizität der Materialien über Zeit sowie Temperatur verändern und diese Parameter in der Routine als Funktion hinterlegt sein müssen. Andernfalls ist eine Implementierung von benutzerdefinierten zeit- und temperaturabhängigen Materialverhalten nicht möglich.

Auch die direkte Schnittstelle zu benötigten Standardsimulationen wie z. B. die statische Berechnung der Temperaturverteilung im Bauteil ist als Vorteil zu nennen. Diese Daten können anschließend direkt für die Alterungssimulation angewendet werden.

Die hier durchgeführten thermo-mechanischen FEM-Simulationen orientieren sich an früheren Arbeiten zu diesem Thema bei OSRAM OS [31, 32]. Die grundlegende Neuentwicklung der usermat-Funktion zur Berücksichtigung der alterungsabhängigen Materialparameter war jedoch unumgänglich und von zentraler Bedeutung für den Erfolg dieser Arbeit.

KAPITEL 4

ALTERUNGSERGEBNISSE

4.1 ERGEBNISSE DER SILIKONALTERUNG

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Silikonalterung vorgestellt. Dabei wird zunächst auf die thermo-mechanischen Veränderungen eingegangen, ehe die optische Alterung der Materialien betrachtet wird. Neben der Beschreibung der Materialveränderungen wird für die Materialparameter eine Möglichkeit zur Inter- bzw. Extrapolation beschrieben. Abschließend werden die während der Alterung auftretenden Veränderungen chemischer Bindungen anhand von Infrarotspektren untersucht.

Um eine möglichst breite Palette der zu erwartenden Alterungseffekte zu erhalten, wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Materialien für die Silikonalterung ausgewählt. Die einzelnen Materialien sind dabei in der nachfolgenden Tabelle 4.1 zusammen mit ihren Besonderheiten aufgeführt.

4.1.1 THERMO-MECHANISCHE VERÄNDERUNGEN

Bei allen untersuchten Silikonen wurden thermo-mechanische Veränderungen beobachtet. Sämtliche Silikone zeigten während der, wie

Name	Brechungsindex	Einsatzgebiet und Besonderheiten des Materials
HRI-1	1.53	Aktuelles hochbrechendes Produktionssilikon für LEDs mit mittlerer Leistung.
HRI-1b	1.53	Temperatur- und blaulichtstabilisierte Variante von HRI-1
HRI-2	1.55	Ebenfalls in der Produktion verwendetes Silikon
HRI-3	1.53	Hochbrechendes Silikon mit höherem E-Modul
HRI-4	1.53	Hochbrechendes Silikon mit anderem Aushärtemechanismus (ohne Platin-Katalysator)
MRI-1	1.51	Silikon mit mittlerem Brechungsindex, ebenfalls in der Produktion verwendet.
MRI-2	1.47	Zweites Silikon mit mittlerem Brechungsindex
LRI-1	1.41	Silikon mit niedrigem Brechungsindex
LRI-1b	1.41	Vom Hersteller verbesserte Variante des ersten LRI-Silikons

Tabelle 4.1: Liste der untersuchten Silikone sowie ihrer Besonderheiten.

in Kapitel 3.2.1 beschriebenen, Ofenalterung, einen Masseverlust und einen damit einhergehenden Volumenschwund, welcher, wie in Kapitel 3.3.1 gezeigt, bestimmt wird.

Exemplarisch sind diese Materialveränderungen am Beispiel des HRI-1-Materials für alle Alterungsbedingungen in Abbildung 4.1(a) zu sehen. Man erkennt deutlich, dass der Volumenschwund des Materials bei hohen thermischen Belastungen bis zu 25 % betragen kann. Erwähnenswert ist ebenso, dass der Volumenschwund größtenteils durch den Masseverlust hervorgerufen wird, da die prozentuale Dichtezunahme für Silikone, ähnlich wie in Abbildung 4.1(b) erkennbar, betraglich deutlich geringer ausfällt als der prozentuale Volumenverlust. Gerade für die Entwicklung eines Schnelltests für Materialien ist diese Information durchaus relevant. So kann für eine erste schnelle Materialevaluierung auf die relativ zeitaufwendige Volumenbestimmung verzichtet werden. Eine relative Einschätzung

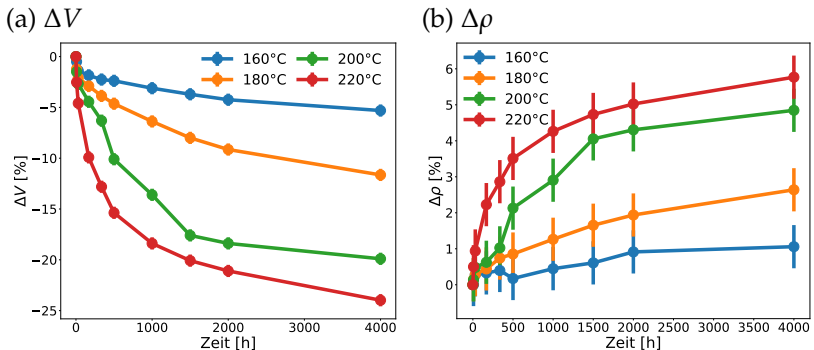


Abbildung 4.1: (a) Volumenschwund ΔV für das HRI-1-Silikon mit einem angenommenen Fehler von $\pm 0.6\%$ pro Messwert. (b) Dichtezunahme $\Delta\rho$ als Funktion von Zeit und Temperatur mit einer Messfehlerannahme von $\pm 0.6\%$ pro Messwert. Für die Messfehler siehe Kapitel 3.3.1.

der Materialien ist somit schon mit einer einfachen Massebestimmung möglich. Beim Vergleich des Volumenverlustes aller Silikone, wie in Abbildung 4.2 für 180 °C und 220 °C dargestellt, fällt auf, dass der Volumenschwund materialabhängig verläuft. Zwar konnte zwar keine Korrelation zwischen Brechungsindex und Volumenschwund gefunden werden, dafür zeigten sich einige andere Zusammenhänge. Die HRI-1-Varianten zeigen sowohl bei 180 °C als auch bei 220 °C mit den höchsten Volumenverlust aller untersuchten Silikone, während sich das LRI-1b-Silikon bei jeder Temperatur als sehr alterungsstabil erwies. Vergleicht man die Daten bei 180 °C (Abbildung 4.2(a)) mit denen bei 220 °C (Abbildung 4.2(b)), so erkennt man, dass für viele Silikone der Volumenschwund stark temperaturbeschleunigt abläuft, ihr Volumenschwund also mit steigender Temperatur zunimmt.

Allgemein kann gesagt werden, dass die vom Hersteller stabilisierten Versionen der Silikone besser abschneiden als die Ursprungsmaterialien. Bei den beiden Varianten des HRI-1-Silikons (HRI-1 und HRI-1b)

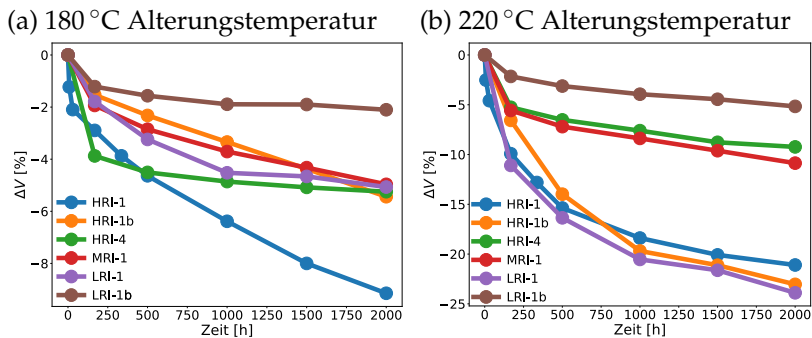


Abbildung 4.2: (a) Alterungsbedingter Volumenverlust ΔV bei 180 °C. (b) Alterungsbedingter Volumenverlust ΔV bei 220 °C. Zur besseren Darstellung werden die Daten nur für insgesamt sechs Silikone ohne Fehlerbalken gezeigt.

ist der Volumenverlust bei 220 °C, 2000 h zwar nahezu identisch, aber für weniger harsche Alterungsbedingungen ist das Alterungsverhalten der stabilisierten Variante (HRI-1b) besser. Dies wird aber vor allem bei den beiden niederbrechenden Silikone (LRI-1 und LRI-1b) ersichtlich, während das LRI-1b keine nennenswerte Alterung zeigt, besitzt das LRI-1-Material bei 220 °C den höchsten Volumenverlust aller Silikone im Test.

Das HRI-4-Material zeigt hinsichtlich des Volumenschrumpfes ein vielversprechendes Verhalten. Zwar verliert es gleich zu Beginn der Alterung sowohl bei 180 °C als auch bei 220 °C deutlich an Volumen. Allerdings verlaufen die darauffolgenden Datenpunkte sehr flach, d. h. das Material verhält sich langfristig sehr stabil. Dies könnte aber auch ein Indiz für einen nicht vollständig abgeschlossenen Aushärteprozess sein, da dieser chemisch anders verläuft als bei den restlichen Materialien.

Um das Langzeitverhalten der Materialveränderung modellieren zu können, werden die gemessenen Werte $\Delta m(t, T)$ bzw. $\Delta V(t, T)$ mittels einer Fitfunktion, die sowohl von der Zeit t als auch von der Temperatur T abhängig ist, inter- bzw. extrapoliert. Bei dem dafür verwendeten Ansatz handelt es sich um einen Weibull-Arrhenius-Zusammenhang, ausgeschrieben

$$\Delta m(t, T) / \Delta V(t, T) = a \cdot \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau(T)} \right)^b \right] \right) \quad (4.1)$$

$$\text{mit } \tau(T) = \exp \left[\frac{E_a}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (4.2)$$

$$\Leftrightarrow \ln [\tau(T)] = \frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (4.3)$$

welcher in ähnlicher Weise auch für die Vorhersage von LED-Bauteilen und in anderen Zuverlässigkeitsstudien verwendet wird [74, 75].

Die in Gleichung 4.1 gezeigte Weibull-Verteilungsfunktion setzt sich dabei wie folgt zusammen. Der Parameter a ist der asymptotische Wert für den Volumenschwund/Masseverlust, der für $t \rightarrow \infty$ angenommen wird und b ist ein Formparameter zur Veränderung der Kurvenform [74, 75]. $\tau(T)$ wird in der Literatur oft als Arrheniusbeschleunigungsfaktor oder charakteristische Zeit angegeben [74, 76]. Dieser beschreibt eine exponentielle Temperaturabhängigkeit des zugrundeliegenden Alterungsprozesses. E_a bezeichnet die Aktivierungsenergie für den Prozess und k_B ist die Boltzmannkonstante. T_0 stellt eine Referenztemperatur dar. Die Daten werden dabei so gefittet, dass für alle Temperaturen ein konstantes a sowie ein konstantes b gewählt wird.

Ein Arrheniuszusammenhang gilt streng genommen nur für chemische Reaktionen erster Ordnung, allerdings liefert die Arrhenius-Gleichung für eine Vielzahl an temperaturabhängigen Prozessen oder Experimenten phänomenologisch sehr gute Ergebnisse, bei denen die genauen mikroskopischen Effekte nicht bekannt sind [76]. Ähnlich verhält es sich auch bei den zuvor präsentierten Messdaten für Masseverlust und Volumenveränderung. Zwar ist eine Temperaturbeschleunigung erkennbar, aber über die genauen mikroskopischen Prozesse im Silikon ist zunächst nur wenig bekannt.

Zur Optimierung des Ergebnisses werden die Parameter a und b gesucht, die den quadratischen Fehler aus den vorhandenen M Messwerten und der damit resultierenden Fitfunktion minimal werden lassen.

Mathematisch für den Volumenschumpf ΔV ausgedrückt bedeutet das:

$$\text{finde } a, b | \min \left[\sum_{i=1}^M \left(\Delta V_{a,b}^{fit}(t_i, T_i) - \Delta V^i(t_i, T_i) \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

Dabei bezeichnet $\Delta V_{a,b}^{fit}(t_i, T_i)$ den zur Zeit t_i bei der Temperatur T_i mit der Fitfunktion und den Parametern a und b berechneten Volumenschumpf. Der bei den gleichen Bedingungen gemessene Wert wird mit $\Delta V^i(t_i, T_i)$ bezeichnet.

Dabei wird ein hierarchischer Ansatz für (a, b) gewählt. Für jedes Paar (a, b) wird für alle Temperaturen separat $\tau(T)$ berechnet. Die so gefundenen Werte für $\tau(T)$ werden anschließend, wie in Gleichung 4.3, als Gerade gefittet, um so die resultierende Aktivierungsenergie E_a sowie T_0 zu erhalten. Ausgehend von diesen Regressionskoeffizienten kann für jede Temperatur mit Gleichung 4.2 ein $\tau(T)$ berechnet werden. Mit a, b sowie dem für jede Temperatur berechneten $\tau(T)$ kann für alle Zeiten und Temperaturen mit Gleichung 4.1 $\Delta V_{a,b}^{fit}(t_i, T_i)$ und somit auch der Fehler in Gleichung 4.4 bestimmt werden. Eine Veranschaulichung des zuvor erklärten Fitprozesses ist in Abbildung 4.3 erkennbar.

Da die Fehlerberechnung für verschiedene Parameterpaare (a, b) sehr schnell abläuft, wird zunächst der Fehler aus Gleichung 4.4 auf einem äquidistanten und diskreten Gitter im (a, b) -Parameterraum berechnet. Anschließend wird der Fehler als Funktion von a und b interpoliert und dasjenige Paar (a, b) gewählt, welches den geringsten quadratischen Fehler aufweist. Ist eine weitere Optimierung für a und b erwünscht, kann im nächsten Schritt ein kleineres und feiner unterteiltes Gitter um das zuvor bestimmte Fehlerminimum gewählt werden.

Für den Volumenschrumpf ΔV des LRI-1-Silikons ist dieses Vorgehen in Abbildung 4.3(b) gezeigt. Zur besseren Darstellung ist dabei der Fehler aus Gleichung 4.4 logarithmisch aufgetragen.

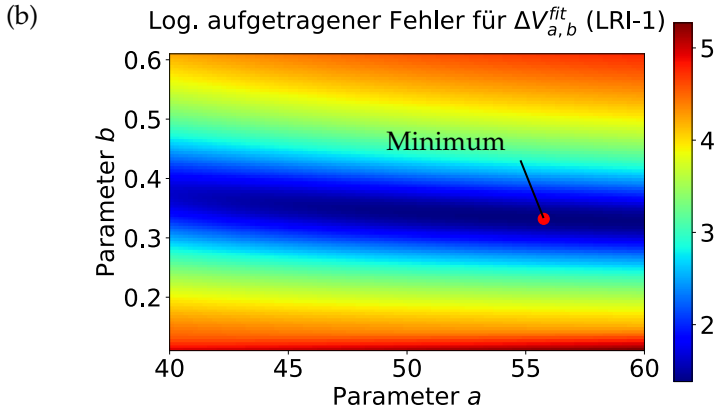
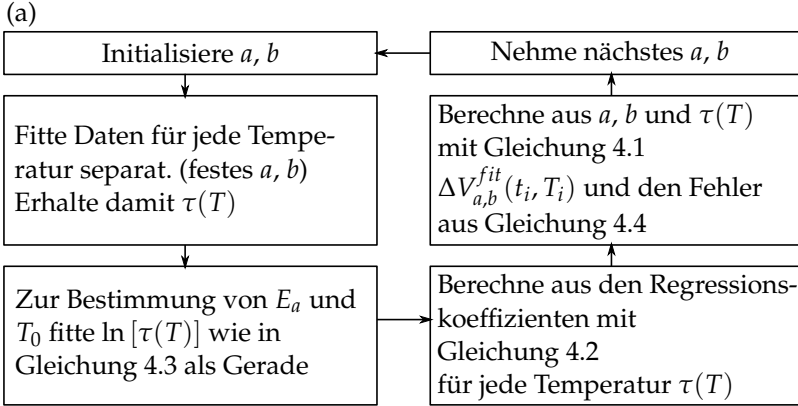


Abbildung 4.3: (a) Vorgehen zur Berechnung des Fehlers als Funktion von a und b . (b) Logarithmisch aufgetragener quadratischer Fehler aus Gleichung 4.4 beim gefitteten Volumenschrumpf $\Delta V_{a,b}^{fit}$ für das LRI-1-Silikon. Das Parameterpaar (a, b) , bei dem der Fehler minimal wird, ist als roter Punkt dargestellt.

Die gefitteten Funktionen sind für zwei Silikone in Abbildung 4.4(a) und Abbildung 4.5(a) dargestellt. Dabei wurde für die Fitfunktion eine absolute Temperaturungenauigkeit von $\Delta T_F = \pm 2^\circ\text{C}$ und ein relativer zeitlicher Auslesefehler von $\Delta t_F/t = \pm 0.1\%$ der Gesamtzeit angenommen. Dieser Fehler wird in dem Graphen durch das gefüllte verschiedenfarbige Band mit veränderlicher Dicke ausgedrückt, welche die eigentliche Fitfunktion (schwarz gestrichelte Linie) umschließt. Die obere Grenze dieser Fehlerbandbreite wird dabei mit der Fitfunktion für $\Delta V(t + \Delta t_F, T + \Delta T_F)$ berechnet, die untere Grenze entsprechend mit $\Delta V(t - \Delta t_F, T - \Delta T_F)$. Diese Fehlerabschätzung beinhaltet jedoch lediglich die Unsicherheit in Zeit und Temperatur. Der Umstand, dass veränderte Messwerte auch zu einer veränderten

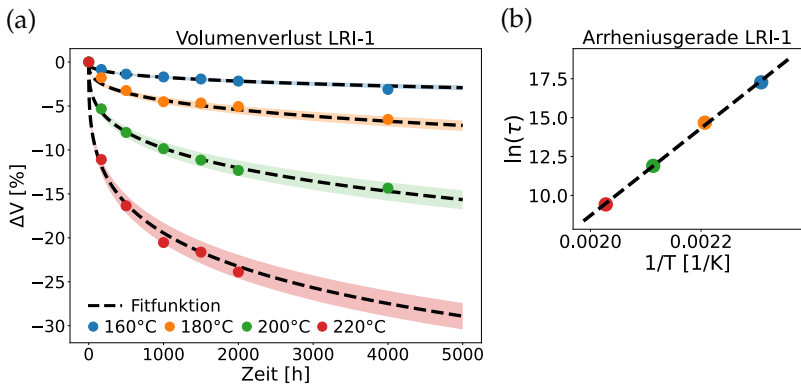


Abbildung 4.4: (a) zeigt die Volumenveränderung für das LRI-1-Silikon, die zugehörige Fitfunktion (schwarz gestrichelte Linie) sowie die mögliche Fehlerbandbreite im Fit aufgrund experimentieller Unsicherheiten. Die Punktdicke entspricht dabei einem Messfehler von $\Delta(\Delta V) = \pm 0.6\%$. Die zugehörige Arrheniusgerade für die Temperaturbeschleunigung aus Gleichung 4.3 ist in (b) schwarz gestrichelt dargestellt. Nach 4000 h bei 220°C war das Ende der Materiallebensdauer erreicht.

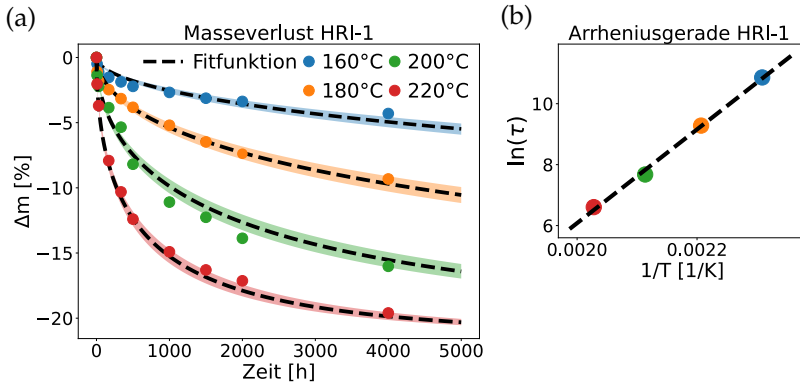


Abbildung 4.5: (a) zeigt den Masseverlust für das HRI-1-Silikon, die zugehörige Fitfunktion (schwarz gestrichelte Linie) sowie die mögliche Fehlerbandbreite im Fit aufgrund experimenteller Unsicherheiten. Die zugehörige Arrheniusgerade für die Temperaturbeschleunigung aus Gleichung 4.3 ist in (b) schwarz gestrichelt dargestellt.

Fitfunktion führen, welche wiederum die Fehlerbandbreite beeinflussen, wird in dieser Betrachtung vernachlässigt, da diese Fehleranalyse bereits mit geringem Aufwand eine gute Abschätzung der Interpolationsqualität zulässt. Die Messwerte liegen bis auf wenige Ausnahmen im oder zumindest sehr nah am Fehlerband. Für die Messwerte wurde für den Masseverlust eine Messgenauigkeit von $\Delta(\Delta m) = \pm 0.10\%$ und für das Volumen, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, ein Fehler von $\Delta(\Delta V) = \pm 0.6\%$ veranschlagt. Allerdings überdecken die zur besseren Darstellung dicker gezeichneten Datenpunkte in Abbildung 4.5(a) die Fehlerbalken für den Masseverlust.

In Abbildung 4.4(b) und Abbildung 4.5(b) sind außerdem die zugehörigen thermischen Beschleunigungsfaktoren mitsamt ihrer Ausgleichsgeraden dargestellt. Dabei stimmen die Messdaten mit dem aus Gleichung 4.1 erwarteten linearen Zusammenhang in $1/T$ bis auf

kleinere Abweichungen überein.

Diese Tatsache untermauert die in Kapitel 3.2.1 gemachte Annahme, dass das thermische Regime der unter Betriebsbedingungen stattfindenden Alterung nicht verlassen wurde, da die Temperaturbeschleunigung mit Gleichung 4.3 berechnet und gefittet werden kann. Es kommt demnach weder zu einem Phasenübergang noch bei höheren Temperaturen zu Prozessen, welche für niedrigere Temperaturen keine Rolle mehr spielen. Physikalisch bedeutet dies, dass z. B. jeder Masseverlust bei einer höheren Temperatur auch bei einer niedrigeren Temperatur auftritt, jedoch zu einem späteren Zeitpunkt. Die Alterungskurve bleibt demnach identisch, sie wird nur je nach Temperatur schneller bzw. langsamer durchlaufen.

Für die hier gemachten Experimente konnte der Massenverlust sowie die Volumenänderung eines jeden Silikons mit Gleichung 4.1 für einen großen Gültigkeitsbereich interpoliert werden. Exemplarisch ist dazu in Abbildung 4.6 der Volumenschumpf ΔV bei 200°C mitsamt

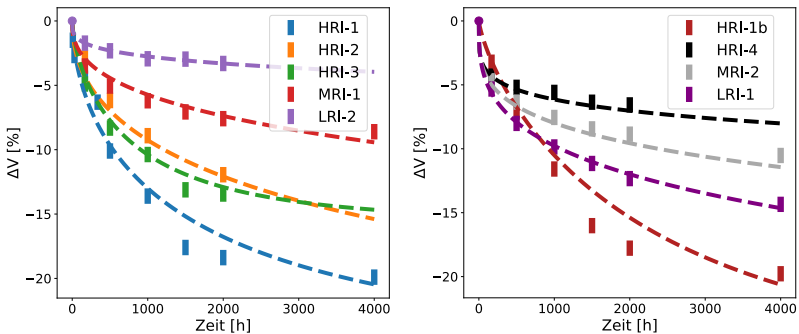


Abbildung 4.6: Volumenschumpf ΔV für alle Silikone bei 200°C mit einem Messfehler von $\Delta(\Delta V) = \pm 0.6\%$. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Daten auf zwei Graphen aufgeteilt. Die zum entsprechenden Silikon zugehörige Fitfunktion ist als gestrichelte Linie gezeichnet.

der zugehörigen Fitfunktion für alle Silikone dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass durch die Interpolation über verschiedene Zeiten und Temperaturen auch mögliche Ausreißer, wie z. B. bei den HRI-1-Varianten, ausgeglichen werden können. Ein möglicher Grund für diese Ausreißer kann z. B. ein temporär zu heißer Ofen sein, der die Materialalterung in diesem Zeitbereich entsprechend beschleunigt. Die Extrapolationsgrenzen dieses Modells zeigen sich, wie in Abbildung 4.7 dargestellt, bei der Alterung des MRI-2-Silikons. Der 4000 h-Wert weicht bei 220 °C deutlich erkennbar vom Modell aus Gleichung 4.1 ab. D. h. bei diesem Material ist das Extrapolationsmodell für alle Temperaturen nur bis zu einem maximalen Volumenschumpf von $\Delta V_{max} = \Delta V(2000 \text{ h}, 220 \text{ °C})$ gültig.

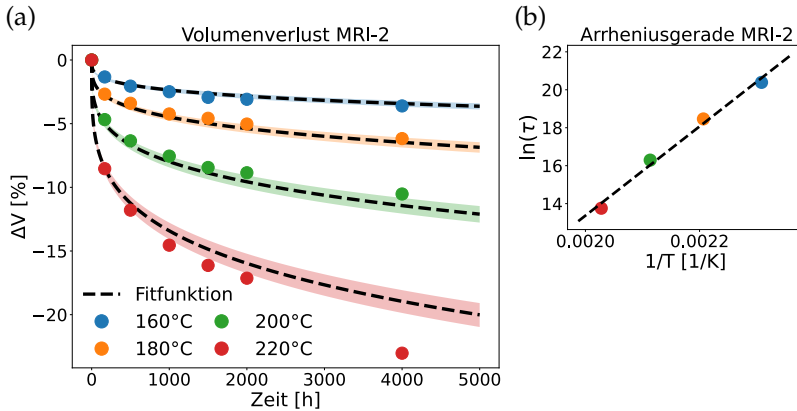


Abbildung 4.7: (a) zeigt die Volumenveränderung für das MRI-2-Silikon, die zugehörige Fitfunktion (schwarz gestrichelte Linie) sowie die mögliche Fehlerbandbreite im Fit aufgrund experimenteller Unsicherheiten. Die Punktdicke entspricht dabei einem Messfehler von $\Delta(\Delta V) = \pm 0.6\%$. Die zugehörige Arrheniusgerade für die Temperaturbeschleunigung aus Gleichung 4.3 ist in (b) schwarz gestrichelt dargestellt.

Mit diesem Modell kann im Prinzip für jede Kombination aus Zeit und Temperatur der entsprechende Massenverlust bzw. Volumenschwund berechnet werden. Allerdings sind dafür gewisse Einschränkungen nötig. Zum einen ist die Extrapolation von Temperaturen über 220 °C problematisch, da unter Umständen das oben beschriebene zulässige Temperaturregime verlassen wird und die Funktion für diesen Temperaturbereich keine Gültigkeit mehr besitzt. Zum anderen ist die Extrapolation der Daten auf wesentlich längere Zeiten, ebenfalls problematisch und sollte nur unter genauer Betrachtung und Plausibilitätsprüfung der entsprechenden Daten durchgeführt werden, da wie beim MRI-2-Material Gültigkeitsgrenzen existieren können.

Neben dem Volumenschwund verändert sich auch die Härte bzw. der Elastizitätsmodul E der untersuchten Vergussilikone. Dabei wird aus dem anfangs oft sehr weichen Silikon ein hartes und sprödes Material. Die nachfolgend vorgestellten Daten für den E-Modul beziehen sich alle auf Messungen bei Raumtemperatur.

Eine Übersicht über den initialen E-Modul der einzelnen Silikone ist in Abbildung 4.8 gegeben. Man erkennt, dass bis auf das sehr harte HRI-3-Material und die etwas härteren MRI-Materialien alle untersuchten Silikone nach dem Aushärten ein mit dem Indentationsverfahren, beschrieben in Kapitel 3.3.2, bestimmten E-Modul von ca. 1.5 – 2.0 MPa haben. Ein Unterschied zwischen HRI- und LRI/MRI-Silikonen ist dabei, dass HRI-Silikone bei Raumtemperatur viskoelastisch sind. Das heißt, dass sie neben elastischen Eigenschaften auch viskose Eigenschaften besitzen. Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben und in Abbildung 4.9 gezeigt, äußert sich das in einem Unterschied

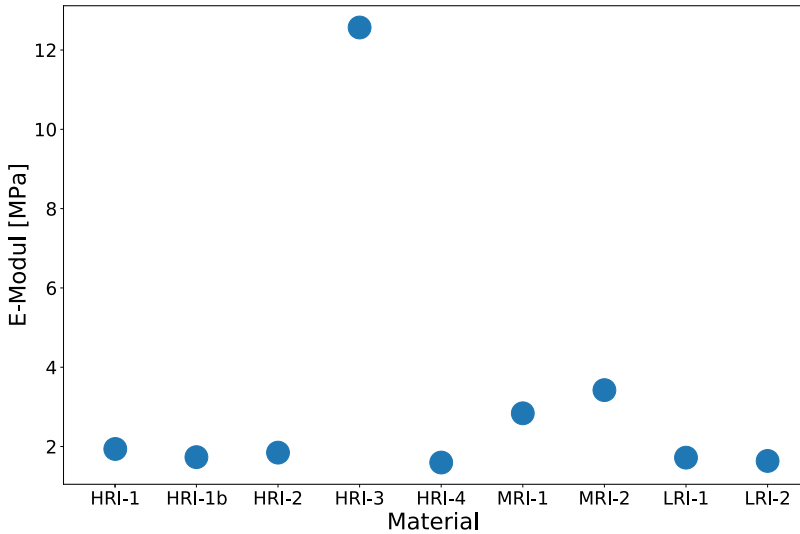


Abbildung 4.8: Übersicht über den E-Modul der untersuchten Silikone im ungealterten Zustand bei Raumtemperatur.

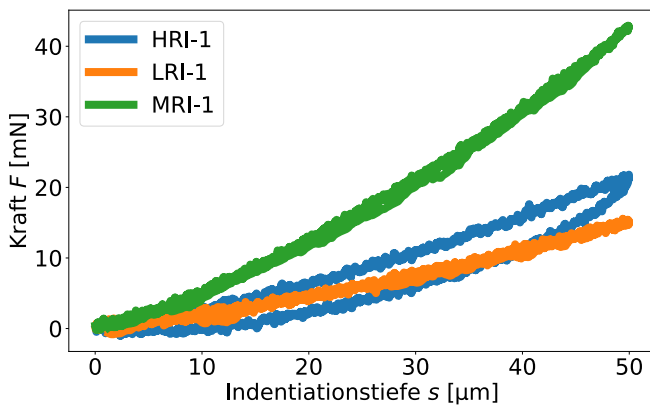


Abbildung 4.9: Ein- und Ausfahrkurve für verschiedene ungealterte Silikone (HRI-1, LRI-1 und MRI-1). Die Hysterese beim HRI-1-Material deutet auf viskoelastisches Verhalten hin. Messparameter: Spitzenradius $r = 0.2 \text{ mm}$, Indentationsgeschwindigkeit $0.2 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$.

zwischen Ein- und Ausfahrkurve. Beim LRI-1- und MRI-1-Silikon sind Ein- und Ausfahrkurve bei der E-Modulmessung identisch, während beim HRI-1-Silikon trotz der sehr niedrigen Geschwindigkeit von $0.2 \mu\text{m s}^{-1}$ eine Hysterese erkennbar ist.

Bei den HRI-Silikon zeigt sich nach der thermischen Alterung eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls um mehrere hunderte oder gar tausende Prozent. Exemplarisch ist dazu der Graph des HRI-1b-Silikons in Abbildung 4.10 dargestellt, welcher aufzeigt, dass optische Silikone gerade bei Temperaturen über 200°C eine starke Härtezunahme zeigen können.

Vor allem die sehr weichen Silikone zeigen prozentual gesehen die größte Verhärtung, während die zu Beginn bereits relativ harten Silikone prozentual weniger stark verhärten. Allerdings zeigte das HRI-3-Material, welches zu Beginn den höchsten E-Modulwert auf-

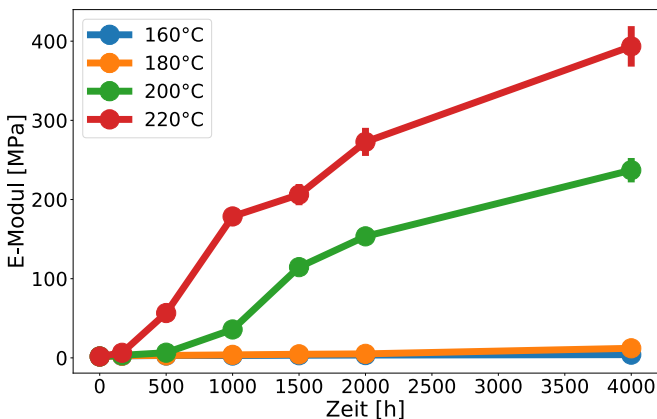


Abbildung 4.10: Veränderung des E-Moduls E als Funktion von Alterungstemperatur und Zeit für das HRI-1b-Material. (Fehlerbalken $\Delta E/E = \pm 6.5\%$, siehe Kapitel 3.3.2).

weist, auch den schnellsten Zuwachs, erkennbar in Abbildung 4.11(a). Beim Vergleich der Materialien untereinander fällt auf, dass die stabilisierten Varianten ähnlich wie beim Volumenverlust bis zu einem gewissen Grad besser abschneiden als die chemisch nicht stabilisierten Varianten. Bei den HRI-Silikonem zeigt dabei insbesondere das HRI-1b sehr vielversprechende Eigenschaften, wenngleich es auch bei diesem Material zu einer starken Härtezunahme, wie in Abbildung 4.11(b) zu sehen ist, kommt. Der größte Unterschied ergibt sich wiederum bei den LRI-Materialien. Während das LRI-1-Material eine hohe E-Modulzunahme und Volumenänderung aufweist, ist die vom Hersteller stabilisierte Version (LRI-1b) deutlich alterungsstabiler. Auffallend war in Abbildung 4.11 weiterhin, dass die MRI-Silikone und dabei exemplarisch das MRI-1-Material eine vergleichsweise

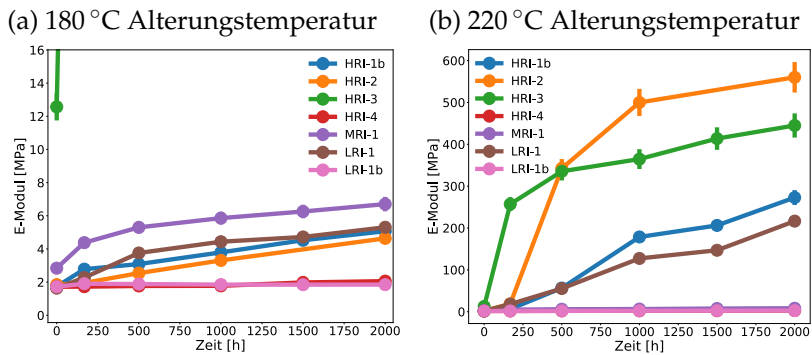


Abbildung 4.11: (a) zeigt den gemessenen E-Modulwert E für eine Auswahl an Silikonem bei 180 °C Alterungstemperatur. In (b) sind die identischen Materialien und deren E-Modul bei 220 °C Alterungstemperatur abgebildet. Zur besseren Darstellung werden nur sieben Silikonem gezeigt. Außerdem wurde in (a) die Skala so angepasst, dass die Zunahme für die meisten Silikonem gut sichtbar ist. (Fehlerbalken $\Delta E/E = \pm 6.5\%$).

geringe Härtezunahme aufweisen und das HRI-4-Material wie schon bei Volumenänderung nur moderat altert.

Für die Interpolation des Elastizitätsmoduls zeigte sich, dass nicht wie bei der Volumen- bzw. Massenänderung eine generelle Funktion existiert, welche für alle untersuchten Typen identisch ist. Das ist bei einem Vergleich der Kurven aus Abbildung 4.11(a) mit denen aus Abbildung 4.11(b) auch wenig überraschend. Grund hierfür ist die silikonabhängige Veränderung der Kurvencharakteristik zwischen 180 °C und 220 °C. Für viele Materialien zeigt sich, dass der E-Modul am besten über den zugehörigen Volumenschwumpf bzw. über den eindimensionalen Schwumpf ΔS und nicht direkt über t und T parametrisiert werden kann. Da für die Simulation nach Gleichung 2.13 ohnehin die Längenänderung $\Delta S(t, T)$ eingeht, welche über

$$\Delta S(t, T) = 1 - \sqrt[3]{\Delta V(t, T)[\%]/100 + 1} \quad (4.5)$$

aus der prozentualen Volumenveränderung berechnet werden kann, wird im Nachfolgenden auch der E-Modul als Funktion von ΔS dargestellt. Der Schwumpf $\Delta S(t, T)$ ist dabei im Gegensatz zu $\Delta V(t, T)$ für alle Zeiten sowie Alterungstemperaturen positiv, sodass die Messdaten besser dargestellt und gefittet werden können.

Der Ansatz, den Elastizitätsmodul als Funktion des Schwumpfes zu fitten, wurde bereits früher in der Arbeit von S. Watzke für ein Material erfolgreich angewendet [32]. Allerdings zeigten sich die darin verwendeten Fitfunktionen als wenig kompatibel mit den zuvor erhaltenen Messwerten, weshalb hier geeignetere Funktionen gewählt wurden. Das Vorgehen ist dabei folgendermaßen. Zunächst werden die gemessenen E-Moduldaten als Funktion von ΔS sowohl linear als auch

logarithmisch aufgetragen. Aus den daraus erhaltenen Kurvenverläufen, insbesondere bei der logarithmischen Auftragung, können geeignete Fitfunktionen abgeleitet werden. Beim Auswahlprozess für diese Funktion wird lediglich auf eine geringe Abweichung zwischen Fit- und Messdaten geachtet, ohne dabei physikalisch-chemische Modelle zu berücksichtigen. Für das HRI-3-Silikon ist dieses Vorgehen in Abbildung 4.12 dargestellt.

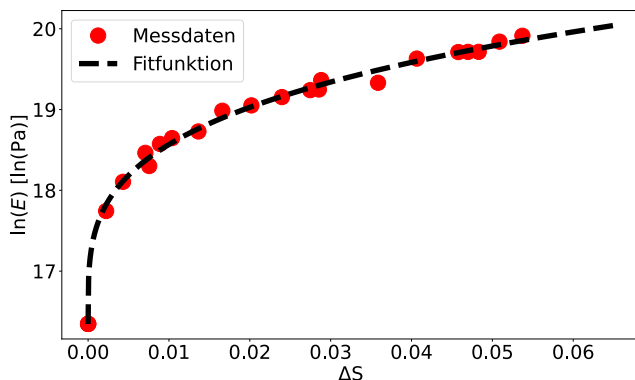


Abbildung 4.12: Die gemessenen E-Modulwerte des HRI-3-Silikons sind logarithmisch über den entsprechenden Schrupf ΔS bei der gleichen Alterungsbedingung aufgetragen (rote Punkte). Die resultierende Fitfunktion aus Gleichung 4.6 ist schwarz gestrichelt dargestellt.

Zunächst wird dabei der E-Modul E logarithmisch in Abhängigkeit vom Schrupf aufgetragen, ehe er mit einer mathematisch geeigneten Fitfunktion (schwarz gestrichelte Linie) interpoliert wird. Für das HRI-3-Silikon liefert der Zusammenhang

$$\ln [E(\Delta S)] = a \cdot (\Delta S)^b + c \text{ bzw.}$$

$$E(\Delta S) = \exp \left[a \cdot (\Delta S)^b + c \right], \quad (4.6)$$

mit den freien Parametern a , b und c gezeigt ein sehr gutes Ergebnis. Für die HRI-Silikone eines anderen Herstellers (HRI-1, HRI-1b und HRI-2) konnte der E-Modul E als Funktion des eindimensionalen Schrumpfes ΔS mit folgender Gleichung

$$\ln [E(\Delta S)] = a \cdot \arctan [b \cdot (\Delta S - c)] + d \quad \text{bzw.} \\ E(\Delta S) = \exp [a \cdot \arctan [b \cdot (\Delta S - c)] + d] \quad (4.7)$$

gefittet werden. Dabei sind a , b , c und d freie Parameter, welche durch den Fitprozess bestimmt werden. Der in Gleichung 4.7 eingebaute arctan-Zusammenhang erwies sich als beste Funktion, um den in Abbildung 4.13 zu erkennenden sigmoiden Kurvenverlauf passend modellieren zu können. Physikalisch bedeutet dies, dass der E-Modul bis zu einem Schwellwert, welcher durch den Schrumpf ΔS bestimmt wird, nur moderat zunimmt, ehe er nach Erreichen des Schwellwertes

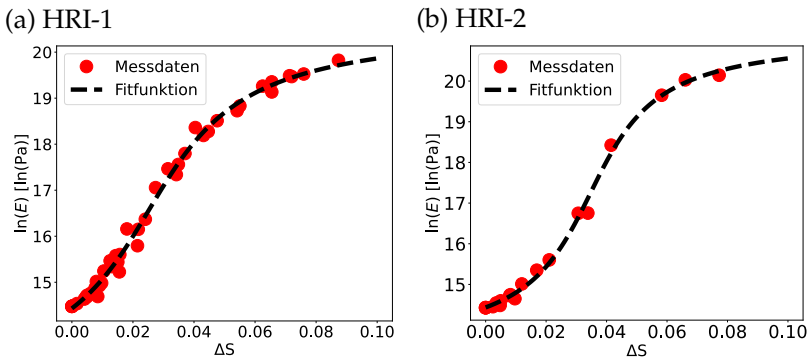


Abbildung 4.13: (a) zeigt den gefitteten E-Modul E in logarithmischer Auftragung für das HRI-1-Silikon. In (b) ist der E-Modul E mitsamt Fitfunktion für das HRI-2-Silikon in logarithmischer Auftragung dargestellt. Die Fitfunktion aus Gleichung 4.7 ist als schwarz gestrichelte Linie gezeichnet.

stark ansteigt. Für sehr großes ΔS kommt es anschließend zu einer Sättigung des E-Moduls, was auch in Abbildung 4.13 erkennbar ist. Die zugehörige Fitfunktion ist zusammen mit den Messwerten für das HRI-1-Material sowie das HRI-2-Silikon in Abbildung 4.13 gezeigt. Zur besseren Darstellung wurde eine logarithmische Auftragung gewählt.

Im Vergleich zum HRI-3-Silikon ist dabei auffällig, dass diese mit Gleichung 4.7 beschriebenen Silikone, wie in Abbildung 4.13 ersichtlich wurde, für kleines ΔS weicher sind als das HRI-3-Material. Entsprechend kann der Kurvenverlauf auch dahingehend interpretiert werden, dass die weichen HRI-Silikone erst deutlich langsamer an Härte zunehmen, ehe sie einen gewissen Schwellwert erreichen. Dieser Wert entspricht in etwa dem Wert, welchen das HRI-3-Silikon im ungealterten Zustand besitzt. Das hat zur Folge, dass der E-Modul absolut gesehen gleich zu Beginn relativ stark ansteigt. Für das MRI-2-, LRI-1-, LRI-1b- sowie das HRI-4-Silikon musste die Fitfunktion angepasst werden, um zu einer Übereinstimmung mit den Messwerten zu gelangen. Für diese Materialien kann der E-Modul mit

$$\begin{aligned} \ln [E(\Delta S)] &= a \cdot (\Delta S)^2 + b \cdot (\Delta S) + c \text{ bzw.} \\ E(\Delta S) &= \exp \left[a \cdot (\Delta S)^2 + b \cdot (\Delta S) + c \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

interpoliert werden. Dabei sind a , b und c freie zu bestimmende Parameter. Die Fitfunktionen für ist zusammen mit insgesamt zwei Silikonen (LRI-1 und MRI-2) in Abbildung 4.14 zu sehen. Da die Zunahme des E-Moduls für das MRI-2-Silikon weniger stark ausfällt als für das LRI-1-Material, wird dafür in Abbildung 4.14(b) eine lineare Darstellung gewählt, um die Fitqualität objektiv bewerten zu können.

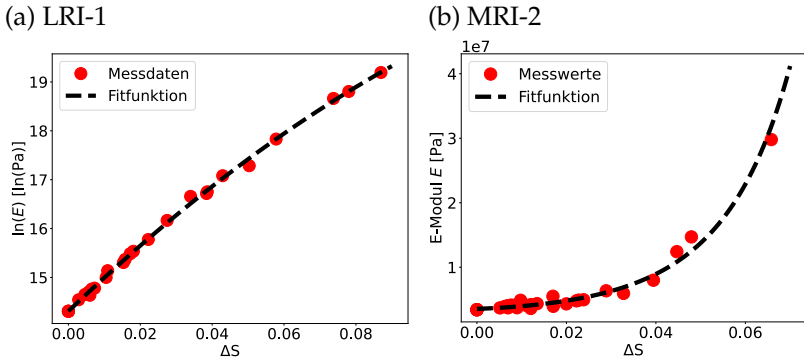


Abbildung 4.14: (a) zeigt den gefitteten E-Modul in logarithmischer Auftragung für das LRI-1-Silikon. In (b) ist der E-Modul mitsamt Fitfunktion für das MRI-2-Silikon in linearer Auftragung dargestellt.

Gerade in der logarithmischen Darstellung wird das Rauschen der Messdaten für kleine ΔS überzeichnet. Im Bereich kleiner ΔS ist für das MRI-2-Silikon, wie in Abbildung 4.14(b) zu sehen ist, die Bandbreite bzw. das Rauschen der Messwerte relativ groß und entsprechend die Interpolationsgenauigkeit vergleichsweise niedrig. Erst Messwerte, die eine stärkere Alterung beschreiben, führen zu einer verbesserten Trendkurve. Durch die Interpolationskurve werden diese zweifelsfrei vorhandenen Unsicherheiten über den Datensatz allerdings wieder relativiert, sodass der geschätzte Wert an einer bestimmten Stelle eine gute Approximation für den wahren Wert darstellt.

Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit geht bei den vorgestellten Fitfunktionen über die Längenänderung $\Delta S(t, T)$ aus Gleichung 4.5 und Gleichung 4.1 in die Gleichungen für $E(\Delta S)$ ein. Da der Volumenschwund bzw. die Längenänderung ΔS , wie zuvor beschrieben, sehr gut interpoliert werden kann und für die Alterungscharakterisierung ohnehin berechnet werden muss, stellt diese Vorgehensweise keinen

Nachteil gegenüber einer direkten Interpolation als Funktion von Zeit und Temperatur dar. Im Gegenteil, sie weist einen großen Vorteil auf. Durch die Verknüpfung von E-Modul E und Schrumpf ΔS kann die Materialveränderung bei bekanntem Zusammenhang von E und ΔS mit nur einer einzigen Größe, wahlweise ΔS oder E , beschrieben werden. Durch diesen beantwortet sich somit auch die Frage, welche der durch die thermische Alterung hervorgerufenen thermo-mechanischen Veränderungen für das Material schwerer wiegt. Da bei den zuvor vorgestellten Materialien beide miteinander verknüpft sind, ist für die Materialbelastung im Bauteil sowohl die Härte als auch der Volumenschrumpf für die Materialbelastung von gleicher Bedeutung. Diese Vorgehensweise zeigt außerdem, dass, sofern eine Größe als Funktion aller Parameter (in diesem Fall t und T) beschrieben werden kann, es für das Finden einer Fitfunktion einfacher ist, andere Größen, wie in diesem Fall den E-Modul, davon abzuleiten, als sämtliche Größen direkt als Funktion t und T zu beschreiben. Mathematisch formuliert bedeutet, dass wenn eine Fitfunktion für $g(t, T)$ existiert, so kann für eine ebenfalls von t und T abhängige Funktion h ,

$$h(t, T) = h(g(t, T)) \tag{4.9}$$

angesetzt werden.

Für das MRI-1-Material konnte kein Zusammenhang zwischen E-Modul und Volumenschrumpf gefunden werden. Für dieses Silikon kann die Zunahme des E-Moduls ähnlich wie beim Volumenschrumpf

in Gleichung 4.1 mittels eines Weibull-Arrhenius-Zusammenhangs beschrieben werden. Die Fitfunktion lautet für ein positives a

$$E(t, T) = a \cdot \left(1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau(T)} \right)^b \right] \right) + E(t = 0) \quad (4.10)$$

$$\text{mit } \tau(T) = \exp \left[\frac{E_a}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (4.11)$$

$$\Leftrightarrow \ln [\tau(T)] = \frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (4.12)$$

Die zugehörige Fitfunktion sowie die Arrheniusgerade sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

Dass nahezu jedes Material einer anderen Alterungsfunktion folgt, kann auch dahingehend interpretiert werden, dass die reichlich vorhandenen Zusatzstoffe im Vergussilikon die Materialien so verändern, dass für die gesamte Materialklasse keine allgemein gültige Funktion

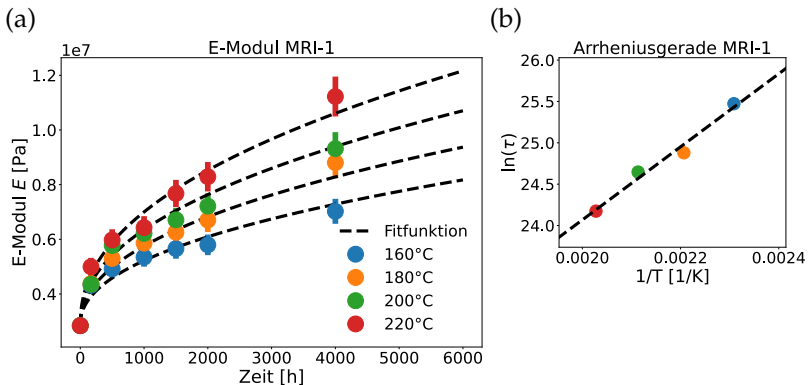


Abbildung 4.15: (a) Fitfunktion aus Gleichung 4.10 für das MRI-1-Material (schwarz gestrichelte Linie), dessen E-Modul nicht als Funktion von ΔS gefittet werden konnte, mit den zugehörigen Messdaten. (b) Zur Fitfunktion gehörende Arrheniusgerade aus Gleichung 4.12, ebenfalls schwarz gestrichelt dargestellt. (Fehlerbalken $\Delta E/E = \pm 6.5\%$).

gefunden werden kann. Allerdings zeigte sich, dass die HRI-Silikone eines Herstellers, welche möglicherweise identische Zusatzstoffe enthalten, ein sehr ähnliches Verhalten aufweisen und mit der identischen Fitfunktion beschrieben werden können.

Für die Zugversuche werden nur die MRI- und HRI-Silikone gemessen, welche, wie in Kapitel 4.3 aufgeführt, auch in den LEDs eingesetzt werden. Die Proben werden mit dem in Kapitel 3.3.3 gezeigten Versuchsaufbau vermessen. Beispielhaft ist die Bruchdehnung der Silikone MRI-2 und HRI-2 in Abbildung 4.16(a)-(b) dargestellt. Außerdem sind die Bruchdehnungswerte bei 200 °C für alle untersuchten Materialien in Abbildung 4.16(c) zu sehen.

Die Bruchdehnung gibt dabei an, wie lange man einen Zugknochen im Verhältnis zu seiner ursprünglichen Länge dehnen kann bis ein Bruch auftritt. Es zeigt sich, dass diese Bruchdehnung mit steigender Alterung abnimmt. Die Materialien werden demnach spröder und brechen bei einer geringeren Materialdehnung. Bei den HRI-Silikonen setzt, wie auch in Abbildung 4.16(b) deutlich wird, die Versprödung ab einer Temperatur von 200 °C ein. Im Vergleich der einzelnen Silikone in Abbildung 4.16(c) fällt auf, dass vor allem die MRI-Silikone, welche bei der zuvor vorgestellten Mikroindentationsanalyse keine große Härtezunahme aufwiesen, schneller spröder werden als die HRI-Silikone und bereits bei geringen Belastungen zu Rissen neigen.

Für statistisch vollständig belastbare Daten müsste eine größere Anzahl an Proben pro Alterungsbedingung vermessen werden. Bei nur drei Zugknochen pro Bedingung ist die Streuung der Messdaten zu groß. Außerdem zeigte sich bei den HRI-Silikonen, dass es aufgrund der hohen alterungsbedingten Volumenänderung zu Formveränderun-

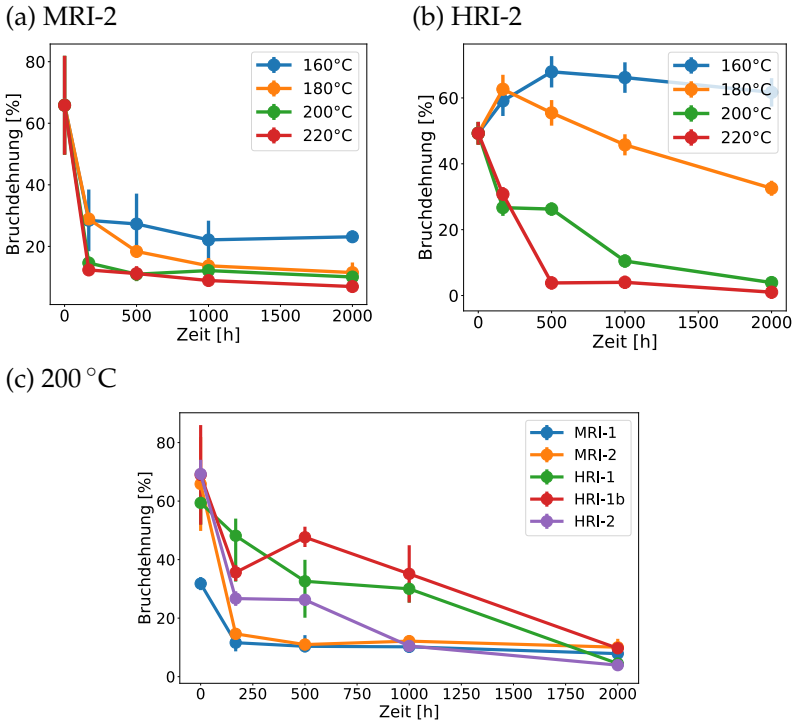


Abbildung 4.16: Bruchdehnung als Funktion von Alterungszeit und Alterungstemperatur für das MRI-2-Material (a) und das HRI-2-Silikon (b). (c) Bruchdehnung für alle untersuchten Silikone bei 200 °C Alterungstemperatur. (Fehlerbalken Spannweite der Messdaten).

gen kommen kann. Beispielsweise können sich die Knochen etwas verbiegen. Durch diese Formveränderung ändert sich auch die Belastung im Prüfkörper, was das Messergebnis verfälscht. Auch versprechen vor allem die MRI-Silikone so stark, dass die Zugknochen bereits beim Einspannen Schaden nehmen können.

Nichtsdestotrotz liefern die hier vorgestellten Alterungsergebnisse wichtige Erkenntnisse für die Alterung des Materialverhaltens opti-

scher Silikone. Vor allem der relative Vergleich zwischen der Bruchdehnung für die verschiedenen Materialtypen (MRI und HRI) bietet gute Vergleichsdaten für das relative Verhalten der Silikone im LED-Bauteil.

Die zuvor beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen, dass optische Silikone bei thermischer Lagerung folgendes Verhalten aufweisen: Sie verlieren an Volumen, werden härter und spröder. Diese Veränderungen können größtenteils mittels mathematischer Modelle beschrieben, interpoliert und in Grenzen auch extrapoliert werden. Im Bauteil können diese Materialveränderungen zu Schäden wie Rissen oder Ablösungen führen. Eine zusammenfassende Übersicht, die alle untersuchten Silikone und deren Alterungsverhalten zeigt, ist in Tabelle 4.2 dargestellt.

Name	Thermo-mechanische Veränderungen
HRI-1	Starke Zunahme des E-Moduls und große Volumenveränderung. Relativ gute Bruchdehnungswerte bei Temperaturen bis 200 °C.
HRI-1b	Volumenänderung ähnlich zum HRI-1-Material. Bruchdehnung und E-Modulzunahme besser als für die nicht stabilisierte Variante.
HRI-2	Sehr starke Zunahme des E-Moduls bei gleichzeitiger Abnahme der Bruchdehnung für Temperaturen über 200 °C.
HRI-3	Geringere Volumenveränderung und höhere Anfangshärte als die anderen HRI-Silikone. Zu Beginn der Alterung stärkste Zunahme des E-Moduls aller Materialien.
HRI-4	Geringe Veränderung der thermo-mechanischen Eigenschaften. Relativ starker Volumenschwund zu Beginn der Alterung, allerdings zügige Sättigung.
MRI-1	Geringerer Volumenverlust als bei den HRI-Varianten. Sehr geringe Härtezunahme, allerdings stark abnehmende Bruchdehnung nach der Alterung.
MRI-2	Ähnliches thermo-mechanisches Alterungsverhalten wie das MRI-1-Material. Insbesondere eine geringe Bruchdehnung nach der Alterung.
LRI-1	Starker Volumenschwund sowie Verhärtung bei Temperaturen über 200 °C.
LRI-1b	Keine nennenswerten Veränderungen. Sehr moderate Materialveränderungen bei thermischer Alterung.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der thermo-mechanischen Veränderungen aller untersuchten Silikone.

4.1.2 OPTISCHE VERÄNDERUNGEN

Die untersuchten Silikone zeigten neben der Veränderung ihrer thermo-mechanischen Eigenschaften auch eine Degradation in ihren optischen Eigenschaften. Bei MRI- und HRI-Silikon kommt es dabei zur Vergilbung.

Beispielhaft ist dazu das HRI-1-Material in Abbildung 4.17 dargestellt. Hier ist bereits mit bloßem Auge die Vergilbung am gelblichen Farbton der gealterten Proben ersichtlich. Mit den vorgestellten Analysemethoden ist es möglich, diese Veränderung auf zwei Arten zu quantifizieren. Zum einen wird mithilfe der Gigahertz-Integrationskugel aus Kapitel 3.3.6 und der gemessenen Dicke der Absorptionskoeffizient α bestimmt. Zum anderen kann mittels des UV-VIS-Spektrometers aus Kapitel 3.3.4 die Transmission der Proben in einem deutlich breitbandigeren Spektralbereich gemessen werden. Bei den MRI- und HRI-Silikon zeigt sich, dass der Absorptionskoeffizient mit fortschreitender Alterung zunimmt. Exemplarisch ist dies für zwei

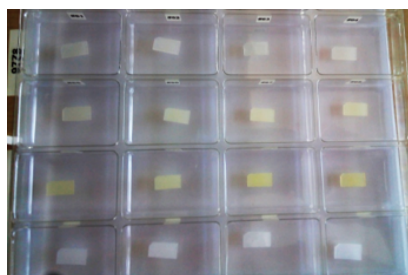
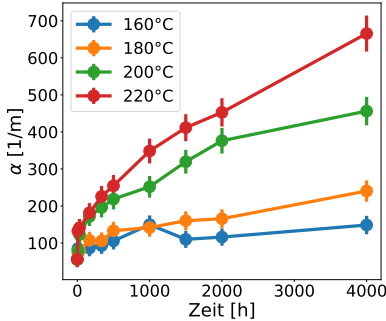


Abbildung 4.17: Vergilbung des HRI-1-Silikons. Es sind jeweils zwei Proben je Alterungszeit bei 220 °C dargestellt. Die Proben mit der geringsten Alterungszeit liegen oben links im Blister, während die am stärksten gealterten Proben in der vorletzten Zeile rechts zu sehen sind. In der untersten Zeile befinden sich ungealterte Referenzproben.

Silikone (HRI-1 und HRI-2) in Abbildung 4.18 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass vor allem die transluzenten HRI-1-Varianten stärker und schneller vergilben als die anderen HRI-Silikone.

(a) HRI-1



(b) HRI-2

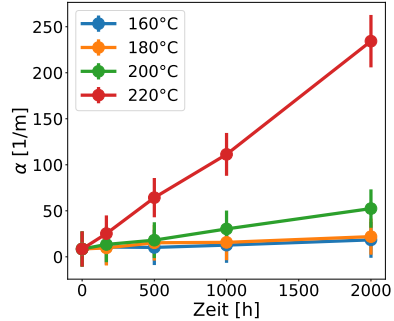


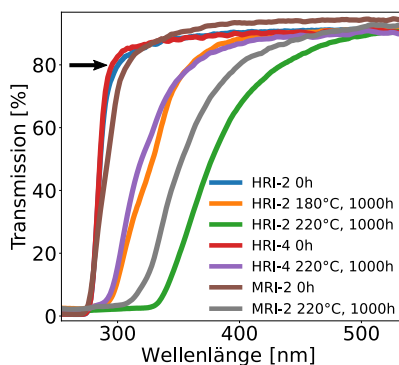
Abbildung 4.18: (a) Absorptionskoeffizient α für das HRI-1-Silikon als Funktion von Zeit und Temperatur im blauen Chipwellenlängenbereich (440 nm – 460 nm). (b) Absorptionskoeffizient für das HRI-2-Silikon. Die Fehlerbalken berechnen sich mittels Fehlerfortpflanzung aus Gleichung 3.7. Die einzelnen relativen Fehler betragen dabei $\Delta d_p/d_p = 2.5\%$ und $\Delta A/A = 1.5\%$.

Im Gegensatz dazu, beobachtet man bei den LRI-Silikon, bei denen keine Phenylgruppen in der Struktur vorhanden sind, keinerlei Vergilbung. Auffällig ist, dass das HRI-4-Silikon, welches auch Phenylgruppen enthält, ähnlich zu den LRI-Materialien nach der thermischen Alterung, keine erhöhte Absorption im blauen Chipwellenlängenbereich (440 nm – 460 nm) aufweist. Klammert man das HRI-4-Silikon, dem ein anderer Aushärtmechanismus zu Grunde liegt, aus, so zeigt sich, dass Silikone mit höherem Brechungsindex (HRI) stärker vergilben als Silikone mit niedrigerem Brechungsindex (MRI). Vor allem bei einer Alterungstemperatur von 220 °C wird dieses Verhalten deutlich.

Mit dem UV-VIS-Spektrometer, welches in Kapitel 3.3.4 vorgestellt wurde, kann die Transmission der Silikonproben über einen größeren Wellenlängenbereich als mit der Integrationskugel untersucht werden. Vor allem kann aufgrund des großen Messbereichs bis 200 nm auch die Absorptionskante, d. h. die Wellenlänge, ab der die entsprechenden Materialien nahezu vollständig absorbieren, bestimmt werden.

Die Verschiebung der Absorptionskante ist dabei in Abbildung 4.19 für jeweils ein LRI-, MRI- und zwei HRI-Materialien ersichtlich. Beim HRI-2- und MRI-2-Material verschiebt sich die Absorptionskante zu höheren Wellenlängen hin. Demnach ist die zuvor in Abbildung 4.17 betrachtete Vergilbung nur ein Ausläufer der im UV-Bereich einsetzenden Verschiebung der Absorptionskante. Außerdem ist erkennbar, dass auch beim HRI-4-Material eine leichte Veränderung im Spektrum auftritt (siehe Abbildung 4.19(a)). Der Vergilbungsprozess ist demnach nicht vollständig ausgeschaltet, vielmehr ist er gegenüber den anderen

(a) MRI/HRI



(b) LRI

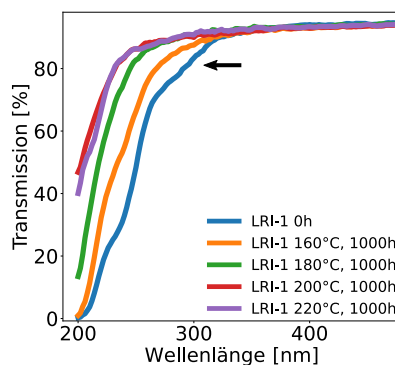


Abbildung 4.19: (a) Absorptionskante für das HRI-2-, HRI-4- und MRI-2-Silikon bei ausgewählten Alterungsbedingungen. (b) Transmissionspektrum des LRI-1-Materials für verschiedene Alterungszeiten und Temperaturen. Die Pfeile deuten den Fortschritt der Alterung an.

hochbrechenden Materialien stark verlangsamt. Das bestätigt auch der Graph in Abbildung 4.19(a), nachdem die Vergilbung des HRI-4-Materials bei 220 °C nach 2000 h in etwa genauso weit fortgeschritten ist wie beim HRI-2-Silikon bei 180 °C nach 1000 h. Im Vergleich zum HRI-2-Silikon schiebt das MRI-2-Material bei 220 °C und 1000 h etwas weniger stark, entsprechend ist auch die Absorption im sichtbaren Bereich geringer.

Beim LRI-Material ist, wie in Abbildung 4.19(b) zu sehen, eine Verschiebung hin zu niedrigeren Wellenlängen zu beobachten. Demnach wird die zuvor bei den HRI-Materialien festgestellte Vergilbung ausschließlich durch die Präsenz von Phenylgruppen in der Struktur hervorgerufen. Im Vergleich dazu vergilben die mit weniger Phenylgruppen ausgestatteten MRI-Silikone weniger stark, bzw. die Verschiebung ihrer Absorptionskante fällt geringer aus.

Die Verschiebung im UV-Bereich bei den LRI-Silikonen kann dahingehend erklärt werden, dass sie während der Alterung organische Gruppen verlieren. Ihr Transmissionverhalten nähert sich entsprechend mehr und mehr dem von reinem SiO₂ (Quarzglas), welches eine Absorptionskante bei ca. 160 nm aufweist, an [77, 78]. Eine Übersichtstabelle, welche die Alterung der untersuchten Silikone nochmal hinsichtlich ihrer optischen Veränderungen zusammenfasst, ist in Tabelle 4.3 dargestellt.

Name	Optische Veränderungen
HRI-1	Deutlich erhöhte Absorption im Bereich der Chipemission durch stetige Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen.
HRI-1b	Absorption und Verschiebung ist etwas schwächer als für die andere HRI-1-Variante, gerade zu Beginn der Alterung.
HRI-2	Die optische Alterung verläuft merklich langsamer als beim HRI-1-Silikon, vor allem die gemessene Absorption ist deutlich geringer.
HRI-3	Ähnliche optische Alterung wie das HRI-2-Silikon.
HRI-4	Kaum nennenswerte optische Veränderungen. Lediglich eine schwache Verschiebung der Absorptionskante ist erkennbar.
MRI-1	Maximale Absorption und Verschiebung sind geringer als bei den HRI-Silikonen.
MRI-2	Absorption und Verschiebung ähnlich zum MRI-1-Material.
LRI-1	Absorptionskante schiebt weiter in den UV-Bereich.
LRI-1b	Absorptionskante schiebt weiter in den UV-Bereich.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der optischen Veränderungen aller untersuchten Silikone.

4.1.3 FTIR-ANALYSE

Mithilfe der FTIR-Analyse, vorgestellt in Kapitel 3.3.5, können Indizien für die Veränderungen auf Molekülebene gefunden werden. Die Änderung der Materialparameter kann demnach direkt mit molekularen Veränderungen in Verbindung gebracht werden. Die stärkste Änderung zeigte sich bei HRI-Silikonem im Bereich von $750 - 700 \text{ cm}^{-1}$. In diesem Spektralbereich befinden sich, wie in Abbildung 4.20 aufgeführt, die Signaturen für die Gruppen mit Phenylringen. Dabei kann deutlich zwischen der Signatur mit einem Phenylring (Peak bei ca. 730 cm^{-1}) und der Signatur mit zwei Phenylringen (Peak bei ca. 720 cm^{-1} und 740 cm^{-1}) unterschieden werden.

Es zeigt sich, dass es gerade bei Silikonem, welche zu Beginn Diphenylgruppen aufweisen, während der Alterung zu einer deutlichen Reduktion dieser Diphenyleinheiten kommt. Beispielhaft ist dies für

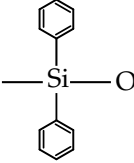
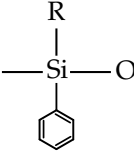
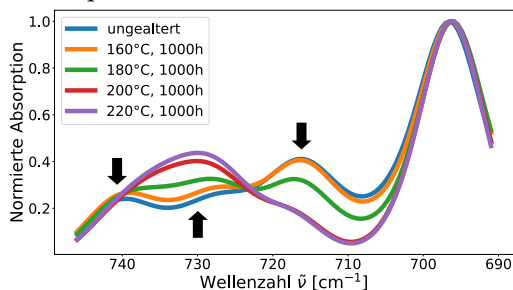
Chemische Gruppe	Signaturen im IR-Spektrum
	740 cm^{-1} 720 cm^{-1} 700 cm^{-1}
	730 cm^{-1} 700 cm^{-1}

Abbildung 4.20: Übersicht über die IR-Signaturen von phenylhaltigen Gruppen in Silikonem, Daten übernommen aus [79].

das HRI-1-Silikon in Abbildung 4.21(a) dargestellt. Im Gegenzug steigt der Peak für einen Phenylring merklich an, was den Schluss zulässt, dass im Laufe der Alterung ein Phenylring abgespalten wird. Dieses Phänomen geht gleichzeitig einher mit der in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Vergilbung bzw. Verschiebung der Absorptionskante. Wann immer diese Veränderungen im IR-Spektrum sichtbar wurden, war eine merkliche Verschiebung der Absorptionskante des Materials zu beobachten (siehe dazu Abbildung 4.21(b)).

(a) IR-Spektrum



(b) UV-VIS-Spektrum

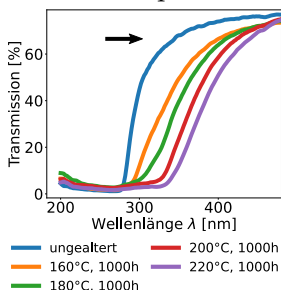


Abbildung 4.21: (a) IR-Spektrum des HRI-1-Silikons in dem für Phenylgruppen relevanten Bereich. Zur besseren Darstellung sind alle Spektren auf ihren Maximalwert normiert. (b) UV-VIS-Spektrum des HRI-1-Silikons. Die spektralen Veränderungen sind zur besseren Sichtbarkeit nochmals mit schwarze Pfeilen gekennzeichnet.

Dieser Sachverhalt lässt nun mehrere Schlüsse zu. Die abgespaltenen Phenylringe sind somit die Hauptursache für die optische Alterung des Materials. Dabei kann der Phenylring als Benzol entweichen. Dieser Mechanismus wurde in der Literatur bereits beschrieben und kann experimentell nachgewiesen werden [80]. Andererseits können die Phenylringe weiter zu Chromophoren reagieren, welche anschließend blaues Licht absorbieren und das Material gelblich verfärben. Dazu

sind neben in der Literatur oder von Silikonherstellern genannten Verbindungen, wie z. B. Phenole oder Chinone [81, 82], auch, wie in Abbildung 4.22 schematisch dargestellt, die Addition von z. B. zwei oder mehreren aromatischen Ringen zu einem Molekül denkbar [83].

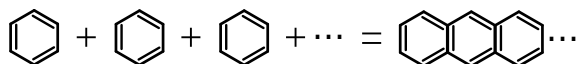


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der möglichen Formation von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus den abgespaltenen Phenylringen.

Diese so resultierenden Verbindungen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) besitzen außerdem die Eigenschaft, dass ihre Absorptionskante mit steigender Anzahl an enthaltenen Phenylringen sich zum Sichtbaren hin verschiebt [84]. Dieser Sachverhalt kann außerdem die sich stetig verschiebende Absorptionskante aus den Transmissionsmessungen in Abbildung 4.19(a) oder Abbildung 4.21(b) zumindest qualitativ erklären.

Neben einer erhöhten Absorption wird sich wegen der abgespaltenen Phenylringe auch der Brechungsindex des Materials verändern, da wie im Einführungskapitel 2.3 erläutert, die Phenylgruppen aufgrund ihrer hohen Elektronendichte zur Erhöhung des Brechungsindex in Silikone eingebaut werden.

Eine weitere interessante Beobachtung betrifft das HRI-4-Silikon, das anders als alle anderen Silikone keinen Platinkatalysator enthält. Für dieses Silikon ist die Verschiebung im UV-Bereich (siehe dazu Abbildung 4.19) stark verlangsamt. Die Phenylgruppenabspaltung ist dabei, wie in Abbildung 4.23 erkennbar, auch erst bei sehr drastischen Alterungsbedingungen ersichtlich. Daraus ergibt sich die mögliche Schlussfolgerung, dass der Platin-Katalysator, welcher zur Aushär-

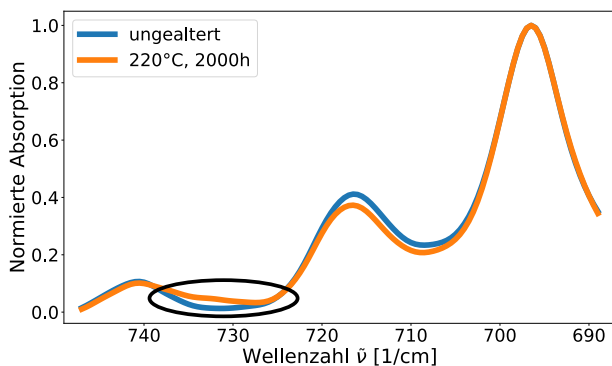


Abbildung 4.23: IR-Spektrum für das HRI-4-Silikon in dem für Phenylgruppen relevanten Bereich. Die spektralen Veränderungen sind schwarz markiert. Zur besseren Darstellung sind die Spektren auf ihren Maximalwert normiert.

tion des Materials benötigt wird, die Phenylgruppenabspaltung beschleunigt und so zu einer schnelleren optischen Degradation der Silikone beiträgt. Vergleicht man die in Abbildung 4.24 dargestellten IR-Spektren des HRI-1-Materials mit dem des HRI-2-Silikons, so könn-

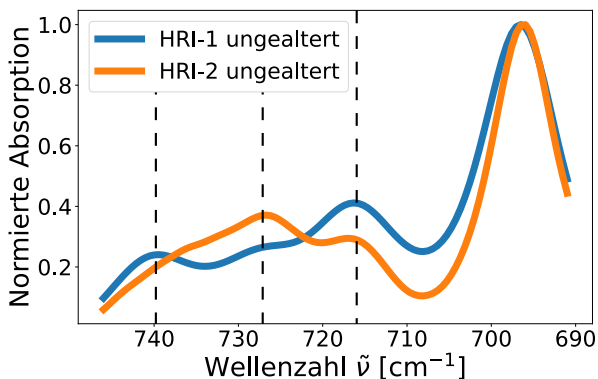


Abbildung 4.24: IR-Spektrum für das HRI-1 und das HRI-2-Silikon in dem für Phenylgruppen relevanten Bereich.

te neben der Transluzenz des HRI-1-Materials auch die chemische Struktur, die im Vergleich zum HRI-2-Material beschleunigte optische Alterung erklären. Das HRI-2-Material besitzt im ungealterten Zustand eine ausgeprägtere Signatur bei 730 cm^{-1} und die Peaks für die Diphenyleinheiten sind weniger dominant. Es kann somit nur eine geringere Anzahl an Phenylgruppen abgespalten werden, entsprechend langsamer verläuft die optische Degradation (siehe Abbildung 4.18). Weitere Veränderungen im IR-Spektrum geben qualitativ Hinweise auf die Verhärtung bzw. auf einen erhöhten Vernetzungsgrad der gealterten Silikone. Die dafür relevanten chemischen Gruppen sind ebenso wie die zu erwartenden Peakpositionen in Abbildung 4.25 aufgelistet.

Chemische Gruppe	Signaturen im IR-Spektrum
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1250 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1260 cm^{-1}
$\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{—Si—O—} \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$	1270 cm^{-1}
Si—O—Si	$1130 - 1000\text{ cm}^{-1}$

Abbildung 4.25: Für den Vernetzungsgrad relevante IR-Signaturen in Silikonen, Daten übernommen aus [79].

Für sämtliche HRI-Silikone, außer dem besonderen HRI-4 Material, war dabei der Bereich von $1280 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ von Veränderungen betroffen. Dabei zeigt der Peak in diesem Bereich, welcher sich gemäß Abbildung 4.25 aus drei Signaturen zusammensetzt, eine Veränderung zu höheren Wellenzahlen hin. Diese Verformung des Peaks, wie in Abbildung 4.26(a) gezeigt, ist dabei umso stärker, je härtscher die Alterungsbedingungen für das entsprechende Material waren. Dabei wird mit zunehmender Alterung der Peak-Anteil, welcher zu einer Si–O-Bindung gehört, bei 1250 cm^{-1} abgebaut und gleichzeitig bildet sich eine Schulter bei 1270 cm^{-1} . Diese Signatur gehört zu einer Gruppe mit insgesamt drei Si–O-Bindungen. Chemisch gesehen kann diese Veränderung dahingehend interpretiert werden, dass es zu einer alterungsbedingten Si–O-Nachvernetzung unter Abspaltung organischer Bestandteile kommt.

Beim Si–O–Si-Peak ist erkennbar, dass dieser mit fortschreitender Al-

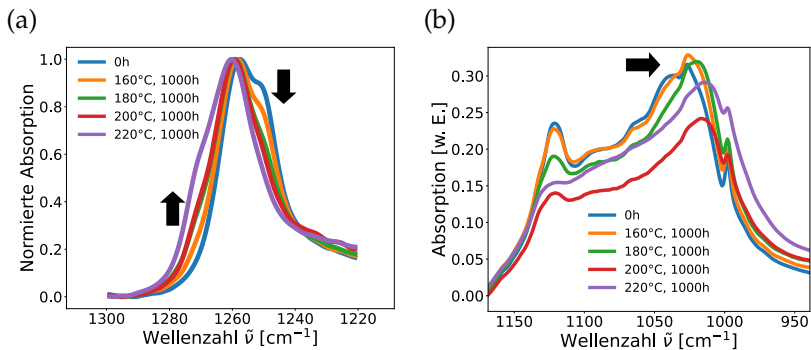


Abbildung 4.26: (a) Darstellung des Methyl-Silizium-Sauerstoff-Peaks für das HRI-2-Silikon bei verschiedenen Alterungsbedingungen. (b) IR-Spektralbereich des HRI-2-Silikons, welcher die Verschiebung des Si–O–Si-Peaks mit zunehmender Alterung zeigt.

terung, wie in Abbildung 4.26(b) zu sehen ist, immer weiter nach rechts zu niedrigeren Wellenzahlen hinschiebt. Diese Beobachtung war außer für die relativ schwach an Härte zunehmenden Materialien wie das MRI-1-, LRI-2- und HRI-4-Silikon für alle anderen Testmaterialien ersichtlich. Je härter ein Material während der Alterungsuntersuchungen wurde, desto weiter verschob sich dabei die Signatur der Si–O–Si-Bindung zu niedrigeren Wellenzahlen hin.

Mit der FTIR-Analyse kann das Alterungsverhalten sowohl für die optische als auch für die thermo-mechanischen Veränderungen mit Veränderungen auf der Molekülebene in Zusammenhang gebracht werden. Veränderungen im optischen Spektrum von HRI-Silikonem gehen einher mit einer Abspaltung von Phenyl-Gruppen, während es bei der Verhärtung der Silikone zu einer Nachvernetzung über zusätzliche Si–O-Einheiten kommt.

4.2 ERGEBNISSE DER ALTERUNG DES KONVERSIONSELEMENTS

In diesem Kapitel wird explizit auf die Alterung bzw. die dadurch hervorgerufenen Veränderungen des Konversionselementes eingegangen. Während bei den Klarsilikonproben die thermo-mechanischen Veränderungen für die Auswirkungen auf die Bauteilalterung von höherer Bedeutung sind als die optischen Veränderungen, ist es beim Konversionselement gerade umgekehrt. Da die Silikon-Leuchtstoffplättchen die optisch aktive Schicht im Bauteil modellieren sollen, sind beobachtete spektrale Veränderungen im Konversionselement von direkter Relevanz für die optische Gesamtdegradation einer LED.

Für die folgenden Untersuchungen werden, wie in der LED, zwei verschiedene Leuchtstoffmischungen mit gleichem Farbort betrachtet. Eine besitzt einen Farbwiedergabeindex (CRI) von 70 und die andere einen CRI-Wert von 90. Der Farbwiedergabeindex (CRI) gibt an, wie gut die Farbwiedergabe einer Lichtquelle ist. Je höher, desto besser ist die Farbwiedergabe eines LED-Bauteils [85]. Für einen höheren CRI-Wert muss der Anteil an rotem Leuchtstoff in der Leuchtstoffmischung erhöht werden. Die nachfolgende Tabelle 4.4 gibt eine Übersicht über die hergestellten bauteilrelevanten Silikone.

4.2.1 THERMO-MECHANISCHE VERÄNDERUNGEN

Zur Überprüfung des Volumenschrumpfes werden für das HRI-1-Silikon spezielle Proben, dargestellt in Abbildung 4.27(b), mit bekanntem Silikonmassenanteil ($w_{\text{Silikon}} = 65\%$) hergestellt und ge-

Name	Brechungsindex	CRI-70	CRI-90
HRI-1	1.53	x	x
HRI-1b	1.53	x	x
HRI-2	1.55	x	x
MRI-1	1.51	x	x
MRI-2	1.47	x	x
LRI-1	1.41	x	x

Tabelle 4.4: Tabelle mit den Materialien, für die Konversionselemente angefertigt wurden.

nau wie die Klarsilikonproben gealtert. Anschließend wird die Volumenänderung experimentell bestimmt. Dabei zeigt sich, wie in Abbildung 4.27(a) dargestellt, dass der Silikonanteil im Kompositmaterial (Silikon + Leuchtstoff) bis auf experimentelle Unsicherheiten mit dem Schrumpf des Klarsilikons erklärt werden kann. D. h. in der Silikon-Leuchtstoffschicht verliert nur das Silikon Volumen und die Volumenänderung kann anteilmäßig mit dem Volumenanteil des Si-

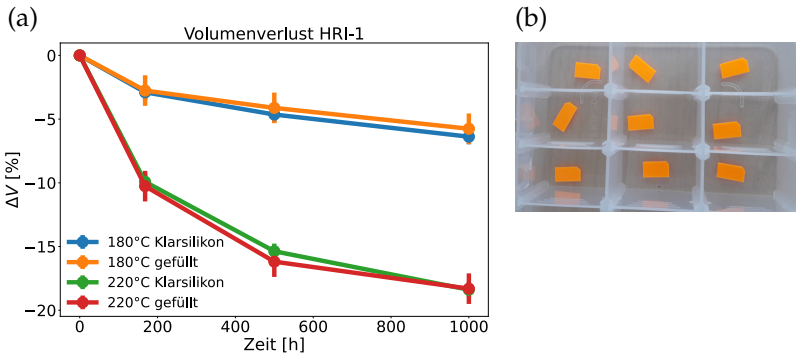


Abbildung 4.27: (a) Vergleich der Volumenänderung des Klarsilikons mit der Volumenänderung des Silikons im Kompositmaterial.

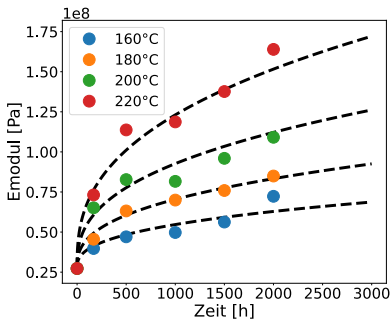
(b) leuchtstoffgefüllte Silikonproben. Messfehler Klarsilikon: $\Delta(\Delta V) = \pm 0.6\%$. Messfehler gefülltes Material: $\Delta(\Delta V) = \pm 1.0\%$ (zusätzliche Unsicherheit in w_{Silikon}).

likons beschrieben werden. Die Leuchtstoffpartikel schrumpfen, wie erwartet, nicht.

Bei der Härtezunahme werden im Gegensatz zum Volumenschrumpf, bei dem man das Verhalten, wie zuvor gezeigt, vom Klarsilikon ableiten kann, Messdaten zur Bestimmung des Materialverhaltens herangezogen. Die Daten werden dabei, ähnlich wie in Kapitel 4.1.1 entweder als Funktion des anteilmäßigen Schrumpfes ΔS des Silikons oder direkt mit Gleichung 4.10 gefittet. Zwei exemplarische Beispiele sind dabei für die CRI-70-Mischung in Abbildung 4.28 zu sehen. Die Messdaten für die Klarsilikonmaterialien aus Kapitel 4.1.1 konnten allerdings besser gefittet werden.

Das Finden eines Zusammenhangs zu den Klarsilikonmaterialien war hingegen nicht möglich. Das könnte zum einen daran liegen, dass sich mit abnehmenden Volumen der Silikon-Leuchtstoffschicht der Volumen-

(a) MRI-1



(b) HRI-1b

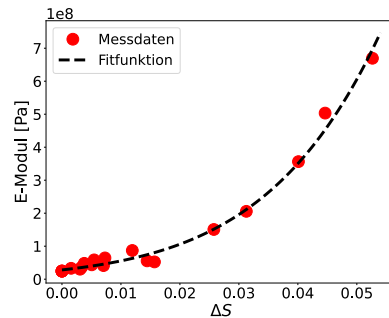


Abbildung 4.28: Gefittetes E-Modul für die MRI-1- und HRI-1b-Konversionsplättchen (CRI-70-Mischung). (a) zeigt die Fitfunktion aus Gleichung 4.10 für das MRI-1-Material. In (b) ist die Fitfunktion aus Gleichung 4.8 für das HRI-1b-Material als Funktion des anteilmäßigen Silikonschrumpfs ΔS dargestellt.

anteil des sehr harten Leuchtstoffes erhöht und sich so der E-Modul des Gesamtmaterials zusätzlich zur Silikonverhärtung erhöht. Zum anderen könnten auch Wechselwirkungseffekte zwischen Silikon und Leuchtstoff auftreten.

Eine interessante Beobachtung zeigte sich für das einzige niederbrechende Material, dem LRI-1-Silikon. Dieses Silikon zeigte im Konversionselement eine deutlich geringere E-Modulzunahme als in der Klarsilikonalterung. Auch die absoluten E-Modulwerte waren für das gefüllte Material niedriger als für die gealterten Klarsilikonproben, was in Abbildung 4.29 für die Alterung bei 220 °C dargestellt ist.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass es möglicherweise eine Wechselwirkung zwischen Leuchtstoffpartikeln und manchen Silikonen geben könnte, die gegebenenfalls die Alterung beeinflusst. Gerade LRI-Silikone sind bekannt dafür, besonders gut an Leuchtstoffpartikeln haften zu können und es kommt deshalb im Vergleich zum

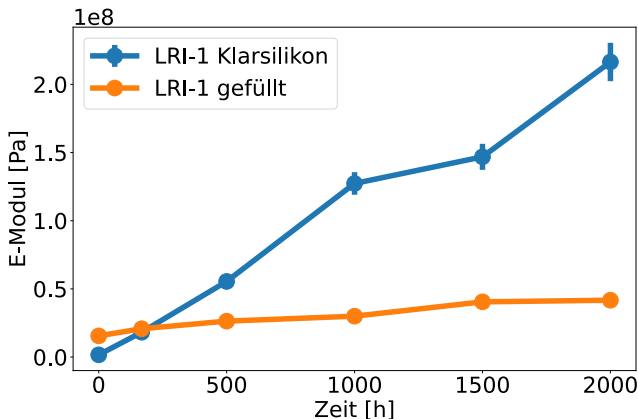


Abbildung 4.29: Vergleich des E-Moduls von gefüllten und ungefüllten LRI-1-Proben, gealtert bei 220 °C. (Messfehler beim Klarsilikon $\Delta E/E = \pm 6.5\%$)

Klarsilikon zu einer verlangsamten Alterung.

Für die Alterung im Highflux-Tester wurden nur Härteveränderungen nach 1000 h gemessen, da ausschließlich ein kleiner Bereich des Konversionselements unter maximaler Blaulichtbelastung gealtert werden kann und eine Indentation möglicherweise Veränderungen im optischen Spektrum hervorrufen würde. Bei den isotherm im Ofen gealterten Proben konnte am Probenrand die Härte bestimmt werden, ohne dass der Teil der Probe beschädigt wurde, an dem die optische Messung erfolgte.

4.2.2 OPTISCHE VERÄNDERUNGEN DES SILIKON-LEUCHTSTOFF-KOMPLEXES

Durch die Alterung des Matrixsilikons, welches wie in Kapitel 4.1.1 gesehen, schrumpft und sich verhärtet, zeigen sich messbare Veränderungen der optischen Eigenschaften. Vergleicht man Transmissions- und Absorptionsmessung gealterter Plättchen, so fällt auf, dass sich die optischen Eigenschaften, wie in Abbildung 4.30 gezeigt, stark unterscheiden. Dabei wird das Spektrum des gealterten Plättchens relativ zum ungealterten Spektrum aufgetragen und die Plättchen mit blauem Licht bestrahlt. Bei keiner spektralen Veränderung ergibt sich folglich eine Linie mit einem über die Wellenlänge konstanten Wert von 1.

Während sich bei der Absorptionsmessung, wie in Abbildung 4.30(a) dargestellt, das gemessene Spektrum nur wenig mit der Alterung verändert, zeigten sich bei Transmissionsmessungen, die in Abbildung 4.30(b) gezeigt sind, deutlich stärkere Veränderungen. Diese Änderungen betreffen vor allem den blauen Spektralbereich für Wel-

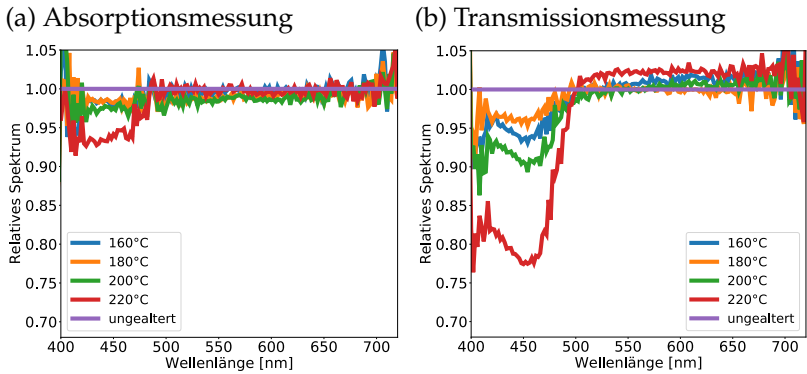


Abbildung 4.30: Relativspektren für das HRI-1-Silikon nach 500 h Alterungszeit. (a) zeigt die Relativspektren bei der Absorptionsmessung, während in (b) die relativen Transmissionspektren dargestellt sind.

lenlängen kleiner als 500 nm.

Mikroskopisch lassen sich die Veränderungen durch auftretende Mikrorisse erklären. Das schrumpfende und sich verhärtende Silikon erzeugt zwischen den Leuchtstoffkörnchen Spannungen. Diese Materialspannungen entladen sich entweder in Delaminationen vom Leuchtstoffkorn oder in kleinen Rissen im Silikon selbst.

Im ungealterten Zustand wird das gerichtete blaue Licht, wie in Abbildung 4.31(a), entweder am Leuchtstoffkorn gestreut, durch Konversion im Leuchtstoff in omnidirektional emittiertes Licht höherer Wellenlänge umgewandelt oder ohne Leuchtstoffeinwirkung einfach transmittiert. Bilden sich nun wie in Abbildung 4.31(b) Mikrorisse oder Delaminationen vom Leuchtstoffpartikel, so wird vor allem das gerichtete blaue Licht gestreut, entsprechend sinkt der Blaulichtanteil im transmittierten Licht. Für das bereits omnidirektionale rote Licht ergibt sich aufgrund einer fehlenden Vorzugsrichtung keine Änderung. Diese Modellvorstellung erklärt auch die experimentellen Befunde

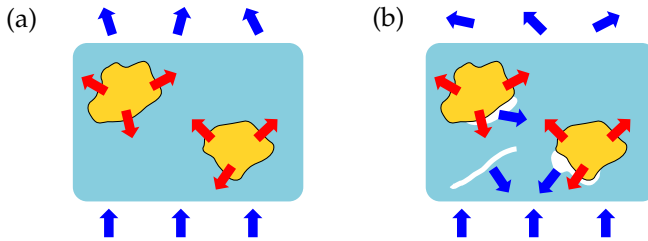


Abbildung 4.31: Schematischer Vergleich der Mikrostruktur ungealterter (a) und gealterter (b) Konversionsplättchen.

aus Abbildung 4.30. Bei der Messung in zentraler Position wird auch das gestreute blaue Licht aufgefangen. Entsprechend geringer sind die Veränderungen im Spektrum, während in den Transmissionsspektren der Streueffekt demzufolge deutlich zu beobachten ist.

Die in Abbildung 4.31 nur schematisch gezeigten Mikrorisse lassen sich, wie in Abbildung 4.32 dargestellt, bei geeigneter Beleuchtung auch im Lichtmikroskop sichtbar machen. Dabei wird das Konversionselement von unten mit blauem Licht bestrahlt, während es von

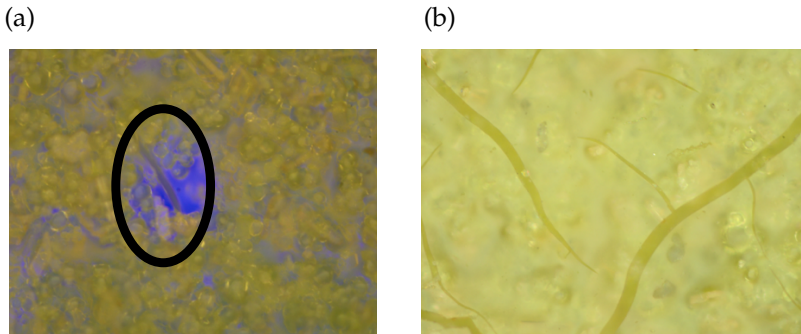


Abbildung 4.32: Mikroskopbilder zur Darstellung der sichtbaren Schädigung auf der Oberfläche des Konversionselements. Gezeigte Schadensbilder: (a) Sichtbar gemachter Mikroriss. (b) größere Risse (dunkle Rillen).

oben mit Weißlicht beleuchtet wird. Die Mikrorisse sind anschließend aufgrund ihrer Streueigenschaft als dunkle Stellen im Silikon erkennbar. Ein Beispiel für die Mikrorisse im Konversionselement ist in Abbildung 4.32(a) dargestellt. Neben den initialen Mikrorissen sind auch größere Risse bei fortschreitender Alterung in Abbildung 4.32(b) sichtbar.

Eine gute Möglichkeit, die veränderte Abstrahlcharakteristik experimentell untersuchen zu können, liefert dabei das in Kapitel 3.3.7 vorgestellte Goniometer. Dabei wird, wie in Abbildung 4.33 für die CRI-90-Leuchtstoffmischung angedeutet, zwischen blauem und konvertiertem Anteil unterschieden. Diese Aufspaltung hat zur Folge, dass somit der gesamte Parameterraum, bestehend aus Betrachtungswinkel und zugehörigem Spektrum, sehr gut in einem Graphen dargestellt werden kann. Natürlich gehen bei dieser Parameterreduktion viele

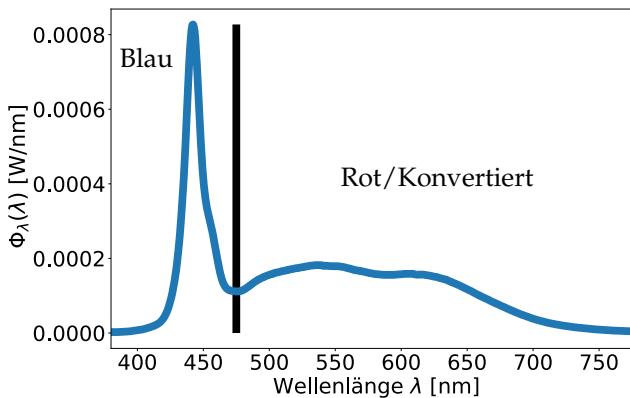


Abbildung 4.33: Aufteilung des mit dem Goniometer gemessenen Spektrums (CRI-90-Mischung) in einen blauen und roten/konvertierten Spektralbereich. Die Grenzwellenlänge ist mit einer dicken schwarzen Linie gekennzeichnet.

Informationen verloren und die Wellenlängenaufteilung erscheint gerade bei der CRI-90-Leuchtstoffmischung aufgrund eines fehlenden Abfalls auf sehr kleine spektrale Leistungsdichten etwas unnatürlich. Allerdings ermöglicht diese Auftragung in sehr kompakter und hinreichend genauer Art und Weise die Visualisierung des alterungsbedingten Streueffektes, weshalb diese Methode gewählt wurde.

Dazu wird jedes Spektrum in einen roten und blauen Spektralbereich zerlegt und im entsprechenden Wellenlängenintervall aufintegriert. Der so gefundene Wert für die Strahlungsstärke wird anschließend sowohl separat für den blauen und roten Spektralbereich als auch für das gesamte Spektrum im gesamten Winkelbereich aufgetragen. Für die drei untersuchten HRI-Silikone (HRI-1, HRI-1b und HRI-2) sind die Graphen in Abbildung 4.34 gezeigt. Dabei wird allerdings das Plättchen nur für positive Winkel vermessen und unter Annahme einer symmetrischen Lichtverteilung der Messwert auch für negative Winkel übernommen.

Abbildung 4.34 zeigt deutlich die spektralen Veränderungen für die einzelnen HRI-Silikone. Wie schon eingangs erwähnt, sind vor allem im blauen Spektralbereich Änderungen erkennbar, während im roten oder konvertierten Spektralbereich über den gesamten Winkelbereich nur geringe Abweichungen vom ungealterten Zustand gemessen wurden. Außerdem wird zusammen mit den Kugelmessungen aus Abbildung 4.30 deutlich, dass das herausgestreute blaue Licht vor allem zu einer erhöhten Reflektivität führt. Das blaue Licht wird aufgrund der über den ganzen Winkelbereich sinkenden Strahlstärke im blauen Spektralbereich somit nicht, wie vielleicht angenommen, in Vorwärtsrichtung zur Seite gestreut, sondern vermehrt zurück. Auf

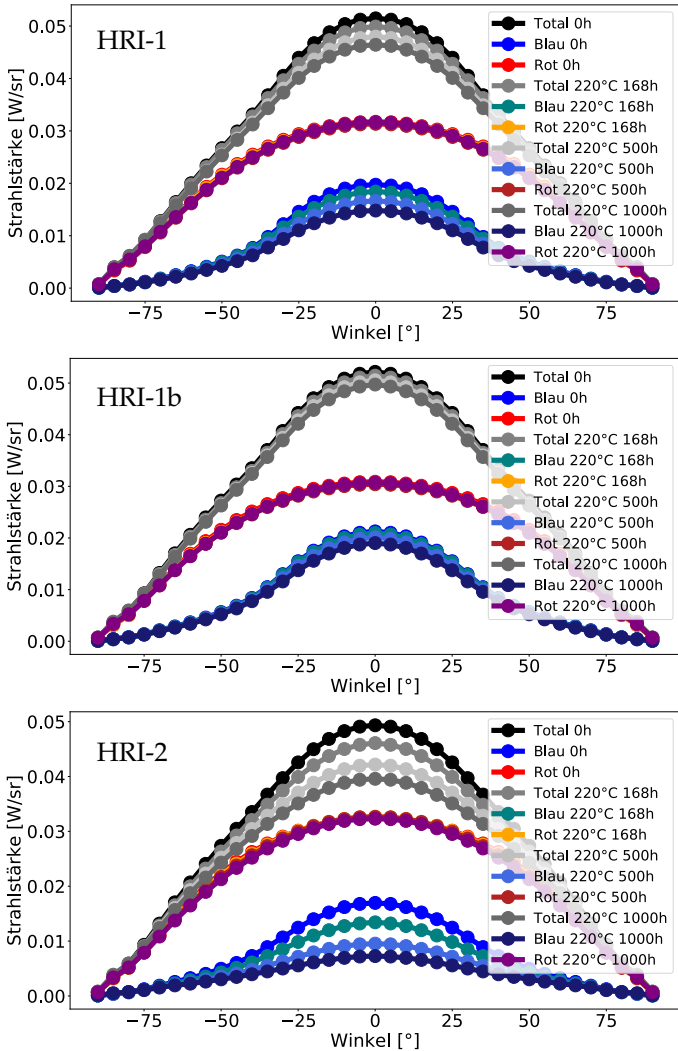


Abbildung 4.34: Mit dem Goniometer gemessene Abstrahlcharakteristik der HRI-Konversionselemente für verschiedene Alterungsbedingungen.

das LED-Bauteil bezogen bedeutet dies, dass dieses reflektierte Licht zurück auf den Chip fällt und von diesem teilweise absorbiert wird. Die optische Leistung sinkt entsprechend.

Bei dieser Messmethode kann wie in Abbildung 4.34 nur durch Vergleich der einzelnen Goniometermessungen sofort auf die relative Materialalterung geschlossen werden. Das alterungsstabilste Material ist einmal mehr das HRI-1b-Silikon, welches den geringsten Blaulichtverlust aufweist. Am stärksten von der Materialdegradation betroffen ist im Gegensatz dazu das HRI-2-Silikon, das starke Veränderungen im blauen Spektralbereich aufweist. Eine optische Kontrolle der Konversionsplättchen zeigte auch, dass die HRI-2-Konversionselemente auch visuell die größten Schädigungen aufwiesen. Die Plättchen waren nach 500 h bei 220 °C, ähnlich wie in 4.32(b) dargestellt, von tiefen sichtbaren Rissen durchzogen. Die hohen spektralen Veränderungen lassen sich demnach auch auf visuell wahrnehmbare Veränderungen zurückführen.

Für die beiden MRI-Materialien und das LRI-Silikon zeigten sich, wie in Abbildung 4.35 dargestellt, ähnliche spektrale Veränderungen. Auffallend ist, dass beim LRI-Silikon, wie in Abbildung 4.35 zu sehen ist, kaum spektrale Veränderungen detektiert werden konnten. Neben der bereits im Verhältnis zum Klarsilikon stark verminderten Verhärtung aus Kapitel 4.2.1 sind auch die optischen Veränderungen im Konversionselement mit der thermischen Alterung für das LRI-Material nur geringfügig vorhanden. Die MRI-Silikone weisen im Gegensatz dazu ein recht ähnliches Verhalten wie die HRI-Silikone auf. Das bei den Zugtests sehr spröde MRI-1-Silikon schneidet dabei mit am schlechtesten ab. Ein Material, das bei geringer Belastung reißt, weist damit

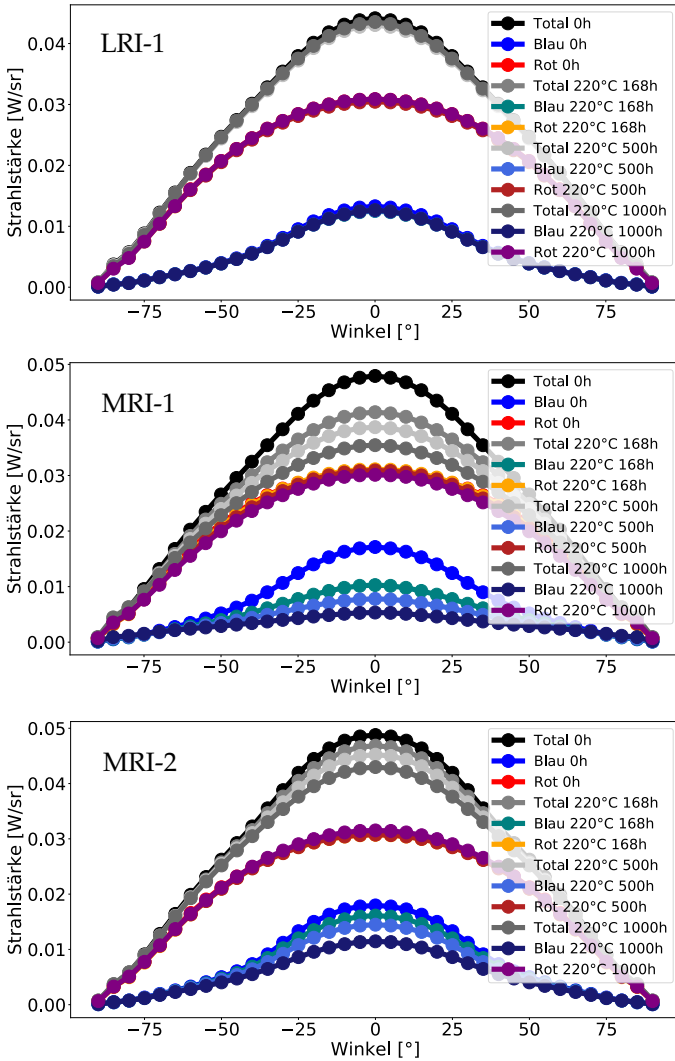


Abbildung 4.35: Mit dem Goniometer gemessene Abstrahlcharakteristik der LRI- und MRI-Konversionselemente für verschiedene Alterungsbedingungen.

auch relativ früh bereits Mikrorisse auf.

Die Experimente mit blauem Licht modellieren einerseits relativ gut das Alterungsverhalten im LED-Bauteil, andererseits stellt die Konversion von blauem in rotes Licht aufgrund der Überlagerung mehrerer Effekte immer eine gewisse experimentelle Herausforderung dar. Deshalb werden zumindest die HRI-Plättchen der CRI-70-Mischung neben den Messungen mit blauem Licht auch mit rotem Licht vermessen.

Durch die deutlich reduzierte Konversion des Leuchtstoffs wird das Spektrum somit nur durch die Streuung verändert. Da es allerdings durch das einfallende Licht einer roten LED $\lambda_{peak} = 620 \text{ nm}$ immer noch zu einer geringfügigen Teilkonversion kommt, betrachtet man die Abnahme der Photonenzahl im Ulbrichtkugel-Transmissionsspektrum. Diese ist in Abbildung 4.36 exemplarisch für das HRI-1-Silikon aufge-

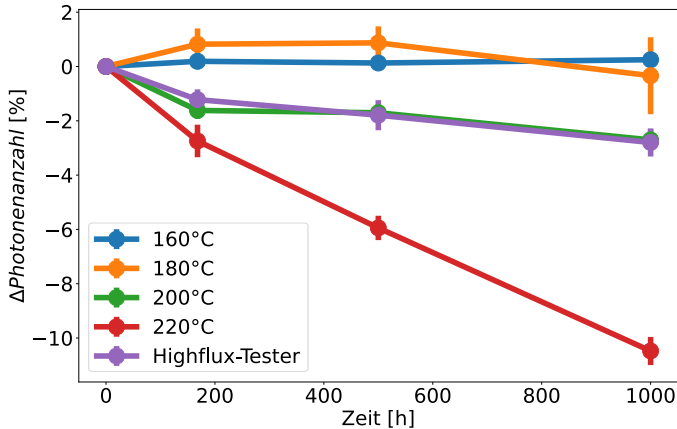


Abbildung 4.36: Abnahme der Photonenzahl des Transmissionsspektrums bei roter Bestrahlung als Funktion der Alterung für das HRI-1-Konversionselement (CRI-70-Mischung). (Fehlerbalken Spannweite der Messdaten).

tragen. Dabei ist auch bei roter Bestrahlung eine messbare Abnahme im Transmissionsspektrum zu erkennen.

Physikalisch bedeutet dies, dass der Streueffekt zwar eine Wellenlängenabhängigkeit aufweist, aber die Streuung für Licht beliebiger Wellenlänge messbar ist. Wie eingangs zu diesem Kapitel 4.2.2 erwähnt, lässt sich dieser Effekt auf die Direktionalität des einfallendes Lichtes zurückführen. Ist eine Vorzugsrichtung vorhanden, so wird das Licht bei einem gealterten Plättchen mit einem wellenlängenabhängigen Streukoeffizienten gestreut bzw. vorzugsweise reflektiert.

Eine Frage, die sich zwangsläufig stellt, ist, ob die veränderten optischen Eigenschaften die Alterung in der LED weiter beschleunigen. Um diese Frage zu beantworten, werden dünne Konversionsplättchen mit dem MRI-1-Material mit ausschließlich rotem Leuchtstoff hergestellt.

Der Leuchtstoff soll dabei als Thermometer dienen. Rotleuchtstoffe haben nämlich die Eigenschaft, ein, wie in Abbildung 4.37(a) gezeigtes, stark temperaturabhängiges Spektrum zu besitzen. Da, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, eine genaue Temperaturmessung bei Strahlungsquellen immer eine Herausforderung darstellt, soll die Temperatur indirekt über die spektrale Verschiebung bestimmt werden.

Dazu werden die Leuchtstoffplättchen sowohl zu Beginn als auch nach der Alterung wie folgt vermessen. Um, wie in Abbildung 4.37(a), die spektrale Abhängigkeit des Leuchtstoffs von der aktuellen Temperatur zu bestimmen, wird im Temperaturbereich von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Leuchtstoffplättchen in $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten immer kurz mit geringer Intensität angeblitzt und gleichzeitig, wie schematisch in Abbildung 4.37(b) dargestellt, das Transmissionsspektrum mit dem Spektrometer gemes-

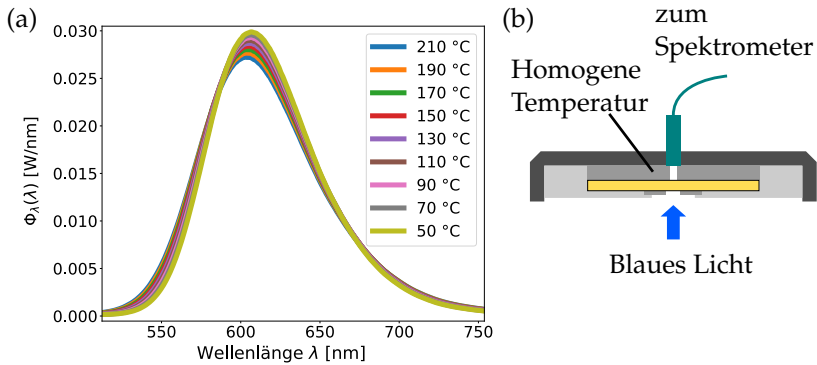


Abbildung 4.37: Temperaturabhängiges Spektrum des roten Leuchtstoffs (a) sowie der zugehörige Messaufbau (b).

sen. Durch das kurze Anblitzen erwärmen sich die Leuchtstoffkörner nur unwesentlich und das Spektrum kann somit der aktuell herrschenden homogenen Temperatur zugeordnet werden. Dazu wird solange gewartet bis sich die im Probenumfeld mit einem Temperaturfühler gemessene Temperatur um den gewünschten Wert eingependelt hat. Man erhält mit dieser Messung eine Spektrenschar $\Phi_\lambda(\lambda, T_i)$ für verschiedene Temperaturen T_i .

Anschließend wird das Leuchtstoffplättchen mit höherer Blaulichtintensität bestrahlt. Entsprechend ändert sich das Transmissionsspektrum, weil sich die Leuchtstoffkörner stärker erwärmen. Die Wellenlängenverteilung des blauen Lichts verändert sich dabei aber kaum.

Um dem Konversionselement in diesem Zustand eine Temperatur zuzuordnen zu können, macht man sich die Temperaturverschiebung des Leuchtstoffes zu Nutze. Fasst man das resultierende Spektrum $\Phi_\lambda(\lambda, T_{inh})$ bei einer inhomogenen Temperaturverteilung T_{inh} als Superposition der Spektren bei homogener Temperatur mit einer Tempe-

raturverteilung $D(T)$, welche für diskrete T_i gemessen werden konnte, auf, so erhält man

$$\Phi_\lambda(\lambda, T_{inh}) = \int D(T) \cdot \Phi_\lambda(\lambda, T) dT \approx \sum_{i=1}^M \Phi_\lambda(\lambda, T_i) \cdot D(T_i) \cdot \Delta T. \quad (4.13)$$

Diese Gleichung 4.13 kann als Vektor-Matrix-Form mit einem M -dimensionalen Vektor $\tilde{\mathbf{D}} = \Delta T \cdot \mathbf{D}$, einer $(Z \times M)$ Matrix \mathbb{A} mit $\mathbb{A}_{ji} = \Phi_\lambda(\lambda_j, T_i)$ und einem Z -dimensionalen Vektor $\Phi = \Phi_\lambda(\lambda, T_{inh})$ aufgefasst werden. Der Vektor \mathbf{D} hat dabei die einzelnen Werte $D(T_i)$ als Einträge. In der Matrix \mathbb{A} gehören die Spalten zu den verschiedenen M Temperaturen und die Zeilen zu den Z diskreten vom Spektrometer gemessenen Wellenlängen λ_1 bis λ_Z . Das Spektrum wird dabei auf den für den Rotleuchtstoff relevanten Bereich von 525 nm – 750 nm eingegrenzt. Bei Wellenlängen größer als 750 nm erweist sich das experimentelle Signal als zu schwach und außerdem ist die Temperaturabhängigkeit in diesem Bereich des Spektrums nur gering. Das zu lösende Problem für die Temperaturverteilung $\tilde{\mathbf{D}}$ lautet in Vektor-Matrix-Darstellung demnach

$$\mathbb{A} \cdot \tilde{\mathbf{D}} - \Phi = 0 \quad (4.14)$$

$$\text{mit } \mathbb{A} = \begin{pmatrix} \Phi_\lambda(\lambda_1, T_1) & \cdots & \Phi_\lambda(\lambda_1, T_M) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_\lambda(\lambda_Z, T_1) & \cdots & \Phi_\lambda(\lambda_Z, T_M) \end{pmatrix},$$

$$\tilde{\mathbf{D}} = \begin{pmatrix} \tilde{D}(T_1) \\ \vdots \\ \tilde{D}(T_M) \end{pmatrix} \text{ und } \Phi = \begin{pmatrix} \Phi_\lambda(\lambda_1, T_{inh}) \\ \vdots \\ \Phi_\lambda(\lambda_Z, T_{inh}) \end{pmatrix}.$$

Dabei ist $\lambda_1 = 525 \text{ nm}$, $\lambda_Z = 750 \text{ nm}$, $T_1 = 50^\circ\text{C}$ und $T_M = 210^\circ\text{C}$. Mit einem Lösungsalgorithmus, welcher nur positive Werte für die Einträge von \check{D} zulässt, lässt sich Gleichung 4.14 für \check{D} möglichst genau lösen [86]. Nur positive Werte machen deshalb Sinn, weil davon auszugehen ist, dass sich die einzelnen Beiträge verschiedener Temperaturen nur addieren und nicht auslöschen können.

Man bekommt genau jene Temperaturverteilung \check{D} , welche das gemessene Spektrum mit der inhomogenen Temperaturverteilung aus den gemessenen homogenen Temperaturspektren mit dem geringsten quadratischen Fehler reproduzieren kann. Berechnet man aus der Temperaturverteilung den Temperaturerwartungswert T_{erw} , indem man die Verteilung mit der zum entsprechenden Wert i gehörigen Temperatur gewichtet,

$$T_{erw} = \frac{\left(\sum_{i=1}^M \check{D}_i \cdot T_i\right)}{\left(\sum_{i=1}^M \check{D}_i\right)}, \quad (4.15)$$

so erhält man die erwartete Temperatur, auf die sich das Plättchen erwärmt hat. In Abbildung 4.38 ist eine exemplarische Temperaturverteilung zusammen mit dem daraus rekonstruierten Spektrum dargestellt. Vergleicht man nun die so bestimmten erwarteten Temperaturen des ungealterten mit einem nach 1000 h und 180°C gealterten Plättchen, so ist für alle Bestrahlstärken, wie in Abbildung 4.39(a) erkennbar, eine Erhöhung der ermittelten Temperatur sichtbar. Physikalisch bedeutet das, dass sich neben den Streuveränderungen auch die Alterung im Konversionselement weiter beschleunigt.

Wie in Kapitel 4.1.1 besprochen, kann die Temperatur eines Systems immer als Beschleunigung eines Prozesses aufgefasst werden. Steigt

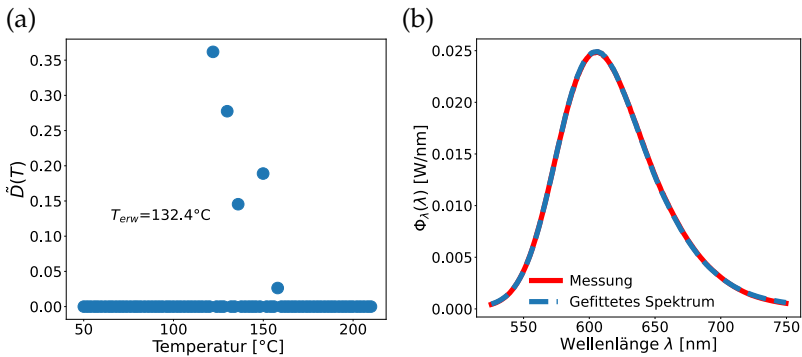


Abbildung 4.38: (a) mit Gleichung 4.14 berechnete und bereits normierte Temperaturverteilung $\dot{D}(T)$ für ein ungealtertes Konversionselement bei einer Bestrahlungsstärke von 40 W cm^{-2} . (b) Zur Temperaturverteilung in (a) gehörendes rekonstruierte Spektrum zusammen mit dem gemessenen Spektrum unter erhöhter Blaulichtbestrahlung.

die Temperatur an, so beschleunigt sich auch der Vorgang. Auf mikroskopischer Ebene kann dieser Effekt, wie in Abbildung 4.39(b) gezeigt, mit Ablösungen des Silikons vom Leuchtstoffkorn erklärt werden. Kommt es zu Delaminationen von Leuchtstoff und Matrix, so ist die thermische Anbindung des Leuchtstoffes schlechter. Entsprechend kann weniger Wärme abtransportiert werden, folglich erhöht sich die Temperatur im System bzw. spezifischer die Temperatur im Leuchtstoffkorn. Außerdem könnte zumindest ein Teil der Temperaturerhöhung auch mit einer erhöhten Absorption des Matrixsilikons erklärt werden.

Überträgt man dieses Ergebnis vom Modellsystem Konversionselement auf die LED, so bedeutet dies, dass sich die Alterung der LED im Betrieb ebenfalls aufgrund dieser Effekte beschleunigen könnte und sich insbesondere auch die Temperatur mit steigender Alterung im Bauteil erhöht.

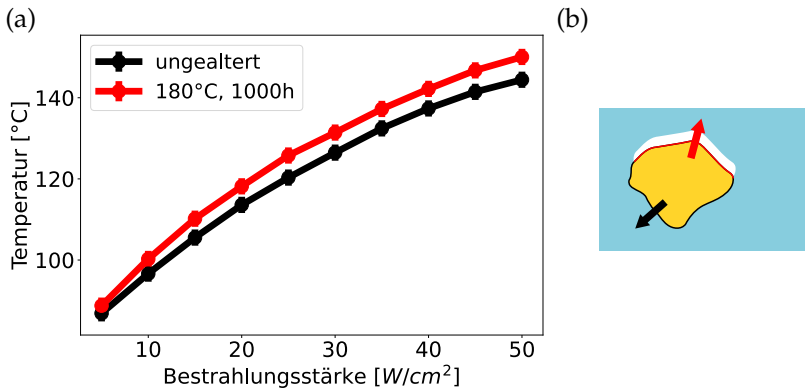


Abbildung 4.39: (a) Berechnete Erwartungstemperaturen bei Bestrahlung mit blauem Licht im ungealterten und im gealterten Zustand bei einer Umgebungstemperatur von 80°C . (b) Illustrierung des vermeintlich zugrundeliegenden physikalischen Effekts. Aufgrund der 2°C -Schritte wird ein Messfehler von $\pm 2.0^\circ\text{C}$ angenommen.

4.2.3 SIMULATION DER OPTISCHEN ALTERUNG IM KONVERSIONSELEMENT

Die in Kapitel 4.2.2 gezeigten experimentellen Ergebnisse legen nahe, dass die optischen Veränderungen vor allem durch eine erhöhte Streuung hervorgerufen werden. Dies kann damit begründet werden, dass die Alterung primär das Transmissionspektrum in Vorwärtsrichtung und weniger das integrierte Gesamtspektrum bzw. Absorptionsspektrum, bei dem alle Richtungen beitragen, verändert. Diese Erkenntnisse legen nahe, dass die altersbedingten Veränderungen im Transmissionspektrum des Konversionselements mit zusätzlichen Streuern modelliert werden können. Ferner bietet die Simulation immer auch die Möglichkeit, die experimentellen Beobachtungen quantitativ zu parametrisieren. In diesem Fall wäre

es möglich, dass die spektrale Veränderung mittels einer variablen Streuerkonzentration parametrisiert werden kann. Die so aus der Simulation gewonnenen Materialdaten können dann für die Alterung des Gesamtbauteils verwendet werden.

Zur Modellierung der Mikrorisse wird vereinfacht, wie in Abbildung 4.40(a) angedeutet, eine sphärische Luftblase mit Radius $r = 75 \text{ nm}$ im Matrixsilikon mit bekanntem Brechungsindex angenommen. Durch die unterschiedlichen Brechungsindizes von Luft und Silikon wird Licht, welches auf die Grenzfläche der kugelförmigen Blase trifft, gestreut. Diese geometrische Vereinfachung hat den Vorteil, dass dieser Streuprozess sich relativ einfach mittels Mie-Streuung berechnen lässt. Mie-Streuung ermöglicht allgemein die Beschreibung von Streuprozessen elektromagnetischer Wellen an homogenen sphärischen Objekten oder Partikeln [87, 88]. Der Radius

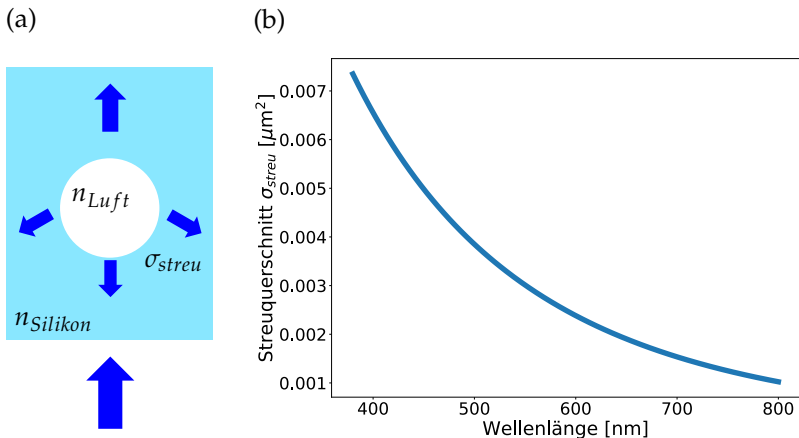


Abbildung 4.40: (a) schematische Darstellung der zusätzlichen Streuung durch Kugeln im Matrixsilikon. (b) Streuquerschnitt $\sigma_{streu}(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge.

von $r = 75$ nm wurde deshalb gewählt, weil mit dieser Geometrie die initialen spektralen Veränderungen sehr gut in der Simulation abgebildet werden können.

Technisch wird mithilfe des python-Pakets *miescattering* der Streuquerschnitt $\sigma_{streu}(\lambda)$, der die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein einlaufender Lichtstrahl an der Luftblase gestreut wird, wellenlängenabhängig berechnet. Diese wellenlängenabhängigen Werte für $\sigma_{streu}(\lambda)$, die in Abbildung 4.40(b) gezeigt sind, werden direkt in den vereinfachten Ray-Tracer aus Kapitel 3.4.1 übernommen. Dieser zusätzliche Streuquerschnitt wird dabei einfach auf den Streuquerschnitt der Leuchtstoffe hinzuaddiert. Der Streuer fungiert physikalisch gesehen wie ein zusätzlicher Leuchtstoff, der keine Konversion, aber eine zusätzliche Streuung verursacht.

Außerdem wird mithilfe des UV-VIS-Spektrometers die Reflektivität des Saphirsubstrates bestimmt, welche ebenfalls als Eingangsparameter genutzt wird. Für die CRI-70-Mischung existiert ein zugehöriges Leuchtstoffmodell für die insgesamt drei enthaltenen Leuchtstoffe. Dieses Leuchtstoffmodell beinhaltet neben der Quanteneffizienz und dem Absorptionsverhalten auch das Streuverhalten der enthaltenen Leuchtstoffe. Die Gesamtkonzentration wie auch das Verhältnis der einzelnen Leuchtstoffe sind aus dem Experiment bekannt und demnach für die Simulation festgesetzt.

Das Simulationsprogramm bzw. die zugehörigen geometrischen Parameter werden mithilfe der ungealterten Plättchen für jedes Silikon so kalibriert, dass Experiment und Simulation, wie in Abbildung 4.41 dargestellt, möglichst gut übereinstimmen. Bei der Simulation der Spektren gealterter Konversionselemente wird die Konzentration der

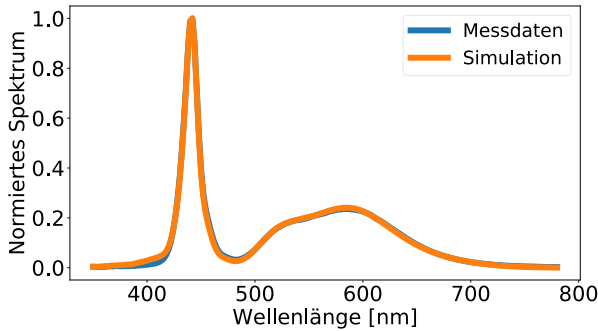


Abbildung 4.41: Gemessenes und simuliertes normiertes Transmissionspektrum für das HRI-1-Konversionselement (CRI-70-Mischung).

sphärischen Luftblasen solange variiert bis das gemessene Spektrum mit der für Mikrorisse charakteristischen Veränderung im blauen Spektralbereich möglichst genau rekonstruiert werden kann.

Beispielhaft ist der Vergleich des Simulationsergebnisses mit dem tatsächlich gemessenen Relativspektrum in Abbildung 4.42(a) abgebildet. Es zeigte sich, dass für eine möglichst genaue Simulation die Veränderungen im blauen Referenzspektrum, was einer Messung ohne eingelegter Probe entspricht, mit berücksichtigt werden müssen. Ein Artefakt, welches durch einen minimal verschobenen Blaulicht-peak verursacht wird, ist z. B. die kleine Stufe in Abbildung 4.42(a) bei ca. $\lambda = 420$ nm. Die Grenzen dieser Simulationsmethode zeigen sich bei der Betrachtung der Alterung für harsche Bedingungen wie in Abbildung 4.42(b). Hier ist ersichtlich, dass die Erhöhung der Streuerkonzentration nicht mehr die gesamten spektralen Veränderungen perfekt beschreiben kann. Es treten stärkere Schädigungen wie z. B. größere Risse auf, die über die Annahme einer homogenen Mikrorissgeometrie von $r = 75$ nm hinausgehen. Für eine genauere

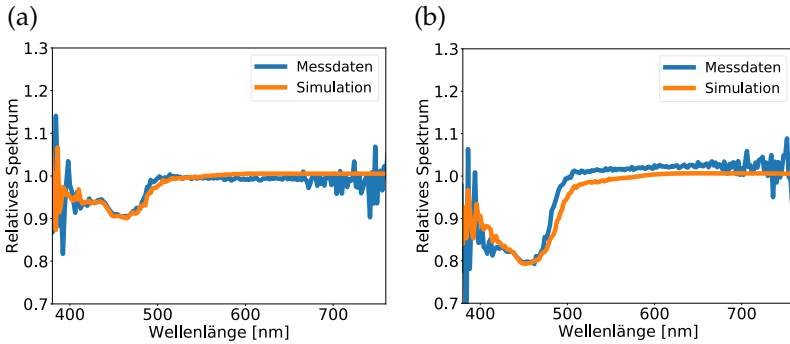


Abbildung 4.42: Gemessenes und simuliertes Relativspektrum für das HRI-1-Konversionselement (CRI-70-Mischung), gealtert bei 200 °C, 1000 h (a) und 220 °C, 500 h (b).

Übereinstimmung von Messung und Simulation müsste man demnach mit einer Mikrorissverteilung, bestehend aus verschiedenen Radien r , simulieren. Diese veränderte Größe würde im Modell zu einer veränderten Streufunktion für $\sigma_{streu}(\lambda)$ führen, was wiederum erheblichen Einfluss auf das simulierte Relativspektrum haben würde. Mit dieser realistischeren Modellierung dürfte es zu einer besseren Übereinstimmung von Simulation und Messdaten kommen.

Nichtsdestotrotz lässt sich der Alterungsmechanismus Mikrorisse mit der Näherung homogener Streuer sehr gut beschreiben. Vor allem kann somit die Alterung des Konversionselements mit nur einem Parameter quantifizieren werden. Je größer die Streuerkonzentration, die für die Simulation des optischen Spektrums nötig ist, desto stärker ist das Konversionselement gealtert. Diese Streuerkonzentration kann für jedes Silikon und jede Alterungsbedingung aus den zuvor gemessenen Relativspektren berechnet werden und ähnlich wie die Parameter für das Klarsilikon als Funktion von Zeit und Temperatur aufgetragen

werden. Dieser Schritt vom relativen Spektrum in Abbildung 4.43(a) hin zur Auftragung der Streuerkonzentration als Funktion von Zeit und Temperatur ist dabei in Abbildung 4.43(b) dargestellt. Mit diesem Parameter, der in Abbildung 4.43(a) zu sehen ist, können die einzelnen Silikone klassifiziert und eingeordnet werden. Ferner lässt die Streuerkonzentration Rückschlüsse auf die Materialstabilität im Bauteil zu. Silikone, welche im Konversionselement kaum eine Erhöhung der Streuerkonzentration zeigen, werden auch bei ähnlicher Belastung im Bauteil diesen Fehlermechanismus nur bedingt aufweisen.

Damit ergibt sich mit dem vorgestellten Testaufbau und anschließender Auswertung die Möglichkeit, Silicon-Leuchtstoff-Komplexe bereits vor dem Einsatz im Bauteil auf ihre Alterungsstabilität zu testen. Dabei kann entweder eine rein thermische als auch eine Alterung mit Temperatur und Blaulicht gewählt werden, um so auch die möglicherweise unterschiedliche Wärmeentwicklung der einzelnen Leuchtstoffe berücksichtigen zu können.

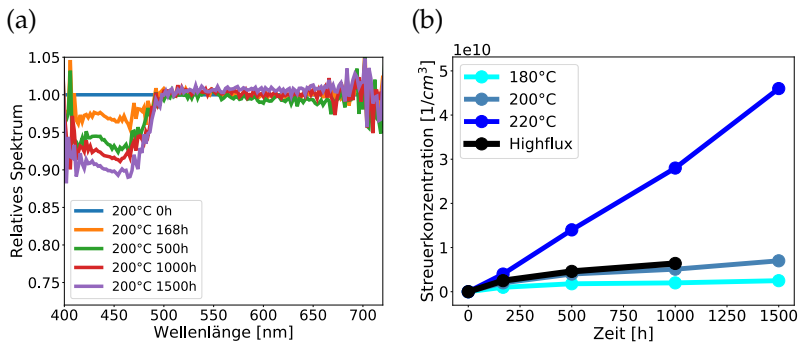


Abbildung 4.43: (a) Gemessene Relativspektren für das HRI-1-Konversionselement (CRI-70-Mischung) bei 200 °C. (b) aus den Relativspektren berechnete Streuerkonzentration.

4.3 LED-BAUTEILALTERUNG

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie mit Hilfe von geeigneten Tests, die LED-Bauteile so gealtert werden können, dass Vorhersagen über die weitere Alterung möglich sind. Vor dem eigentlichen Test werden aus der Gesamtzahl der für ein Silikon aufgebauten LED-Bauteile jene ausgewählt, welche hinsichtlich ihres Farbortes in der CIE-Normfarbtafel von 1931 am nächsten zum Schwerpunkt $S_p = (c_x^{S_p}, c_y^{S_p})$ liegen [89]. Der Schwerpunkt ist dabei der Mittelwert des Farbortes aller aufgebauten LEDs, d. h. es ist der Mittelwert über sämtliche Silikone. Die Auswahl wird dabei mittels des euklidischen Abstandes des jeweiligen Bauteils i

$$d(c_x^i, c_y^i) = \sqrt{(c_x^i - c_x^{S_p})^2 + (c_y^i - c_y^{S_p})^2} \quad (4.16)$$

zum Farbortsschwerpunkt im Farbortraum getroffen. Es werden sukzessive solange solche Bauteile ausgewählt, die am nächsten am Farbortsschwerpunkt liegen, bis die Anzahl der zu testen gewünschten Bauteile erreicht ist. Schematisch ist dies in Abbildung 4.44 für die Ceramos-Bauteile, welche mit dem HRI-1-Silikon aufgebaut wurden, ersichtlich. Diese Vorselektion ermöglicht, dass die spektrale Alterung der Bauteile möglichst ähnlich abläuft und es durch die Materialdegradation vor allem zu ähnlichen optischen Veränderungen kommt und nicht mögliche statistische Ausreißer, wie an den Enden der Verteilung in Abbildung 4.44, das Ergebnis zu stark verfälschen. Die so ausgewählten LED-Bauteile werden dabei sowohl, wie in Kapitel 3.2.3 ausführlich dargestellt, unter Überstressbedingungen betrieben als auch bei isothermen Bedingungen im Ofen thermisch ausgelagert.

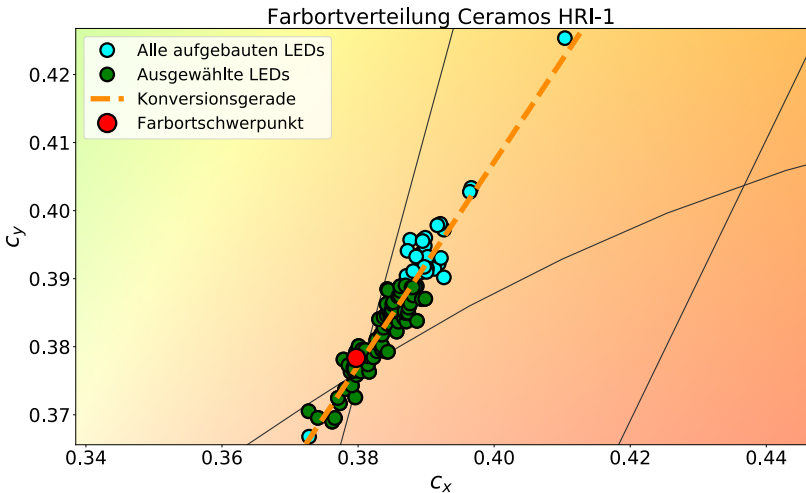


Abbildung 4.44: Darstellung der Bauteilauswahl anhand der Farbortverteilung (Ceramos-Alpina aufgebaut mit dem HRI-1-Silikon und CRI-70-Mischung). Der Schwerpunkt ist als roter Punkt dargestellt. Die zu den Bauteilen zugehörige Konversionsgerade ist in orange gezeichnet.

LED-Bauteile können bei der Alterung verschiedene Fehlermechanismen zeigen. Eine vollständige Übersicht aller Alterungsmechanismen ist in Abbildung 4.45 zu sehen. Neben den bereits in Kapitel 4.2.2 diskutierten Mikrorissen treten im Bauteil noch weitere Fehlermechanismen auf.

Durch Delaminationen vom Chip kommt es zu einer kollimierteren Blaulichtemission im Vergleich zum ungealterten Bauteil. Grund hierfür ist, dass es wegen des entstehenden Luftspalts ($n_{Luft} < n_{Silikon} < n_{Chip}$) zu einem verringerten Totalreflexionswinkel zwischen Chip und Silikon-Matrix-Schicht kommt. Die Lichtverteilung als Funktion des Einfallswinkels ist entsprechend schmaler. Diese so veränderte Lichtverteilung führt, weil die Strahlen mit großen


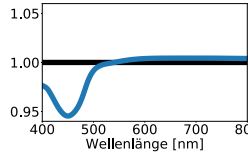

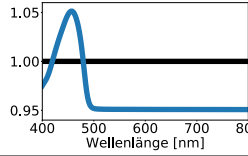

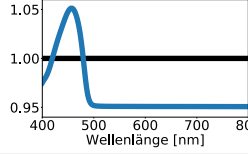
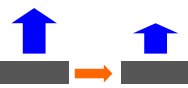
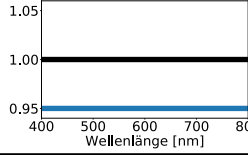

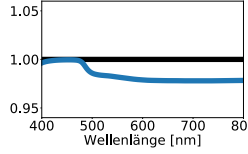
Fehlermechanismus	Illustration	Spektrale Veränderung
Mikrorisse		
Delamination		
Makrorisse		
Chipalterung		
Leadframealterung		

Abbildung 4.45: Übersicht der Fehlermechanismen in LED-Bauteilen und ihre spektralen Auswirkungen. Zur besseren Sichtbarkeit ist neben der spektralen Veränderung (blau) in der rechten Spalte zusätzlich eine schwarze Referenzlinie eingezeichnet, welche keine spektrale Veränderung repräsentiert.

Einfallswinkel an der Grenzfläche totalreflektiert werden, zu einer kürzeren effektiven mittleren Weglänge in der Konversionsschicht. Entsprechend weniger blaues Licht wird konvertiert. In Folge dessen kommt es zu einer Erhöhung des Blauanteils und gleichzeitig zu einer Absenkung im Bereich der konvertierten Wellenlängen.

Die außerdem möglichen makroskopischen Risse haben einen identischen Effekt auf das optische Spektrum wie die zuvor erklärten Ablösungen vom Chip. Ein größerer Teil der Strahlen wandert dabei ohne Konversion durch die LED, sodass ein geringerer Teil in Licht höherer Wellenlänge umgewandelt wird.

Ein alternder Chip führt zu einer geringeren Blaulichtintensität, ohne dass sich die emittierte Wellenlänge verändert. Dieser Degradationsmechanismus hat zur Folge, dass sich die Intensität des ganzen Spektrums um einen konstanten Faktor verringert.

Eine Alterung des Leadframes führt dazu, dass sich dieser durch Oxidation schwarz verfärbt und sich demzufolge die Reflektivität des Leadframes reduziert. Im Spektrum zeigt sich das durch eine verringerte Intensität im Bereich des konvertierten Lichts, da vor allem das vom Leuchtstoff omnidirektional gerichtete Licht auf den Leadframe trifft und durch die verminderte Reflektivität absorbiert wird.

Die einzig sinnvolle Möglichkeit zur Beschreibung der Bauteil-Gesamteralterung besteht darin, die zuvor vorgestellten Alterungsmechanismen zu separieren und einzeln zu beschreiben. Für die Charakterisierung der Alterungsmechanismen werden insbesondere die Daten aus Kapitel 4.1.1 für das Klarsilikon und aus Kapitel 4.2 für die Silikon-Leuchtstoffschicht herangezogen. Nach dem Beschreiben

der einzelnen Fehlermechanismen können diese wieder zusammengefügt und die Gesamalterung des Bauteils erklärt werden. Für die nachfolgende Analyse der beiden Bauformen wird dabei insbesondere der Fehlermechanismus betrachtet, welcher den größten Einfluss auf die spektrale Alterung des Bauteils aufweist.

4.3.1 CERAMOS-BAUFORM

Die aufgrund ihres Farborts ausgewählten Bauteile werden neben der thermischen Auslagerung im Ofen auch bei zwei Bedingungen im SSLT-Test getestet. Für die SSLT-Tests werden insgesamt neun Bauteile pro Testbedingung ausgewählt. Diese Tests liefen bis zu 1500 h. Außerdem wird während des Tests ein Bauteil für weitere Untersuchungen abgelötet. Aufgrund der Erfahrung aus dem CRI-70-Test wurde die zweite Testbedingung bei der CRI-90-Lösung etwas moderater gewählt. Wegen der bewussten Auswahl eines Bauteils ohne Leadframe wird der Fehlermechanismus der Leadframealterung hier keine Rolle spielen.

4.3.1.1 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Betrachtet man exemplarisch die Spektren bei der schwächeren Testbedingung, 150 °C Umgebungstemperatur und 100 mA Bestromung für die CRI-70-Lösung, so erkennt man an den spektralen Signaturen aus Abbildung 4.46, dass die Mikrorisse den dominierenden Fehlermechanismus darstellen. Die gleiche Abbildung zeigt dabei jeweils

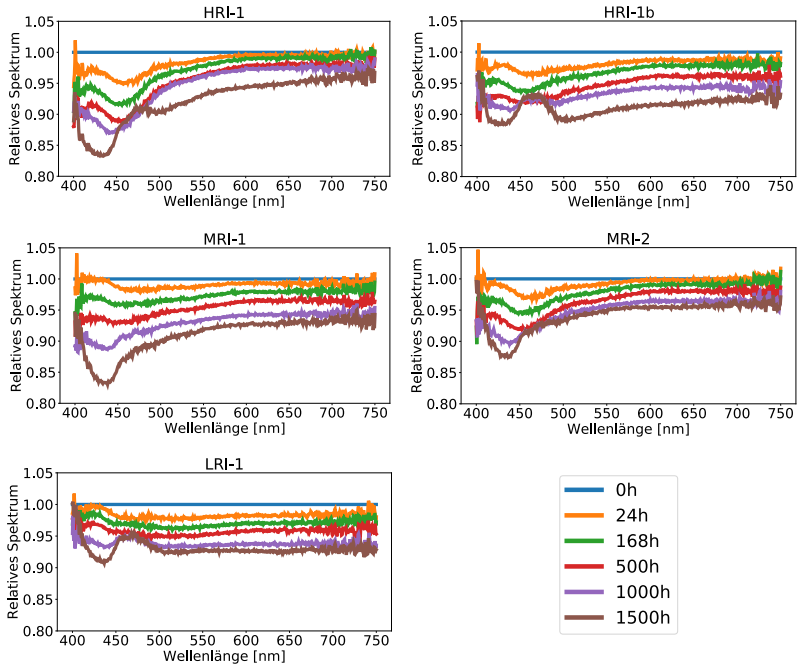


Abbildung 4.46: Relative Spektren für die Ceramos-Alpina (CRI-70-Leuchtstoffmischung) für verschiedene Silikone und Auslesezeiten bei der SSLT-Bedingung von 150 °C und 100 mA.

den spektralen Mittelwert aller Bauteile eines bestimmten Silikons bei der entsprechenden Auslesezeit.

Vergleicht man die unterschiedlichen Silikone, so zeigt sich, dass das LRI-1-Silikon, ähnlich wie schon beim Konversionselement in Kapitel 4.2.2, kaum Mikrorisse aufweist, da in Abbildung 4.46 kein großer Verlust im blauen Spektralbereich sichtbar ist. Das deckt sich auch mit den thermo-mechanischen Veränderungen, welche bei diesem Matrixmaterial deutlich geringer ausfallen. Die anderen untersuchten Silikone zeigen ein ähnliches Alterungsverhalten. Beim Vergleich

der einzelnen Silikone fällt auf, dass vor allem das HRI-1-Silikon von diesem Alterungsmechanismus betroffen ist. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Spektren, so sind einige Trends ersichtlich. Zum einen schreitet die Alterung monoton voran, es kommt demnach nicht zu einer zeitweisen Verbesserung, zum anderen zeigen sich nach der initialen Bildung von Mikrorissen mit fortlaufender Degradation auch Signaturen im Spektrum, die auf Delaminationen hinweisen.

Andere CRI-70-Bauteile der Bauform Ceramos-Alpina wurden bei einer Umgebungstemperatur von 150 °C und einer Bestromung von 250 mA sehr stark belastet. Bei dieser hochgradig beschleunigten Alterung sind weniger die spektralen Veränderungen, sondern vielmehr die mechanische Stabilität der Silikone von Interesse. Es wird untersucht, nach welcher Zeit Risse auftreten. Dabei werden die Bauteile visuell unter dem Mikroskop begutachtet. Es zeigte sich, wie in Abbildung 4.47 dargestellt, dass bis auf das HRI-1b-Silikon alle Silikone nach 1000 h Risse zeigen. Das Bauteil ist dann am Ende seiner

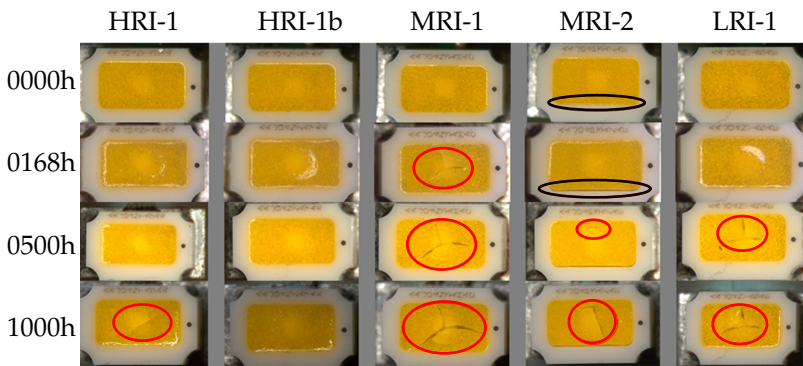


Abbildung 4.47: Schadensbild der gealterten CRI-70-Ceramos-Alpina-Bauteile für alle gealterten Silikone und Auslesezeiten bei 150 °C und 250 mA. Delaminationen vom Gehäuse sind schwarz gekennzeichnet, Risse sind rot markiert.

Lebensdauer angelangt. Die in Abbildung 4.47 gezeigten Veränderungen finden sich dabei in allen Bauteilen eines Typs gleichermaßen. Erwähnenswert ist ebenso, dass die MRI-Silikone, welche im Vergleich zu den anderen untersuchten Silikonen eine vergleichsweise geringe Bruchdehnung aufweisen bzw. deren Bruchdehnung relativ schnell bei thermischer Alterung sinkt, am schlechtesten abschneiden und als erstes Risse aufweisen.

Für die CRI-90-Mischung wurde neben der milden SSLT-Bedingung von 150 °C Umgebungstemperatur und 100 mA auch eine etwas drastischere Testbedingung, nämlich 125 °C und 225 mA, ausgewählt. Die Materialien werden demnach einerseits etwas stärker belastet als bei der milden Testbedingung aber andererseits ist die Bedingung so gewählt, dass die Alterung langsamer verläuft wie bei der starken CRI-70-Bedingung (150 °C und 250 mA). Die Ergebnisse dieser Alterungsuntersuchung (150 °C und 250 mA) sind in Abbildung 4.48 dargestellt. Es fällt auf, dass neben den dominierenden Mikrorissen lediglich eine wellenlängenunabhängige Alterung im Gesamtspektrum auftritt. Vergleicht man die optische Alterung der mit unterschiedlichen Silikonen aufgebauten Bauteile relativ zueinander, so zeigt sich, dass die Degradation der Bauteile sehr ähnlich zu den in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Goniometermessungen verläuft.

Dazu werden die Silikone wieder in zwei Gruppen aufgeteilt, die HRI-Materialien und die MRI-/LRI-Materialien. Bei den HRI-Silikonen in Abbildung 4.48(a) fällt auf, dass das HRI-2-Material sowohl im Bauteil als auch in der Goniometermessung in Abbildung 4.34 am schlechtesten abschneidet. Das HRI-1b-Silikon ist im Gegensatz dazu bei beiden Zuverlässigkeitsuntersuchungen bei weitem das beste

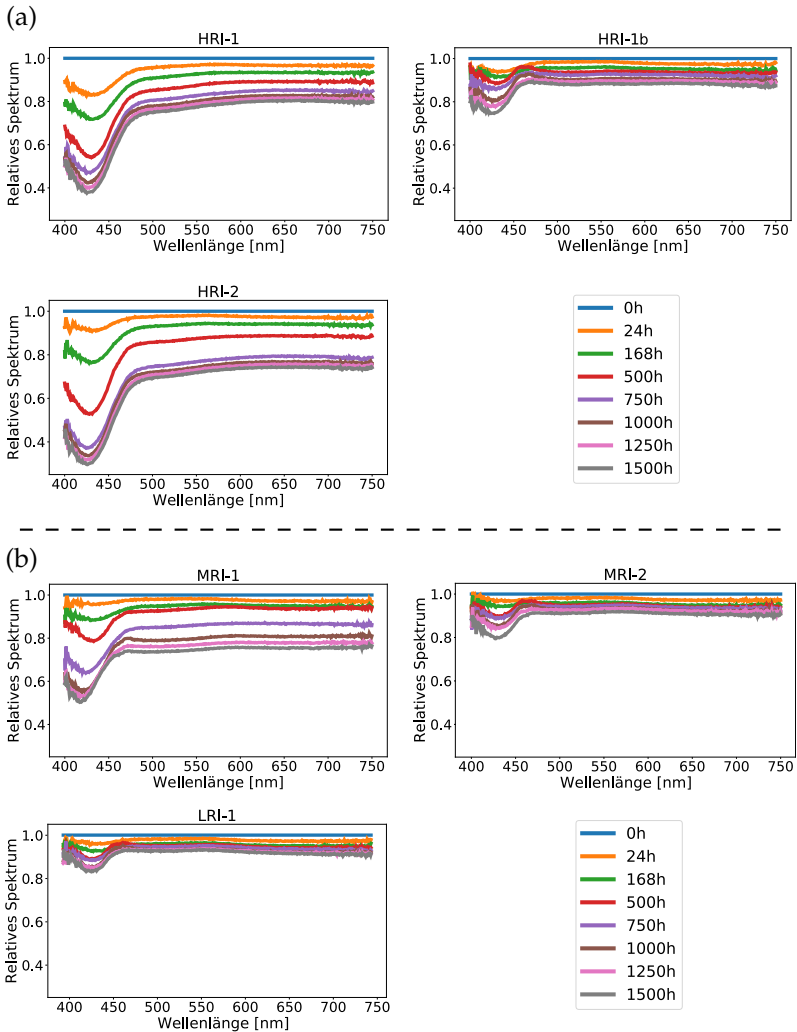


Abbildung 4.48: (a) Relative Spektren der Ceramos-Alpina (CRI-90-Mischung) für verschiedene HRI-Silikone (b) Relative Spektren der Ceramos-Alpina (CRI-90-Mischung) für verschiedene MRI/LRI-Silikone. SSLT-Bedingung 125 °C und 225 mA.

Silikon in dieser Gruppe. Erkennbar ist dies vor allem im Bereich der blauen Chipwellenlänge. Die Veränderungen fallen bei diesem Material deutlich geringer aus als bei den beiden anderen. Dieser Zusammenhang findet sich auch in der zweiten Gruppe der untersuchten MRI- und LRI-Silikone. Während das LRI-1-Material kaum Veränderungen im Spektrum aufweist, schneidet das MRI-1-Silikon sowohl bei der Auswertung der Goniometerdaten aus Abbildung 4.35 als auch in diesem SSLT-Test (Abbildung 4.48(b)) am schlechtesten ab. Die Abweichung vom ungealterten Referenzspektrum ist für dieses Material in beiden Fällen am größten.

Der entscheidende Punkt, um die Bauteildaten mit der isothermen Modellsystemalterung in Verbindung bringen zu können, ist, dass man die Temperatur bzw. die Belastung des Silikons während der Alterung im SSLT-Test kennen muss. Die Erwärmung eines Bauteils im SSLT-Test ist dabei komplex, da die LED neben der konstanten Ofentemperatur zusätzlich auch durch den Chip oder die Konversionswärme (Stokes-Verlust) ortsabhängig erwärmt wird.

Durch die stark temperaturabhängige Härtezunahme aus Kapitel 4.1.1 kann dieses Materialverhalten dazu ausgenutzt werden, um aus der Härtezunahme eine äquivalente Temperatur zu berechnen, welche jener Temperatur entspricht, bei der die identische Verhärtung eintritt. Für diese Methode wird zunächst die Silikonoberfläche eines nicht gealterten Bauteils mit Hilfe des Nanoindenters möglichst fein, wie in Abbildung 4.49(a) ersichtlich, in der x-y-Ebene abgerastert. Dazu wird das LED-Bauteil mittels eines beweglichen x-y-Tisches verfahren.

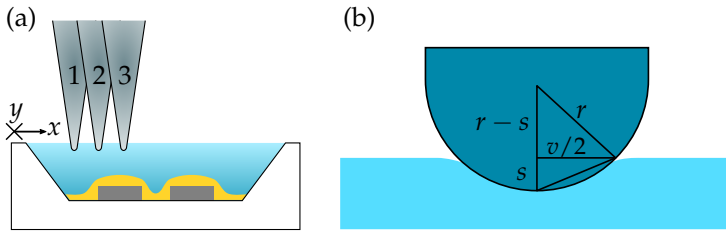


Abbildung 4.49: (a) veranschaulicht die Messmethode. Die Härte wird dabei zunächst an Punkten (Messung 1, 2 und 3) mit festem Rasterabstand in der x-y-Ebene bestimmt. In (b) werden die geometrischen Rahmenbedingungen für die Abrasterung illustriert.

Der minimale Abstand zweier Eindringpunkte ergibt sich gemäß Abbildung 4.49(b) aus der Eindringtiefe s und dem Spitzenzugradius r zu

$$\left(\frac{v}{2}\right)^2 = r^2 - (r - s)^2 \Leftrightarrow v = 2 \cdot \sqrt{r^2 - (r - s)^2}. \quad (4.17)$$

Mit dieser Bedingung ist gewährleistet, dass eine Härtemessung nicht durch das noch nicht vollständig relaxierte oder plastisch verformte Material einer vorhergegangenen Messung beeinflusst oder verfälscht werden kann. Für die gewählten Messparameter von $r = 100 \mu\text{m}$ und je nach Bauform $s = 20 - 30 \mu\text{m}$ ergibt sich so ein minimaler Abstand von $v = 120 - 143 \mu\text{m}$. Ausgehend von diesem Ergebnis wurde in der Praxis die Distanz auf $v = 150 \mu\text{m}$ festgesetzt, um eine Beeinflussung auszuschließen.

Anschließend wird die Härte eines Bauteils, welches zuvor unter Überstressbedingungen im SSLT-Test betrieben wurde, ebenfalls mit dem gleichen Raster vermessen. Mithilfe der beiden gemessenen zweidimensionalen Härtetopographien für die betriebene und ungealterte LED lässt sich die lokale Härtezunahme ΔH für jeden Punkt in der x-y-Ebene, so wie in Abbildung 4.50 dargestellt, bestimmen. Eine mög-

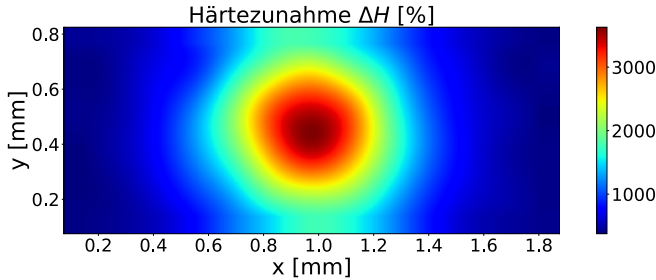


Abbildung 4.50: Interpolierte relative Härtezunahme der Vergusoberfläche der Ceramos-Alpina für das HRI-1-Silikon (CRI-70-Leuchtstoffmischung). SSLT-Bedingung: 150 °C, 100 mA und 1000 h Alterungszeit.

liche Härteabhängigkeit bestimmter Bereiche, z. B. über den Chip, lässt sich somit in der Analyse eliminieren. Anders als bei der später untersuchten Osconiq-Bauform ist bei der Ceramos keine initiale örtliche Härteabhängigkeit erkennbar und es wird für die ungealterte LED eine aus mehreren Messungen gemittelte, über das Bauteil konstante, Härte angenommen.

Im nächsten Schritt wird an verschiedenen Punkten die Härte von isotherm im Ofen ausgelagerten Ceramos-Bauteilen bestimmt, um gegebenenfalls lokale Unterschiede in der Härtezunahme zu berücksichtigen. Die Alterungszeit von im Ofen gelagerten LEDs und dem Bauteil, das sich im SSLT-Test befand, muss für diese Analyse allerdings identisch gewählt werden. Die so gewonnenen Daten, die Härtezunahme bzw. Steifigkeitszunahme ΔH als Funktion der Temperatur können, wie in Abbildung 4.51 ersichtlich, mit einer geeigneten Fitfunktion

$$\Delta H(T) = a \cdot \arctan [b \cdot (T - c)] + d \quad (4.18)$$

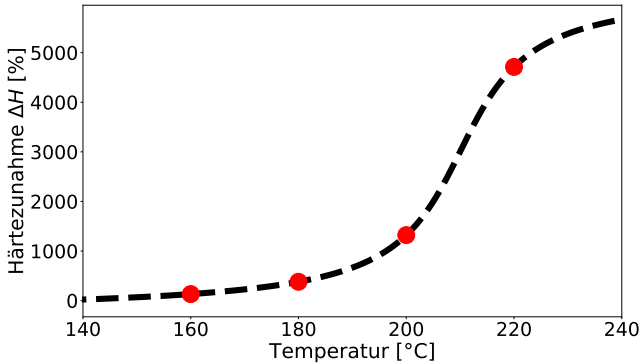


Abbildung 4.51: Härtezunahme als Funktion der Temperatur für das HRI-1-Silikon, gemessen an einer Ceramos-Alpina (CRI-70-Leuchtstoffmischung) nach 1000 h. Die Messdaten sind als rote Punkte erkennbar. Die zugehörige Interpolationsfunktion aus Gleichung 4.19 ist in schwarz dargestellt.

zwischen $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ interpoliert werden. Die Parameter a , b , c und d ergeben sich aus dem Fitprozess. Durch algebraische Umformungen und unter der Annahme, dass $\Delta H(T)$ nicht konstant bezüglich T ist, also insbesondere $b \neq 0$ gilt, erhält man aus Gleichung 4.18

$$T(\Delta H) = \frac{\tan\left(\frac{\Delta H - d}{a}\right)}{b} + c. \quad (4.19)$$

Gleichung 4.19 ermöglicht, für jeden Punkt auf der Oberfläche, die zugehörige Steifigkeitszunahme in eine Temperaturverteilung, die in Abbildung 4.52 zu sehen ist, umzurechnen. Diese Methode funktioniert allerdings nur bei Silikonen, welche eine entsprechende Härtezunahme aufweisen, sodass eine gewisse Auflösung gegeben ist. Bei den MRI-Silikonen, die in der Alterung nur geringen Härteanstieg zeigen, ist diese Methode nicht möglich.

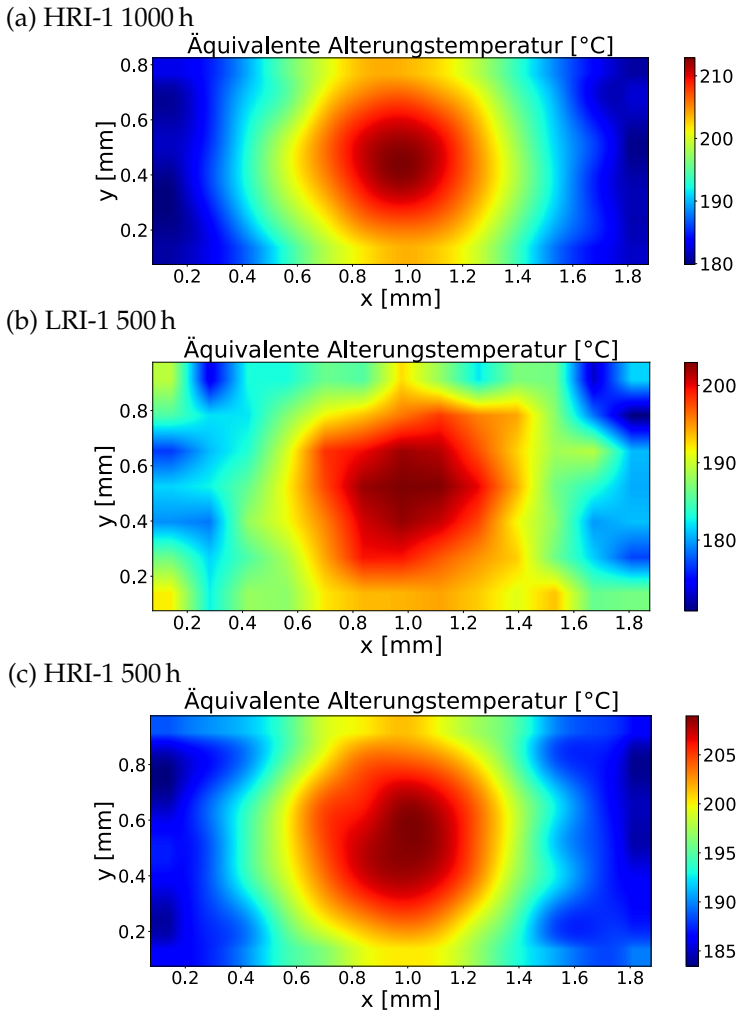


Abbildung 4.52: Aus der Härtezunahme bestimmte und interpolierte örtliche Äquivalenttemperatur während der Alterung des HRI-1-Vergussmaterials nach 1000 h (a), des LRI-1-Materials nach 500 h (b) und des HRI-1-Materials nach 500 h (c), auf der Ceramos-Alpina-Bauteiloberfläche (CRI-70-Leuchtstoffmischung). SSLT-Bedingung: 150 °C, 100 mA.

Eine weitere Bedingung ist, dass noch keine Risse in den gealterten Bauteilen vorhanden sind. Diese würden möglicherweise zu einem geringeren Kraftanstieg führen und so die Härtemessung verfälschen. Die geschätzte Temperatur an einem beliebigen Punkt auf der Oberfläche entspricht demnach der Temperatur, bei der das Vergussmaterial nach der identischen Alterungszeit die gleiche Härteveränderung zeigt, wie ein bei der gleichen Temperatur im Ofen gealtertes Bauteil. Die Methode ermöglicht somit die Verbindung zwischen den isothermen Temperaturentlastungen im Ofen und der inhomogenen Temperaturverteilung in einem realistischen Bauteiltest. Aus den so bestimmten Temperaturen lassen sich folglich die äquivalenten Durchschnittstemperaturen bestimmen, mit welchen das Vergussmaterial während des Bauteiltests, gemittelt über Zeit und Eindringtiefe, belastet wurde. Die höchste thermische Belastung ist dabei, im Bereich des mittig platzierten Chips (siehe Abbildung 4.52) zu erkennen.

Des Weiteren zeigen sich, wie in Abbildung 4.52 dargestellt, Unterschiede zwischen den Materialien. Nach 500 h im SSLT-Test ist für das LRI-1-Material (Abbildung 4.52(b)) die gemessene Äquivalenttemperatur niedriger als für das HRI-1-Material (Abbildung 4.52(c)). Das kann einerseits auf eine tatsächlich niedrigere Temperaturbelastung im Bauteil hindeuten, andererseits kann es aber auch bedeuten, dass HRI-Materialien durch blaues Licht oder andere Effekte schneller altern als ein vergleichbares LRI-Material ohne Phenylgruppen.

Außerdem zeigte sich beim Vergleich der Daten nach 500 h in Abbildung 4.52(c) mit der Messung bei 1000 h in Abbildung 4.52(a), dass die bestimmte Maximaltemperatur bei 1000 h höher ist als bei 500 h. Diese Beobachtung deckt sich mit der in Abbildung 4.39 aus Kapi-

tel 4.2.2 bestimmten Temperaturerhöhung im Konversionselement. Demnach kommt es im Bauteil wahrscheinlich ebenfalls zu den dort beschriebenen Delaminationseffekten am Leuchtstoffkorn.

4.3.1.2 SIMULATIONSERGEBNISSE

Das optische Spektrum für die CRI-70-Mischung kann, ähnlich wie in Kapitel 4.2.3, mithilfe des vereinfachten Ray-Tracers simuliert werden. Für die Ceramos-Bauform existiert bereits ein Datensatz an geometrischen Parametern, wie z. B. Konversionsschichtdicke, örtliche Verteilung der Chipwellenlänge oder effektive Gehäusereflektivitäten, welche das Spektrum der LED, wie in Abbildung 4.53 dargestellt, relativ gut nachbilden können. Neben der Reproduktion des Spektrums sollen vor allem die altersbedingten Veränderungen im LED-Spektrum mit dem vereinfachten Ray-Tracer berechnet werden. Eine nachfolgen-

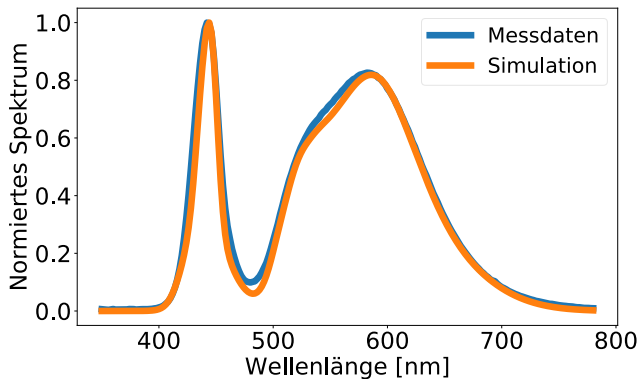


Abbildung 4.53: Gemessenes und simuliertes normiertes Spektrum der Ceramos-Alpina (CRI-70-Mischung) für das HRI-1-Silikon.

de Aufzählung gibt an, wie diese spektralen Änderungen integriert werden. Zur Simulation der Mikrorisse wird, wie schon in Kapitel 4.2.3, eine variable Streuerkonzentration angenommen. Zur Modellierung von Silikon-Delaminationen vom Chip wird die Winkelverteilung der Chipemission schmaler gewählt, was im Spektrum genau dem Effekt einer Delamination gleicht. Eine generelle Helligkeitsänderung wird durch eine verminderte optische Chipleistung modelliert.

Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs eines jeden einzelnen Fehlermechanismus wird für alle Zeitpunkte das experimentelle Spektrum möglichst genau durch Anpassung der drei zuvor erwähnten Parameter Mikrorisskonzentration, Winkelverteilung der Chipemission und verminderte Chipleistung, wie in Abbildung 4.54 dargestellt, rekonstruiert. Dabei wird insbesondere angenommen, dass die Fehlermechanismen zeitlich gesehen immer ausgeprägter werden und entsprechend keine temporäre Verbesserung eintritt. Mit den so berechneten Spektren erhält man für jede Auslesezeit den zugehörigen

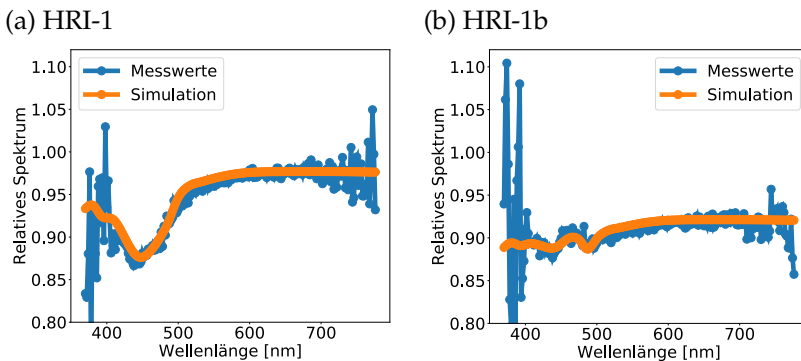


Abbildung 4.54: Gemessene und simulierte Relativspektren der Ceramos-Alpina (CRI-70-Leuchtstoffmischung) für das HRI-1-Silikon (a) und das HRI-1b-Material (b) nach 1000 h im SSLT-Test (150 °C und 100 mA).

Parameterwert für den jeweiligen Alterungsmechanismus. Dessen zeitlicher Verlauf kann, wie im Fall der Mikrorisskonzentration, in Abbildung 4.55 gezeigt, aufgetragen werden.

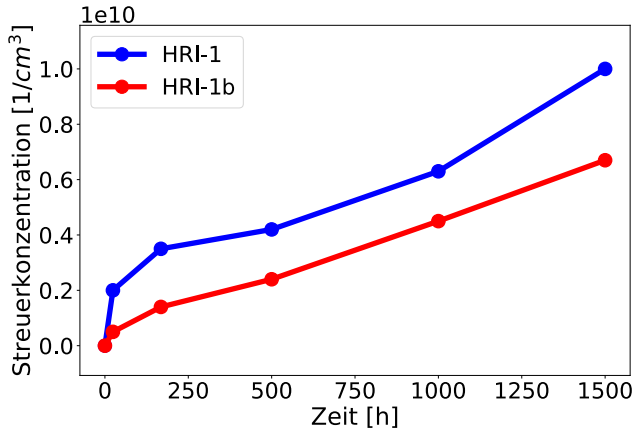


Abbildung 4.55: Simulierte Mikrorisskonzentration im Ceramos-Bauteil für die CRI-70-Leuchtstoffmischung als Funktion der Alterungszeit im SSLT-Test (150°C und 100 mA).

ein Zusammenhang zwischen Bauteil und Konversionselement besteht, wird z. B. anhand des LRI-1-Silikons ersichtlich. Für das LRI-1-Silikon zeigt sich, dass es auf Grundlage der in Abbildung 4.56 dargestellten Auswirkungen von Fehlermodi auf die relativen Spektren weder im Bauteil noch im Konversionselement zur nennenswerten Ausbildung von Mikrorissen kommt. Das LRI-1-Silikon ist dabei das einzige untersuchte Material, welches diese Eigenschaft aufweist. Da das LRI-1-Material außerdem das einzige niederbrechende Material im Test war, könnte diese Eigenschaft gerade auch darauf zurückgeführt werden. LRI-Silikone haften im ungealterten Zustand deutlich besser am Leuchtstoff. Demnach ist es weniger wahrscheinlich, dass sich

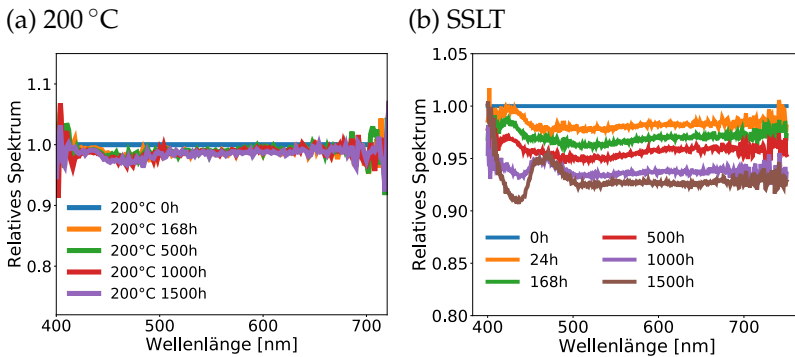


Abbildung 4.56: (a) Transmissionsmessungen des LRI-1-CRI-70-Konversionselements bei 200 °C. (b) Spektren aus dem Ceramos-Alpina SSLT-Test mit dem LRI-1-Silikon, SSLT-Bedingung: 150 °C, 100 mA (b).

das Material vom Leuchtstoff ablöst und es folglich zur Ausbildung eines Mikrorisses zwischen Leuchtstoff und Silikon kommt. Neben diesem qualitativen Vergleich gibt es aber auch systematische Methoden, welche Konversionselement und Bauteil in Verbindung bringen. Um die Mikrorisskonzentration aus dem Bauteil mit den grundlegenden Materialdaten vergleichen zu können, benötigt man die zugehörige Temperatur im Bauteil bzw. die damit verbundene Materialbelastung. Mit der in Kapitel 4.3.1.1 vorgestellten Methode kann eine solche Temperaturverteilung bestimmt werden.

Betrachtet man die durchschnittliche Temperatur im gekennzeichneten Bereich von Abbildung 4.57, so beträgt dieser Wert $T_{avg} = 202,3\text{ °C}$. Die Temperatur unter Testbedingungen, bei der die Materialschädigung für die HRI-Silikone mit der isothermen Lagerung vergleichbar ist, beträgt in etwa $T = 200\text{ °C}$. Vergleicht man, wie in Abbildung 4.58 gezeigt, die Mikrorisskonzentration in HRI-Silikonen zwischen Kon-

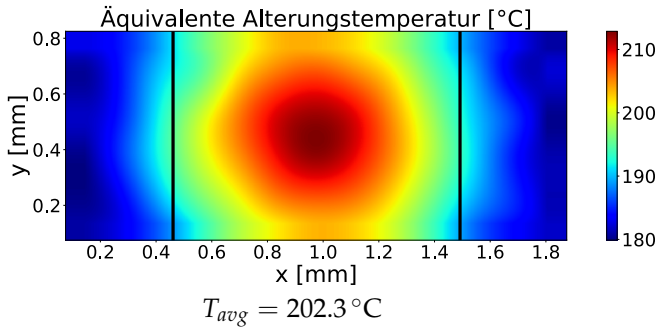


Abbildung 4.57: Aus der Härtezunahme bestimmte durchschnittliche örtliche Äquivalenttemperatur während der Alterung des HRI-1-Vergussmaterials nach 1000 h bei 150 °C und 100 mA auf der Bauteiloberfläche der Ceramos-Alpina (CRI-70-Leuchtstoffmischung).

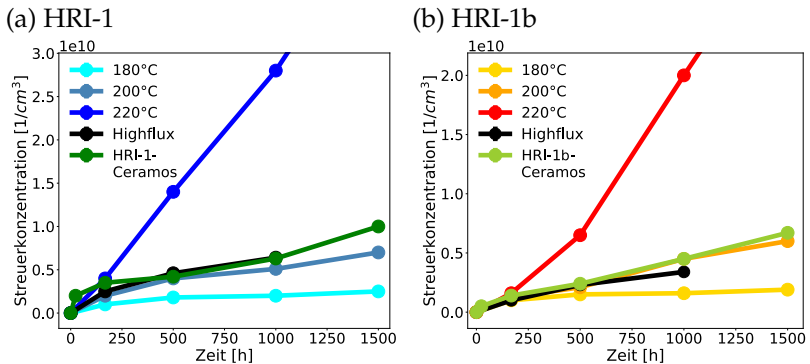


Abbildung 4.58: Vergleich der durch Simulation bestimmten Mikro-risskonzentration im Ceramos-Bauteil und im Konversionselement für die CRI-70-Leuchtstoffmischung mit dem HRI-1-Silikon (a) und dem HRI-1b-Silikon (b). SSLT-Bedingung: 150 °C, 100 mA.

versionselement und dem unter Überstress betriebenen Bauteil, so stellt man fest, dass diese tatsächlich ähnlich zum Konversionselement im Highflux-Tester (Blaulicht- sowie Temporalterung) und zur Alterung bei 200 °C verläuft. Die für die Simulation benötigte adäquate

Mikrorisskonzentration ist dabei etwas größer als die Konzentration bei 200 °C, was mit dem geringfügig über 200 °C liegenden Durchschnittswert T_{avg} erklärt werden kann.

Insgesamt rechtfertigen diese Ergebnisse die Annahme, dass mithilfe der über die Härtezunahme abgeschätzten Temperaturverteilung die Alterungsphänomene des isotherm gealterten Modellsystems auf das Bauteil übertragen werden können. Demnach kann der inhomogene und durch Blaulicht hervorgerufene Beitrag zur Alterung auf einen isothermen Alterungszustand zurückgeführt werden, ohne dass andere zusätzliche Effekte auftreten. Ein dominanter Fehlermechanismus im LED-Bauteil, wie in diesem Fall die Mikrorisse, kann somit auf das entsprechende Materialversagen im Modellsystem zurückgeführt und durch Materialaustausch behoben oder vermindert werden.

Zeigt demnach ein Material im Konversionselement ein sehr gutes Alterungsverhalten, so wird auch das LED-Bauteil mit diesem Material entsprechend altern, zumindest bezüglich der hier gezeigten Mikrorisse. Das heißt, dass zur Evaluierung eines Materials bezüglich eines Alterungsmechanismus nicht ein gesamtes Bauteil aufgebaut werden muss, sondern es reicht, die Materialien in einem geeigneten Modellsystem, wie hier als Konversionselement, zu testen. Weiterhin bedeutet dies, dass nicht wie bei anderen Polymeren, wie z. B. Polycarbonate, die optischen Veränderungen, die Hauptursache für die Degradation der LED darstellen [24]. Bei Silikonen sind es vielmehr die thermo-mechanischen Veränderungen des Silikons, welche indirekt über zusätzliche Streuung bzw. Mikrorisse das Spektrum der LED verändern.

In diesem Kapitel konnte zum ersten Mal demonstriert werden, dass

sich die spektrale Alterung von LED-Bauteilen mit geeigneten Parametern in ein Simulationsmodell implementieren lässt. Außerdem wurde gezeigt, dass sich die gemessenen Materialveränderungen mit den zugehörigen Simulationstechniken direkt auf das Bauteil übertragen lassen.

Diese Herangehensweise liefert allerdings auch Raum für Verbesserungen. Für eine genauere Betrachtung und Separation der Alterungsmechanismen würde sich eine vollständige Ray-Tracing Simulation anbieten, welche zusätzlich die Alterung mit berücksichtigt. Das bedeutet, dass neben der Erhöhung der Mikrorisskonzentration auch die physikalisch korrekte Simulation von Delaminationen am Chip und anderer Fehlermodi mitberücksichtigt werden kann.

4.3.2 OSCONIQ-BAUFORM

Als zweite Bauform wurde die Osconiq untersucht. Diese LED-Bauteilgruppe zeigt aufgrund ihrer komplexen Geometrie mit zwei Chips eine vielschichtigere Alterung. Neben den Polymermaterialien neigt bei diesem Bauteil auch der Leadframe zur Alterung. Dieser verfärbt sich, entsprechend sinkt dessen Reflektivität und als Konsequenz verringert sich die Lichtausbeute des gesamten Bauteils.

4.3.2.1 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Bei der isothermen Ofenalterung zeigte sich, dass für jedes untersuchte Silikon eine Alterungsbedingung erreicht werden konnte, nach der

es zur Ausbildung von Rissen im Vergussmaterial kommt. Das Schadensbild ist sowohl für beginnende Risse in Abbildung 4.59(a) als auch für ein stark ausgeprägtes Materialversagen in Abbildung 4.59(b) dargestellt. Betrachtet man die startende Rissbildung als Ende der Materiallebensdauer im Bauteil, so bedeutet dies, dass die zuvor in Kapitel 4.1.1 gezeigten Messdaten den gesamten Lebenszyklus des Silikons abbilden. Dies gilt auch für das in Abbildung 4.7 diskutierte MRI-2-Silikon, welches bei 220 °C nur bis 2000 h extrapoliert werden kann. Diese Grenze wird im Bauteiltest nicht erreicht, sondern das Material reißt bereits deutlich früher.

Eine Liste mit den Ausfallzeiten für die einzelnen Silikone ist in Tabelle 4.5 ersichtlich. Die Ergebnisse für die CRI-70- und CRI-90-Mischungen unterscheiden sich dabei kaum, weshalb nicht zwischen

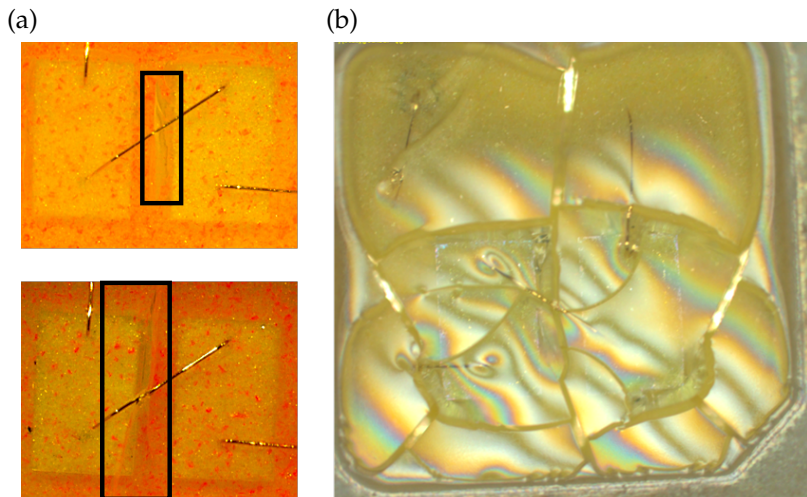


Abbildung 4.59: Schadensbild der im Ofen gealterten Osconiq-Bauteile für den Fall beginnender Risse (a) und totalem Materialversagen (b).

Name	T [°C]	t [h]
HRI-1	220	1000
	200	4000
HRI-1b	220	2000
	200	5500*
HRI-2	220	500
	200	3000
MRI-1	220	168
	200	500
	180	2000
MRI-2	220	168
	200	2000
LRI-1	220	168
	200	1500*

Tabelle 4.5: Übersicht der Alterungsbedingungen, für die bei den einzelnen Silikonen Risse auftreten.

*Dieser Wert entspricht einem Mittelwert aus zwei Auslesezeiten.

den verschiedenen Aufbauten unterschieden wird. Stattdessen wird für die Tabelleneinträge in Tabelle 4.5 immer die Leuchtstoffmischung ausgewählt, welche bei der jeweiligen Alterungstemperatur zuerst Risse aufweist.

Als stabilstes Silikon erwies sich einmal mehr das HRI-1b-Material, bei dem erst sehr spät eine Rissbildung beobachtet werden konnte. Ähnlich wie schon beim SSLT-Test der Ceramos in Kapitel 4.3.1.1 zeigten auch hier die MRI-Materialien das erste Materialversagen. Neben der Ofenalterung werden die Bauteile auch bei insgesamt drei SSLT-Bedingungen getestet. Die Relativspektren der aussagekräftigsten SSLT-Bedingung bei 150 °C und 120 mA sind in Abbildung 4.60 dargestellt. Das auch schon in der Ofenalterung am besten abschneidende Material HRI-1b zeigt auch bei der spektralen Veränderung das beste Ergebnis. Weder verändert sich die gesamte Helligkeit noch

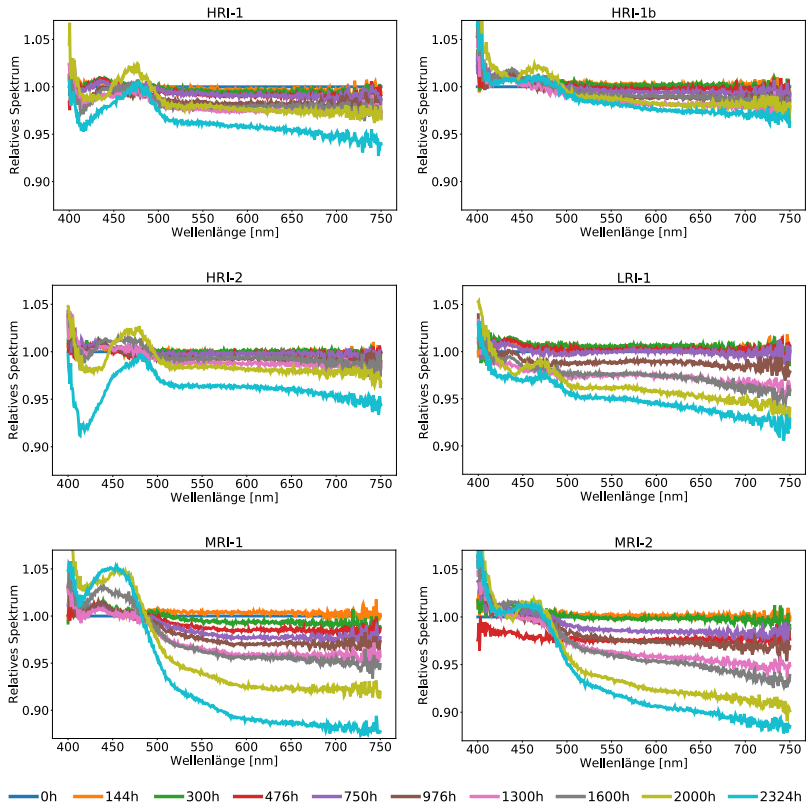


Abbildung 4.60: Relative Spektren der Osconiq (CRI-70-Mischung) für verschiedene Silikone und Auslesezeiten bei der SSLT-Bedingung von 150 °C und 120 mA sowie das Schadensbild für ausgewählte Silikone.

treten große Farbortveränderungen auf.

Eine starke Farbortveränderung tritt dann auf, wenn sich die Intensitäten des blauen und des konvertierten Lichts gegenläufig verhalten. Das bedeutet, dass es zu einer Zunahme im blauen Spektralbereich kommt, aber gleichzeitig das konvertierte Licht abnimmt. Diese spektrale Veränderung ist typisch für makroskopische Risse.

Wann immer ein Bauteil diese Signatur sehr ausgeprägt im Spektrum zeigte, waren, wie in Abbildung 4.60 dargestellt, Risse im Verguss erkennbar. Neben makroskopischen Rissen zeigte sich bei manchen Silikonen ein Abfall bei höheren Wellenlängen. Diese Veränderung kann, wie eingangs in Abbildung 4.45 aufgeführt, auf einen Reflektivitätsabfall des Leadframes zurückgeführt werden. Dabei zeigt sich, dass vor allem die Silikone mit niedrigerem Brechungsindex von diesem Alterungsmechanismus stärker betroffen sind. Diese Tatsache kann auch damit begründet werden, dass die Gaspermeabilität der Silikone mit steigendem Brechungsindex abnimmt [90]. Entsprechend kommt es bei den LRI- und MRI-Materialien zu einer stärkeren Leadframealterung, da die darüberliegende Silikonschicht eine höhere Gasdurchlässigkeit aufweist.

Außer der zuvor beschriebenen starken Auswirkung auf den Farbort des entsprechenden Bauteils stellen Makrorisse auch ein kosmetisches Problem dar, welches wenn möglich vermieden werden sollte. Umso wichtiger ist es demnach, dass die Bildung der Makrorisse abhängig von der Materialkombination vorhergesagt werden kann. Die aus den isotherm gealterten Bauteilen gewonnenen Daten, also nach welcher Zeit t und bei welcher Temperatur T ein Riss auftritt, dienen dabei als Kalibrierdaten, um anschließend das Materialversagen bei ei-

nem SSLT-Test vorherzusagen. Wie bei der Ceramos in Kapitel 4.3.1.1, kann auch bei der Osconiq-Bauform mithilfe der Härtezunahme auf die durchschnittliche äquivalente Alterungstemperatur geschlossen werden. Dabei ist es allerdings anders als bei der Ceramos-Bauform wichtig, dass bereits zu Beginn, wie in Abbildung 4.61(a) dargestellt, eine ortsabhängige Härte existiert, welche mit berücksichtigt werden muss. Vor allem über den beiden Chips ist die anfängliche Härte am größten. Für die Testbedingung (150 °C und 120 mA) mit der größten beobachtbaren Schädigung sind die Ergebnisse dieser Messung für das HRI-1-Silikon in Abbildung 4.61(b) dargestellt. Insbesondere ist dabei in Abbildung 4.61(b) erkennbar, dass das Material zwischen und über den Chips der höchsten Belastung ausgesetzt ist. Dieses experimentelle Ergebnis steht damit auch im Einklang mit den zuvor gezeigten gealterten Bauteilen aus Abbildung 4.60, welche ebenfalls zwischen den Chips zu reißen beginnen.

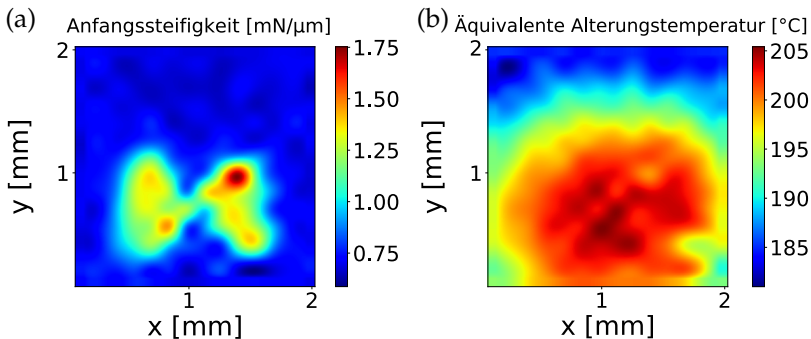


Abbildung 4.61: (a) Interpolierte anfängliche Steifigkeitsverteilung. (b) Daraus bestimmte und interpolierte Temperaturverteilung nach einem SSLT-Test (150 °C, 120 mA) für eine Osconiq-LED mit dem HRI-1-Silikon.

4.3.2.2 SIMULATIONSERGEBNISSE

Um die zuvor in Kapitel 4.3.2.1 beschriebenen Ergebnisse besser verstehen, quantifizieren und vorhersagen zu können, wird für die Simulation der Alterung, wie in Kapitel 3.4.2 bereits erwähnt, das finite Elemente Programm ANSYS verwendet.

Ziel dieser Herangehensweise ist es, die durch die Alterung hervorgerufene Materialbelastung im Bauteil zu berechnen. Entsprechend dem verwendeten linear elastischen Model aus Kapitel 2.4 zeigt sich, dass unter der Annahme einer alterungsunabhängigen Poissonzahl ν und dem aus dem Materialdatenblatt entnommenen CTE-Wert α_{CTE} nur der E-Modul E und der eindimensionale Materialschrumpf ΔS als Eingangsparameter benötigt werden. Für die Poissonzahl wird ein in der Vergangenheit experimentell bestimmter Wert von $\nu = 0.4827$ für das Klarsilikon und $\nu = 0.478$ für die Silikon-Leuchtstoffschicht angesetzt. Der Simulationsansatz ist schematisch in Abbildung 4.62 gezeigt. Das verwendete Vergussilikon im LED-Bauteil altert genauso wie das in Kapitel 4.1.1 beschriebene Klarsilikon. Dazu wird zum einen die Fitfunktion für den Volumenschrumpf $\Delta V(t, T)$ aus Gleichung 4.1 mit den für jedes Silikon individuellen Fitkonstanten als Eingangsparameter implementiert. Über den Zusammenhang aus Gleichung 4.5 erhält man daraus das benötigte $\Delta S(t, T)$. Zum anderen werden die Fitfunktionen für den E-Modul und alle untersuchten Materialien eingebunden, sodass $E(t, T)$ entweder über das zuvor bestimmte $\Delta S(t, T)$ oder direkt als Funktion von t und T berechnet werden kann.

Bei der Silikon-Leuchtstoffschicht wird, wie beispielhaft ebenfalls in Abbildung 4.62 ersichtlich wird, von einem effektiven Medium ausgegangen, ohne dass die genaue Mikrostruktur berücksichtigt wird. Der

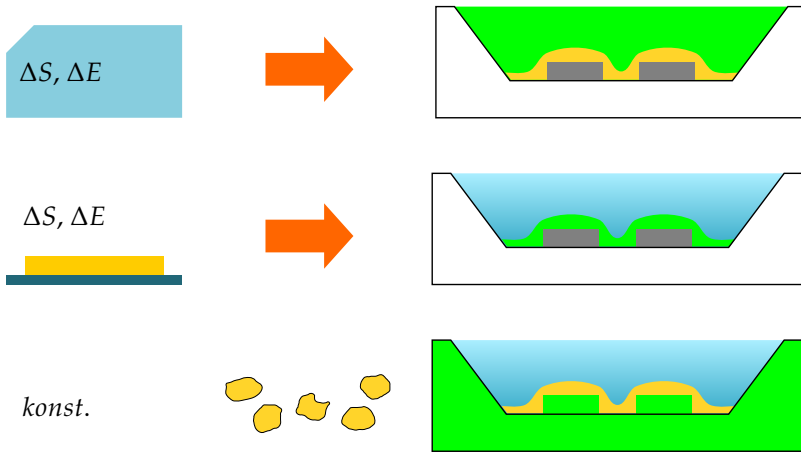


Abbildung 4.62: Schematische Darstellung der Messdaten, die in die FEM-Simulation für das Bauteil eingehen. Das Verguss silikon (oben) altert genauso wie die zuvor untersuchten Silikonplättchen. Die Silikon-Leuchtstoffschicht (mittig) altert so wie das zuvor untersuchte Konversionselement. Die Leuchtstoffe sowie das übrige Gehäuse (unten) bleiben in der Simulation zeitlich konstant.

Schrumpf wird dafür für einen abgeschätzten Silikonvolumenanteil von 65 % berechnet. Dazu wird die Volumenänderung des Klarsilikons ΔV mit dem Faktor 0.65 multipliziert

$$\Delta V_{Si-L} = 0.65 \cdot \Delta V, \quad (4.20)$$

um den Volumenschrumpf ΔV_{Si-L} der Silikon-Leuchtstoffschicht im Bauteil berechnen zu können. Für den CTE-Wert der Silikon-Leuchtstoffschicht wird analog verfahren. Diese Annahme stützt sich insbesondere auf die experimentellen Untersuchungen aus Kapitel 4.2.1, wonach die Volumenveränderung zumindest bei den HRI-Silikonen ausschließlich auf die Silikonalterung zurückgeführt

werden kann. Der E-Modul für die Silikon-Leuchtstoffschicht stammt aus den in Kapitel 4.2.1 gezeigten Fitkurven.

ANSYS übergibt nur die aktuelle Zeit und Temperatur sowie die Zeit- und Temperaturunterschiede zum vorhergehenden Schritt Δt_i und ΔT_i an die Funktion zur Berechnung benutzerdefinierter Materialparameter (usermat). Um die Berechnungshistorie zu berücksichtigen, muss für eine anisotherme Alterung die Degradation bei der vorhergehenden Temperatur T_{i-1} auf die identische Alterung bei der aktuellen Temperatur T_i überführt werden. Dazu wird für jeden Schritt eine effektive Alterungszeit t_{eff} berechnet, die angibt, nach welcher Zeit der Volumenschumpf aus dem letzten Zeitschritt und der vorangegangenen Temperatur $\Delta V (T_{i-1}, t_{i-1}) = \Delta V_{i-1}$ bei der momentanen Temperatur T_i eintritt [32]. In Gleichungsform bedeutet dies,

$$\text{finde } t_{eff} \mid \Delta V (T_i, t_{eff}) = \Delta V (T_{i-1}, t_{i-1}). \quad (4.21)$$

t_{eff} ergibt sich somit durch Umstellung von Gleichung 4.1 als

$$t_{eff} = \exp \left[\frac{k_b}{E_a \cdot T_i} - \frac{k_b}{E_a \cdot T_0} \right] \cdot \left(-\ln \left[1 - \frac{\Delta V_{i-1}}{a} \right] \right)^{1/b} \quad (4.22)$$

Die zur Temperatur T_i gehörige Zeit t_i errechnet sich dann mittels [32]

$$t_i = t_{eff} + \Delta t_i. \quad (4.23)$$

Mit der Zeit t_i aus Gleichung 4.23 wird dann der für den aktuellen Zeitpunkt relevante Volumenschumpf $\Delta V (T_i, t_i)$ berechnet und für den nächsten Zeitschritt abgespeichert. Eine graphische Darstellung dieses Rechenweges ist in Abbildung 4.63 gezeigt. Mithilfe dieser Be-

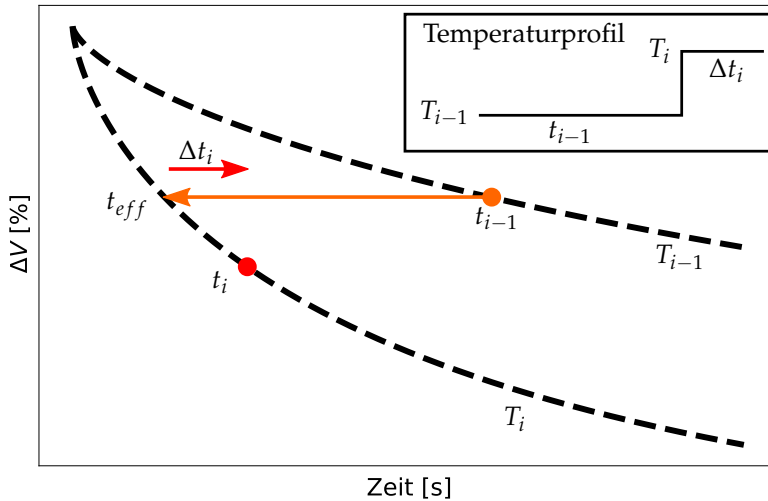


Abbildung 4.63: Graphische Darstellung der Berechnung einer nicht isothermen Alterung mit den zugehörigen Größen. In der schwarzen Box findet sich exemplarisch das Temperaturprofil der Degradation.

rechnungswise wird sichergestellt, dass die Alterungshistorie mit beachtet wird. Diese Art der effektiven Zeitberechnung mit einem anderen t_{eff} ist analog ebenfalls für die Fitfunktionen nötig, bei denen der E-Modul direkt als Funktion von Zeit und Temperatur berechnet wird, wie z. B. Gleichung 4.10 für das MRI-1-Material.

Bei Berechnungen mit benutzerdefinierten Materialmodellen ist es üblich, Schritt für Schritt, ähnlich wie bei der Validierung von Messsequipment, vorzugehen. Bei der Verwendung von benutzerdefinierten Materialmodellen kann es nämlich neben möglichen Programmierfehlern auch zu unvorhersehbarem Verhalten aufgrund von inkompatibler Hardwarekonfigurationen kommen [91].

Dazu wird zunächst an einem einfachen Würfel, welcher an einer Kante festgehalten wird, die Alterung simuliert. Zum einen kann so

der zeitliche Verlauf von E-Modul und Schrumpf mit den zugrundeliegenden Fitfunktionen verglichen werden, was die korrekte Implementierung der Fitfunktionen bzw. die Berechnung des Konzepts der effektiven Zeit t_{eff} aus Gleichung 4.22 sicherstellt. Zum anderen ist in diesem einfachen Testfall, bei dem sich der Würfel bis auf eine Kante frei verformen kann, die mechanische Spannung σ über den ganzen Körper konstant und analytisch zu berechnen. So kann die Definition des zugrundeliegenden Materialmodels aus Gleichung 2.13 bzw. deren korrekte Berechnung in der `usermat`-Routine validiert werden. Nach dem erfolgreich bestandenen Test im einfachen Modellsystem Würfel wird die Routine, wie zuvor in Abbildung 4.62 gezeigt, im Bauteil implementiert. Zur finalen Verifikation der korrekten Funktionsweise wird eine (alterungsfreie) Abkühlung vom spannungsfreien Aushärtezustand, der für Silikone bei 150 °C liegt, auf Raumtemperatur (25 °C) simuliert. Dabei wird das Ergebnis sowohl mit der `usermat`-Routine als auch mit dem Standard-ANSYS-Solver berechnet. Der so simulierte komplexe Spannungszustand kommt deshalb zustande, weil die verschiedenen LED-Bestandteile einen unterschiedlichen CTE-Wert sowie ein unterschiedliches E-Modul besitzen. Durch die geometrischen Gegebenheiten entsteht bei der Abkühlung somit ein inhomogener Spannungszustand. Stimmen auch die Ergebnisse für Spannung, Dehnung und Verformung für diesen inhomogenen Spannungszustand bis auf numerische Ungenauigkeiten überein, liefert die `usermat`-Routine das korrekte Ergebnis und kann für die Bauteilsimulation verwendet werden.

Im ersten Schritt nach der Verifikation der `usermat`-Routine werden die Stellen im Bauteil identifiziert, welche nach der Simulation die höchste

Materialbelastung aufweisen und mit dem Schadensbild der im Ofen gealterten LED-Bauteile verglichen. Da sich im Laufe der Alterung der E-Modul der Materialien erhöht, werden zur Bestimmung der Materialbelastung nicht Spannungen, sondern Dehnungen betrachtet. Dies hat den Vorteil, dass die Materialien besser miteinander verglichen werden können, da nach Gleichung 2.3 die mechanische Spannung auch dann zunimmt, wenn sich nur der E-Modul erhöht. Dabei wurde die maximale Hauptdehnung (engl. maximum principle strain) als Vergleichsgröße herangezogen. Diese gibt an einem Punkt, ähnlich wie beim Zugversuch, die maximale Dehnung in Normalenrichtung an [92]. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Rissbildung im Bauteil physikalisch auf den gleichen Mechanismus wie beim Zugversuch am Materialknochen zurückgeführt werden kann, nämlich dem Materialversagen oder der Rissbildung aufgrund einer Normalbelastung [93]. Mathematisch ist ϵ_{mp} der maximale, von insgesamt drei Eigenwerten $\epsilon_I, \epsilon_{II}, \epsilon_{III}$ des Elastizitätstensors ϵ

$$\epsilon_{mp} = \max(\epsilon_I, \epsilon_{II}, \epsilon_{III}) \quad (4.24)$$

aus Gleichung 2.8. Insbesondere ist darauf zu achten, dass es sich dabei um den Elastizitätstensor und nicht um die davon abgeleiteten Ingenieursdehnungen ϵ^{Ing} handelt. Da es bei der Datenauswertung von usermat-Ergebnissen teilweise aufgrund hinterlegter Defaultwerte zu Problemen bzw. Ergebnisabweichungen kommen kann, ist es ratsam, zumindest für Vergleichszwecke die benötigte Größe, wie die erste Hauptdehnung aus Gleichung 4.24, selbst in der usermat-Routine auszurechnen und sie anschließend als ortsabhängige Variable zu übergeben.

Vergleicht man das Fehlerbild der Simulation in Abbildung 4.64(a) mit den experimentellen Befunden in Abbildung 4.64(c), so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Genau an den Stellen, an denen die Simulation die größte Materialbelastung zeigt, z. B. die Grenzfläche zum EMC-Gehäuse und im Bereich zwischen den beiden Chips, sind auch Schäden am experimentell gealterten Bauteil erkennbar. Betrachtet man ferner, wie in Abbildung 4.64(b), die vektorielle Darstellung der Dehnung, so zeigt sich, dass an den möglichen Ausgangspunkten der Risse die Dehnung ähnlich wie bei einem Zugversuch senkrecht auf

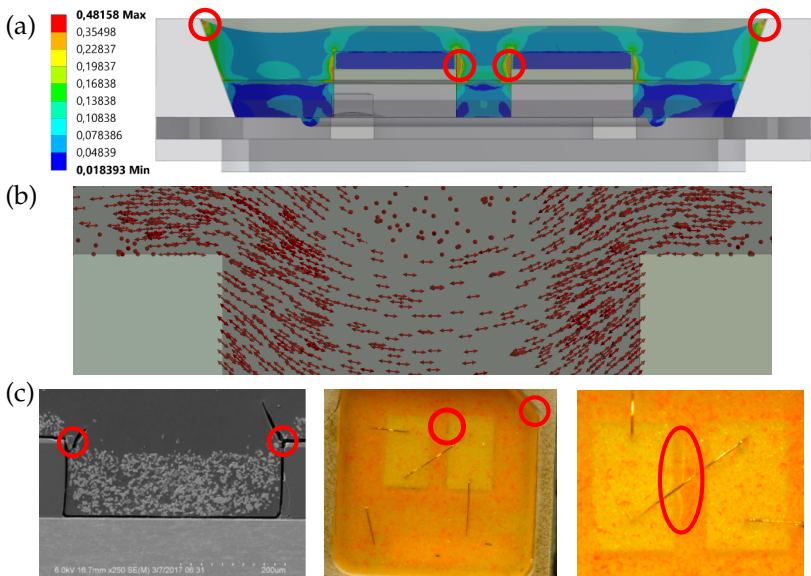


Abbildung 4.64: (a) Berechnete Verteilung der maximalen Hauptdehnung im gealterten Bauteil. Stellen mit hoher Belastung sind orange bzw. rot gekennzeichnet. Man beachte die nichtlineare Skala. (b) Richtungsverteilung der Dehnung. (c) Schadensbilder gealterter Bauteile, von denen entweder Schnitt- oder Mikroskopaufnahmen gemacht wurden.

der Rissausbreitungsrichtung steht. Das bedeutet, dass nicht nur der Betrag der berechneten Materialbelastung mit dem experimentellen Schadensbild übereinstimmt, sondern auch die Dehnungsrichtung, wie beim Vergleich von Abbildung 4.64(b) und Abbildung 4.64(c) erkennbar wird. Außerdem zeigt sich, wie ebenfalls in Abbildung 4.64(c) zu sehen ist, dass Risse aufgrund der höheren Materialbelastung zunächst im Bereich zwischen den Chips auftreten, bevor sie bei weiter fortschreitender Alterung auch auf der Chipaußenseite erkennbar werden. Ein Vergleich der simulierten Dehnungswerte aus Abbildung 4.64(a) mit den Zugversuchsdaten aus Kapitel 4.1.1 bzw. Abbildung 4.16 zeigt aber auch, dass die experimentell bestimmten Bruchdehnungswerte nur als relative Anhaltspunkte für die Materialstabilität im Bauteil dienen können und es nicht beim Überschreiten des experimentell gemessenen Wertes zu Rissen kommt. Für aussagekräftige Simulationsergebnisse ist es insbesondere notwendig, wie in Abbildung 4.65 gezeigt, an den Stellen mit hohen Dehnungen, das FEM-Netz engmaschiger zu definieren, um so Ortsauflösung und Rechengenauigkeit an diesen Punkten zu erhöhen.

Neben den kritischen Stellen lässt sich mit der Simulation auch der Zeitpunkt maximaler Materialbelastung im Silikon berechnen. Für dieses Beispiel wird das MRI-1-Silikon bei 200 °C und einer Alterungsdauer von 1000 h simuliert.

Nach der Aushärtung bei 150 °C ist das Bauteil völlig spannungsfrei. Im nächsten Schritt wird das Bauteil von 150 °C auf die Alterungstemperatur von 200 °C erwärmt. Durch den sehr hohen CTE-Wert der silikonhaltigen Komponenten und der so entstehenden Ausdehnung kommt es bei der Aufheizphase zur Materialbelastung im Verguss-

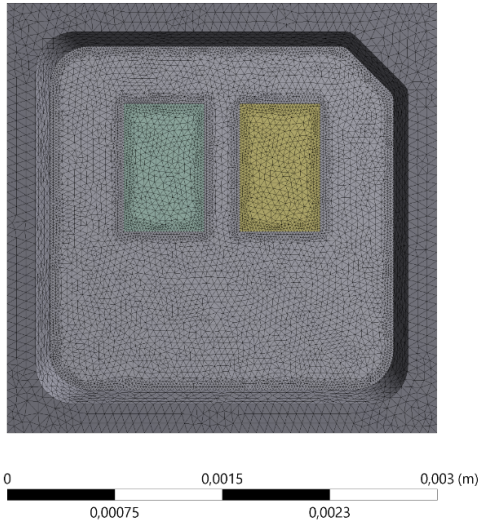


Abbildung 4.65: Vernetztes LED-Bauteil mit ausgeblendetem Verguss. An den Stellen hoher Dehnung (z. B. an der Grenzfläche Silikon-Leuchtstoff oder Silikon-Gehäusematerial) wird das FEM-Netz feiner definiert.

silikon. Die dann einsetzende Materialalterung bewirkt über den alterungsbedingten Schrumpf, dass diese anfängliche Ausdehnung vollständig abgebaut wird. Anschließend kommt es wegen der alterungsbedingt weiter fortschreitenden Volumenänderung, wieder zu einer Materialbelastung bzw. Dehnung in den silikonhaltigen Komponenten. Der größte Anstieg zeigt sich allerdings erst beim Abkühlprozess auf Raumtemperatur. Wegen der Abkühlung zieht sich das Verguss silikon sowie die Silikon-Leuchtstoffschicht durch den hohen CTE-Wert weiter stark zusammen und in Folge dessen steigen die Werte für maximale Hauptdehnung mit sinkender Umgebungstemperatur.

Die Alterung ist mit allen wichtigen Zwischenschritten in Abbildung 4.66(a) - Abbildung 4.66(e) dargestellt. Außerdem ist der zeitliche Verlauf der Materialdehnung und der Temperatur ebenfalls in Abbildung 4.66(f) zu sehen. Diese Ergebnisse bedeuten, dass in der LED die höchste Materialbelastung nicht beim Betrieb, sondern nach der Abkühlung auf Raumtemperatur auftritt. Die Rissbildung im Verguss tritt daher erst im Abkühlprozess auf und nicht bei der thermischen Belastung.

Dieses Ergebnis zeigt auch, dass die in Kapitel 4.1.1 bei Raumtemperatur gemessenen und gefitteten Werte des E-Moduls die wichtigsten Werte darstellen. Eine mögliche Temperaturabhängigkeit des E-Moduls ist demnach für die Rissbildung nicht entscheidend, weil die größte Materialbelastung bei Raumtemperatur auftritt. Kurz gesagt: Wird nach der Abkühlung auf Raumtemperatur der Schwellwert für die Materialbelastung nicht überschritten, so wird er während des Betriebs ebenfalls nie erreicht.

Zur Bestimmung eines materialspezifischen Grenzwertes für die Rissbildung werden dabei die im Ofen gealterten Bauteile herangezogen. Es werden nur die Alterungsbedingungen simuliert, bei denen eine Rissbildung beobachtet werden konnte. Der dabei berechnete maximale Dehnungswert zwischen den Chips wird als Schwellwert für Risse definiert. Wie man aus Tabelle 4.6 entnehmen kann, existiert für jedes Silikon ein Dehnungsgrenzwert, ab dem man mit Rissen rechnen muss. Mithilfe dieser Daten ist es möglich, die Risse für eine niedrigere Temperaturbelastung vorherzusagen. So lässt sich z. B. für das MRI-1-Material eine konkrete Vorhersage bei 160 °C machen. Der Makroriss-Schwellwert von 0.37 wird bei dieser Bedingung nach

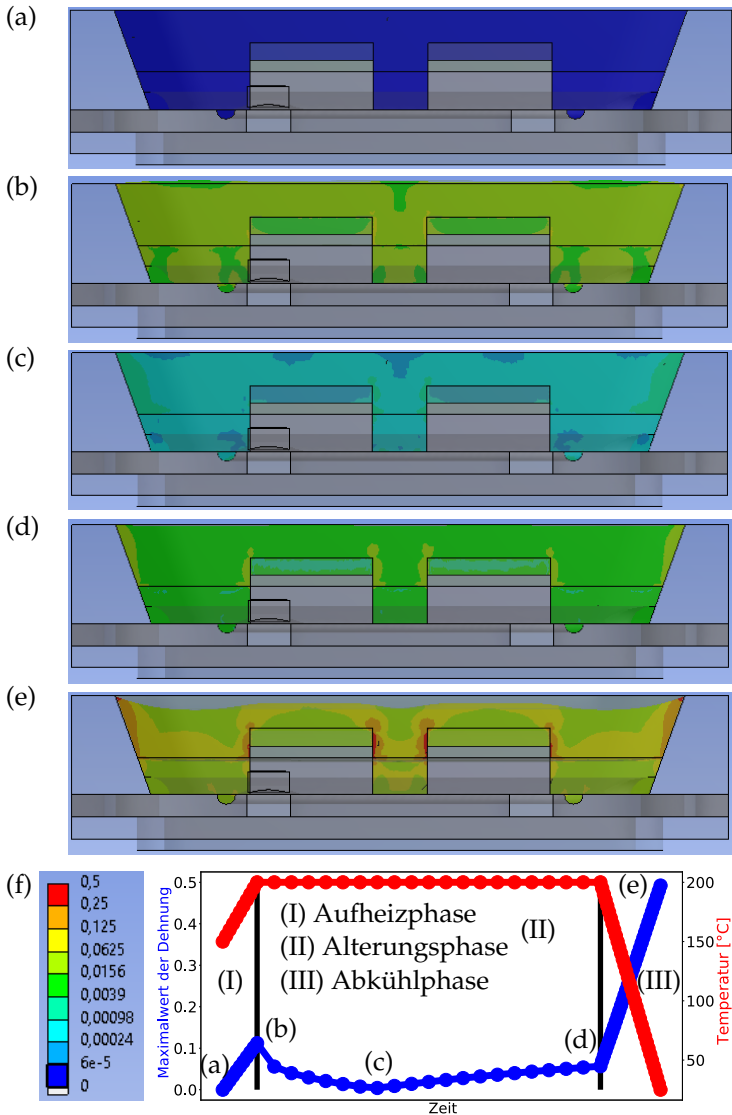


Abbildung 4.66: Maximale Hauptdehnung in den relevanten Komponenten als Funktion der Alterungszeit (a)-(e). Die zugehörige nichtlineare Farbskala, der Temperaturverlauf (rot), die zu den Bildern (a)-(e) zugehörigen Zeitpunkte und der Verlauf des Maximalwerts der maximalen Hauptdehnung (blau) sind in (f) ersichtlich.

Name	T [°C]	t [h]	Maximale Hauptdehnung
HRI-1	220	1000	0.52
	200	4000	0.54
HRI-1b	220	2000	0.63
	200	5500	0.60
HRI-2	220	500	0.47
	200	3000	0.47
MRI-1	220	168	0.40
	200	500	0.37
	180	2000	0.37
MRI-2	220	168	0.42
	200	2000	0.43
LRI-1	220	168	0.43
	200	1500	0.43

Tabelle 4.6: Übersicht der simulierten maximalen Hauptdehnung bei den Alterungsbedingungen, bei denen Risse im Experiment erkennbar sind.

20 000 h erreicht. Tabelle 4.6 zeigt aber auch, dass für jedes Material eine Bedingung existiert, für die ein Materialversagen eintritt.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang nochmal exemplarisch den Graphen für den E-Modul des HRI-1-Silikons, welcher in Abbildung 4.67 zu sehen ist, so erkennt man, dass die zuvor in Kapitel 4.1.1 durchgeführten Alterungsexperimente den gesamten Lebenszyklus des Materials im Bauteil abbilden. Neben der Bestimmung aller für ein linear-elastisches Modell relevanten Materialparameter ist dies die zweite notwendige Bedingung, um die Materialalterung im Bauteil vollständig beschreiben zu können. Die Alterungsgrenze ist in Abbildung 4.67 als roter Balken gekennzeichnet. Überschreitet man diesen Grenzwert, so tritt Materialversagen ein. Bei Materialien bei denen ein Zusammenhang zwischen E-Modul und Schrumpf besteht, kann diese Zeit t_{Riss} bei gegebener Alterungstemperatur T mit der

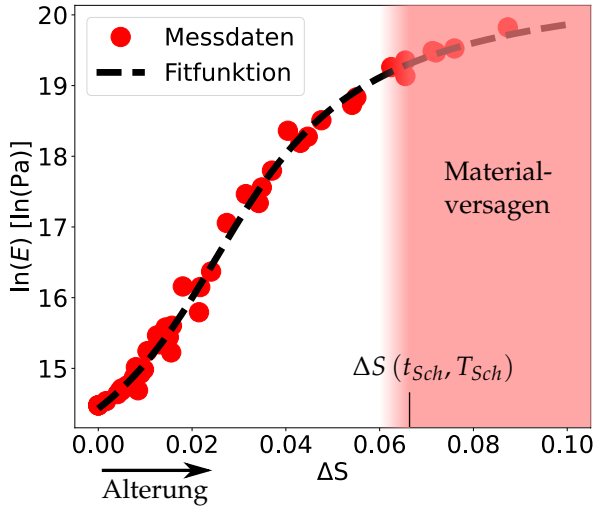


Abbildung 4.67: E-Modul des HRI-1-Silikons. Die Schwelle zum Materialversagen bzw. der Rissbildung ist als roter Balken dargestellt. Der zum Schwellwert gehörige Schrumpf $\Delta S(t_{Sch}, T_{Sch})$, welcher sich aus $\Delta V(t_{Sch}, T_{Sch})$ in Gleichung 4.25 ergibt, ist ebenfalls eingezeichnet.

Gleichung 4.22 für t_{eff} wie folgt aus dem Volumenschrumpf für das Klarsilikon abgeschätzt werden

$$t_{Riss} = \exp \left[\frac{k_b}{E_a \cdot T} - \frac{k_b}{E_a \cdot T_0} \right] \cdot \left(-\ln \left[1 - \frac{\Delta V(t_{Sch}, T_{Sch})}{a} \right] \right)^{1/b} \quad (4.25)$$

$\Delta V(t_{Sch}, T_{Sch})$ ist dabei die zum entsprechenden Schwellwert gehörende Volumenänderung und $\Delta S(t_{Sch}, T_{Sch})$ die zugehörige Längenänderung. Diese Abschätzung ist deshalb möglich, weil die gesamte Alterung, wie in Abbildung 4.67 dargestellt, mit nur einer Größe ΔS parametrisiert werden kann. Gleichung 4.25 darf aber nur als Abschätzung verstanden werden, da auch die Daten der Silikon-Leuchtstoffschicht in die FEM-Berechnung eingehen und diese den Wert ebenfalls beein-

flussen können. Eine sich im Vergleich zum Klarsilikon etwas stärker verhärtende Silikon-Leuchtstoffschicht führt zu höheren Dehnungen im Klarsilikon, weil sich bei einer einwirkenden Kraft das weiche Material eher verformt als das härtere.

Ferner ist ersichtlich, dass die MRI-Silikone, welche, wie in Kapitel 4.1.1 diskutiert, einen vergleichsweise starken Verlust ihrer Bruchdehnung aufweisen, auch einen niedrigeren Schwellwert als die HRI-Silikone zeigen. Folglich ist bereits bei einer geringeren Materialbelastung mit Rissen im Material zu rechnen. Auch für das beste Silikon bei den Bruchuntersuchungen, dem HRI-1b-Material aus Kapitel 4.1.1, ist diese Tatsache erkennbar. Es weist in der Simulation die höchste Belastbarkeit auf, ehe ein Riss zu beobachten ist. Auch die Viskoelastizität der HRI-Silikone könnte einen höheren Schwellwert erklären. Durch ihre visko-elastischen Eigenschaften könnten diese Materialien zusätzliche Relaxationseffekte aufweisen, welche die tatsächliche Materialdehnung verringern. Entsprechend ist ein höherer Schwellwert zur Rissbildung notwendig.

Um diese isothermen Experimente mit den tatsächlichen Bauteiltests (SSLT) in Verbindung zu bringen, ist es erforderlich, die Temperaturverteilung während des Tests im Bauteil zu kennen. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten, um eine realistische Temperaturverteilung bestimmen zu können.

Zum einen kann mittels einer optischen Simulation der Wärmeeintrag des Leuchtstoffs für die entsprechende Bedingung berechnet werden. Mithilfe dieser zusätzlichen Wärmequelle und den bekannten bzw. abgeschätzten Wärmeleitkoeffizienten der im Bauteil vorhandenen Komponenten sowie entsprechenden Randbedingungen, wie z. B. der

Umgebungstemperatur, lässt sich in ANSYS eine Temperaturverteilung simulieren. Bei dieser thermischen Simulation wird auf bereits existierende Modelle, insbesondere beim Wärmeeintrag des Leuchtstoffes, zurückgegriffen [94].

Eine andere Methode ist, wie in Kapitel 4.3.1.1 gezeigt, die indirekte experimentelle Temperaturbestimmung über die Härtezunahme auf der Silikonoberfläche. Die Resultate beider Verfahren sind für das HRI-1-Silikon in Abbildung 4.68 gegenübergestellt. Diese Resultate zeigen die Oberflächentemperatur bei einem Osconiq-SSLT-Test von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Bestromung von 120 mA . Es fällt auf, dass die indirekt bestimmte Maximaltemperatur sehr deutlich, nämlich um ca. $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, den Maximalwert der simulierten Temperaturverteilung übersteigt.

Berechnet man mit der simulierten Temperaturverteilung die Dehnungen für das HRI-1-Material, welche beim Materialversagen nach 2000 h Testbetrieb auftreten, so sind die berechneten Dehnungen weit unter dem Schwellwert aus Tabelle 4.6. Bei einer solchen inhomogenen Temperaturverteilung ermöglicht die usermat-Routine, wie in

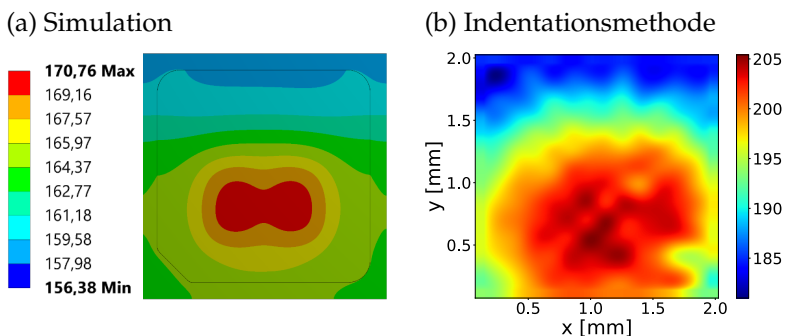


Abbildung 4.68: Gegenüberstellung von (a) simulierter und (b) indirekt gemessener Temperaturverteilung im Bauteil bei einem SSLT-Test von $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 120 mA .

Abbildung 4.69(a) für den E-Modul nach der Alterung für die berechnete Temperaturverteilung aus Abbildung 4.68(a) gezeigt, dass jedes Volumenelement des Klarsilikons bzw. der Silikon-Leuchtstoffschicht genauso altert, wie es die Temperatur im Volumenelement vorschreibt. Gerade in dem für die Rissentstehung relevanten Bereich zwischen und oberhalb der Chips kann jedoch, wie zuvor in Abbildung 4.68(b) erkennbar, näherungsweise von einer homogenen Temperatur ausgegangen werden. Rechnet man anschließend mit einer homogenen Temperatur von $T = 205\text{ °C}$, wie es der Indentationstest vorschreiben würde, so zeigt sich, dass die maximale Dehnung von 0.51, wie in Abbildung 4.69(b) dargestellt, sehr gut mit dem Schwellwert für das HRI-1-Silikon aus Tabelle 4.6 übereinstimmt.

Das Materialversagen im SSLT-Test kann somit erklärt werden. Für

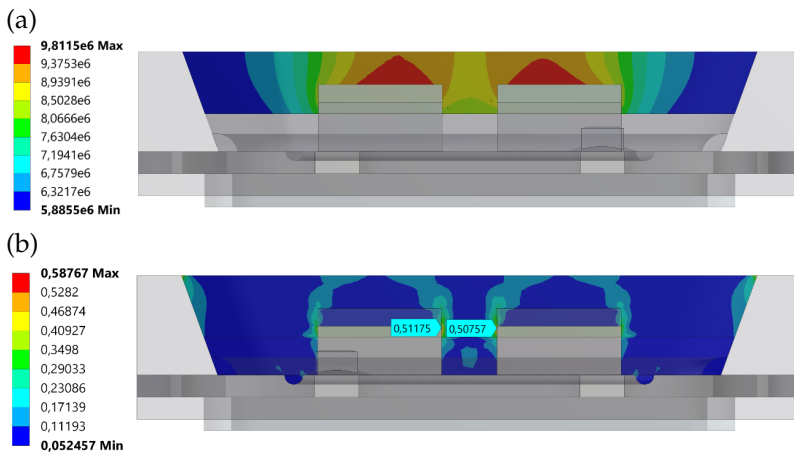


Abbildung 4.69: (a) E-Modulverteilung des HRI-1-Klarsilikons nach Alterung bei der simulierten Temperaturverteilung. (b) Maximale Hauptdehnung nach der Alterung bei einer äquivalenten Temperatur von $T = 205\text{ °C}$.

alle drei im Test befindlichen HRI-Silikone sind die bei $T = 205^\circ\text{C}$ simulierten Dehnungen in Tabelle 4.7 aufgeführt. Das Schadensbild kann durch den Vergleich von Tabelle 4.7 mit Tabelle 4.6 für jedes der HRI-Silikone erklärt werden. Befindet sich die simulierte Dehnung in Tabelle 4.7 in der Nähe der Grenzdehnung aus Tabelle 4.6, so reißt das Material. Wird, wie im Fall des HRI-1b-Silikons, der Grenzwert über die gesamte Testdauer nicht erreicht, so kommt es nicht zur Rissbildung.

Name	t [h]	Maximale Hauptdehnung
HRI-1	2000	0.51
HRI-1b	2324	0.53
HRI-2	1600	0.47

Tabelle 4.7: Übersicht der simulierten maximalen Hauptdehnung nach beobachteter Rissbildung bei den SSLT-Bauteilen (150°C , 120 mA).

Ein weiteres Argument für die gemessene Temperaturverteilung ist, dass es zwischen dem Materialversagen im SSLT-Test und dem Materialversagen bei isothermer Lagerung, unter Annahme der simulierten Temperatur, zu Inkonsistenzen kommt. Die bei isothermer Alterung schwächer abschneidenden MRI-Silikone zeigen nämlich im SSLT-Test eine stark verbesserte relative Degradation. Dieser Effekt ist mit der simulierten Temperaturverteilung, welche für alle Silikone identisch wäre, nicht erklärbar. Vielmehr scheinen MRI-Silikone im LED-Betrieb einer geringeren Äquivalenttemperatur ausgesetzt zu sein als die HRI-Varianten bzw. kurz gesagt, sie altern relativ zu den HRI-Materialien langsamer.

Man kann diesen Ansatz auch so deuten, dass alle anderen möglichen Alterungseinflüsse, wie die einsetzende Vergilbung, Temperaturbelastung durch Lötprozesse oder eine zusätzliche Blaulichtbeschleunigung

durch die Blaulichtintensität I_{blau} mit einem Temperaturenschlag ΔT in ihrer Alterungsfunktion f beschrieben werden können, mathematisch ausgedrückt

$$f(t, T, I_{blau}, \dots) \approx f(t, T + \Delta T) = f(t, T_{gemessen}). \quad (4.26)$$

Mit diesem Ansatz wäre auch die Divergenz zwischen Ofenauslagerung und SSLT-Test für die unterschiedlichen Silikontypen MRI und HRI erklärbar. Durch die höhere Konzentration von Phenylgruppen im HRI-Silikon beschleunigt sich die Alterung des HRI-Materials entweder durch die erhöhte Vergilbung oder durch stärkere Blaulichtdegradation relativ zum MRI-Silikon. Diese Beobachtungen sind auch konsistent mit den Resultaten bei der Ceramos-Bauform aus Kapitel 4.3.1.1. Für das untersuchte LRI-1-Silikon war die mit der Indentermethode gemessene Maximaltemperatur und damit auch die Alterungsbeschleunigung niedriger als für die HRI-Silikone. Bei genauerer Betrachtung der Alterungsparameter bzw. deren Fitfunktionen scheint die Näherung aus Gleichung 4.26 gerechtfertigt, sind doch bei fast allen Silikonen die Veränderungen von Schrumpfung und E-Modul korreliert. Das bedeutet eine Erhöhung des einen Parameters, in diesem Fall die erhöhte Verhärtung des Silikons im SSLT-Test bzw. der höhere E-Modul führt auch zu einer entsprechenden Veränderung der anderen Größe, der Längenänderung ΔS . Demnach ist es gerechtfertigt, neben dem E-Modul auch bei der Alterungsfunktion für ΔS bzw. ΔV die erhöhte Temperatur anzusetzen.

KAPITEL 5

ABSCHÄTZUNG DER LEBENSDAUER

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse zeigen deutlich, was die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden zur Bestimmung der Lebensdauer leisten können. Das zu untersuchende LED-Bauteil wird dabei zunächst in die alterungsrelevanten Komponenten zerlegt und einzeln betrachtet. Ist der dominante Fehlermechanismus des Bauteils, wie Mikrorisse oder Makrorisse, bekannt, kann mit einer geeigneten Kombination aus Materialexperimenten, Parametrisierung der Messdaten und Implementierung in Simulationen das Voranschreiten der Mikrorissbildung bzw. das Auftreten bei Makrorissen für verschiedene Vergussmaterialien vorhergesagt werden. Zwar ergeben sich dabei zwangsläufig Unsicherheiten, um die Alterung von LED-Bauteilen absolut vorhersagen zu können, weil sich verschiedene Fehlermechanismen im Bauteil überlagern und so die Alterungsfunktion sehr komplex wird. Aber gerade der relative Vergleich von Materialien für einen spezifischen dominanten Fehlermechanismus ist sehr gut möglich.

Diese Arbeit zeigt eine systematische Herangehensweise zur Beschreibung und Beseitigung von Fehlermodi opto-elektronischer Bauteile. Ausgehend vom betreffenden Fehler modelliert man ein geeignetes Modellsystem, welches einfacher und kostengünstiger herzustellen ist als eine LED und das experimentell viel besser charakterisiert werden kann. Trotzdem wird der Fehler im Bauteil immer noch genau genug

beschrieben. Basierend auf dem Materialverhalten im Modellsystem können dann die Materialien relativ zueinander verglichen werden. Diese relative Einschätzung der Materialien konnte in Kapitel 4.3.1.1 gezeigt werden, da die Materialdegradation aus den Goniometermessungen mit der Bauteilalterung übereinstimmt. Ist außerdem die Temperatur oder die Materialbelastung im Bauteil bekannt bzw. messbar, kann sogar vom Verhalten des Modellsystems auf das Verhalten des Bauteils geschlossen werden.

Definiert man für jeden relevanten Fehlermechanismus ein Modellsystem bzw. eine Kombination aus mehreren Systemen, wie z. B. bei der Simulation der Makrorisse, in welche sowohl Klarsilikon als auch Konversionselement in die Simulation eingehen, so ist man in der Lage, die Gesamalterung zu beschreiben. In diesem Fall kann eine Kopplung zwischen den einzelnen Fehlermodi hergestellt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, im ersten Schritt optische und mechanische Simulationen miteinander zu koppeln. Wird der Schwellwert für die Rissbildung für ein bestimmtes Material in der thermo-mechanischen Simulation überschritten, geht diese Information in eine optische Simulation, welche dann die optischen Auswirkungen, hier eine erhöhte Blauemission, im Spektrum ausgibt. Die Simulation kann ein Bauteil über seine gesamte Lebensdauer beschreiben, einschließlich Veränderungen des Lichtstroms, des Farborts oder auftretender Risse, etc. Sobald ein Wert die Akzeptanzgrenze überschreitet, ist das Lebensende der LED erreicht. So lässt sich die Lebensdauer zuverlässig und detailliert abschätzen.

KAPITEL 6

FAZIT UND AUSBLICK

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse zeigen zum ersten Mal einen vollständigen Weg von der fundamentalen Materialuntersuchung über die Implementierung der so gewonnenen Daten in geeignete Simulationsmodelle bis zu den damit möglichen Vorhersagen auf LED-Bauteilebene. Dazu wurden in dieser Arbeit die zentral für die Alterung verantwortlichen Komponenten zweier LED-Bauteile, nämlich Verguss silikon und Leuchtstoff-Silikon-Matrix, einzeln untersucht, deren Veränderungen dazu experimentell bestimmt und parametrisiert.

Das Materialverhalten der in den LED-Bauteilen verwendeten Silikone konnte experimentell mit neu- bzw. weiterentwickelten Methoden als Funktion von Zeit und Temperatur erfolgreich bestimmt werden. Neben den experimentellen Befunden konnten diese Daten auch so parametrisiert werden, dass Inter- bzw. Extrapolationen für andere Zeiten und Temperaturen möglich sind.

Für das Konversionselement, welches eine Silikon-Leuchtstoffschicht im Bauteil modellieren sollte, konnte der bedeutendste Fehlermechanismus der Mikrorissbildung für die einzelnen Materialien mittels optischer Messungen bestimmt werden. Die Mikrorisse verändern neben dem Spektrum auch die thermischen Eigenschaften, sodass die Alterung durch diesen Effekt weiter beschleunigt wird.

Bei der Bauteilalterung wurden die einzelnen Fehlermechanismen separiert und einzeln betrachtet. Bei den beiden untersuchten Bauteilen wurde dabei jeweils der dominierende Fehlermechanismus weiter analysiert. Die entscheidende Brücke zwischen den isotherm gealterten Modellsystemen und den unter Überstress betriebenen Bauteilen ist die Temperatur bzw. die äquivalente Materialbelastung, der das Material im Bauteiltest ausgesetzt war. Für die Bestimmung dieser Äquivalenttemperatur wurde eine neue Methode entwickelt, welche die Belastung anhand der Härtezunahme der verwendeten Materialien bestimmt. Mithilfe der daraus gewonnenen Daten war es erstmals möglich, die Bauteilalterung integral zu beschreiben und die zeitliche Entwicklung vorherzusagen. Die beim Konversionselement auftretende Mikrorisskonzentration konnte dabei bei der Ceramos-Bauform direkt auf das Bauteil übertragen werden und so die spektrale Alterung des Gesamtbauteils beschrieben werden.

Bei der Osconiq-Bauform konnte mithilfe eines eigens entwickelten und verifizierten Materialmodells im FEM-Programm ANSYS die thermo-mechanische Alterung des gesamten Bauteils simuliert werden. Durch die sowohl vom Konversionselement als auch vom Klar-silikon eingehenden Materialparameter sowie die mittels der Härtezunahme bestimmte Temperatur im Bauteiltest konnte erstmalig das Ausfallverhalten im SSLT-Test erklärt werden. Außerdem konnte für jedes Material das Auftreten der Risse im Verguss beim Überschreiten von Materialbelastungsgrenzen vorhergesagt werden. Insbesondere zeigte sich, dass die durch Temperaturbeschleunigung gewonnenen Materialdaten für Schrumpfung und E-Modul ausreichen, um den gesamten Materiallebenszyklus im Bauteil beschreiben zu können.

Neben den gezeigten Anwendungen ermöglichen die in dieser Arbeit entwickelten Methoden und Werkzeuge auch weitaus breitere Anwendungsfelder. Auf der Materialseite können durch die hier entwickelten Testmethoden vielversprechende Materialien zügig identifiziert und weiter evaluiert werden, ohne dass zeit- und kostenintensive LED-Aufbauten nötig sind. Mithilfe der entwickelten Simulationsmethoden bietet sich ein weitaus größeres Anwendungsgebiet. Zum einen kann durch den modularen Aufbau, wie bei einem Baukastenprinzip, bereits vor Testaufbauten die Stabilität der LED-Bauteile für verschiedene Materialkombinationen vorevaluiert werden und somit eine relative Lebensdauerabschätzung geliefert werden. Zum anderen bietet sich die Möglichkeit, bereits beim Produktdesign die Alterung zu berücksichtigen. So können verschiedene Designideen durch die Simulation der Materialveränderungen über den Produktlebenszyklus hinweg bereits vorab auf ihre mechanische Stabilität hin untersucht werden und mögliche neuralgische Punkte identifiziert und entsprechend abgeändert werden.

Weiterhin ergibt sich die Möglichkeit, klare Grenzen für den Belastungsbereich der aktuell verwendeten Materialien bei fortschreitender Entwicklung der LED-Chips in Form von höheren Strom bzw. Lichtleistungen abzuschätzen. Diese Simulationen geben ferner Auskunft darüber, welche maximale Materialveränderungen neue stabilere Materialien zeigen dürfen, um bei höherer Belastung keine Ausfälle zu erzeugen. Diese Materialien könnten für nachfolgende Untersuchungen wieder in das Materialmodell implementiert werden.

LITERATUR

- [1] Holonyak, N. und Bevacqua, S. F. „Coherent (visible) light emission from Ga(As_{1-x}P_x) junctions“. In: *Applied Physics Letters* Vol. 1, Nr. 4 (1962), S. 82–83.
 - [2] Nakamura, S.; Mukai, T. und Iwasa, N. *Light-emitting gallium nitride-based compound semiconductor device*. US Patent 5,578,839. 1996.
 - [3] Nakamura, S.; Mukai, T. und Senoh, M. „Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes“. In: *Applied Physics Letters* Vol. 64, Nr. 13 (1994), S. 1687–1689.
 - [4] Nakamura, S.; Pearton, S. und Fasol, G. *The blue laser diode: The complete story*. Springer Science & Business Media, 2000.
 - [5] Steranka, F.; Bhat, J.; Collins, D.; Cook, L.; Craford, M.; Fletcher, R.; Gardner, N.; Grillot, P.; Goetz, W.; Keuper, M. et al. „High power LEDs—Technology status and market applications“. In: *physica status solidi (a)* Vol. 194, Nr. 2 (2002), S. 380–388.
 - [6] Jin, S.; Li, J.; Lin, J. und Jiang, H. „InGaIn/GaN quantum well interconnected microdisk light emitting diodes“. In: *Applied Physics Letters* Vol. 77, Nr. 20 (2000), S. 3236–3238.
 - [7] Morrow, R. C. „LED lighting in horticulture“. In: *HortScience* Vol. 43, Nr. 7 (2008), S. 1947–1950.
 - [8] Zissis, G. und Bertoldi, P. „Status of LED-Lighting world market in 2017“. In: *European Commission: Ispra, Italy* (2018).
-

- [9] Moore, G. E. et al. *Cramming more components onto integrated circuits*. 1965.
- [10] Haitz, R. „Editorial on Haitz’s law“. In: *Nature Photonics* Vol. 1, Nr. 23 (2007), S. 23.
- [11] Haitz, R. und Tsao, J. Y. „Solid-state lighting: ‘The case’ 10 years after and future prospects“. In: *physica status solidi (a)* Vol. 208, Nr. 1 (2011), S. 17–29.
- [12] Cho, J.; Park, J. H.; Kim, J. K. und Schubert, E. F. „White light-emitting diodes: History, progress, and future“. In: *Laser & photonics reviews* Vol. 11, Nr. 2 (2017), S. 1600147.
- [13] Hegedüs, J.; Hantos, G. und Poppe, A. „Lifetime isoflux control of LED based light sources“. In: *2017 23rd International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC)*. IEEE. 2017, S. 1–5.
- [14] Chang, M.-H.; Das, D.; Varde, P. und Pecht, M. „Light emitting diodes reliability review“. In: *Microelectronics Reliability* Vol. 52, Nr. 5 (2012), S. 762–782.
- [15] Tchoul, M.; Piquette, A. und Alexander, L. „Polymeric Materials in Phosphor-Converted LEDs for Lighting Applications: Outlook and Challenges“. In: *Electrochemical Society Interface* Vol. 24, Nr. 4 (2015), S. 51.
- [16] Kräuter, Gertrud. *Langzeitstabilität von LEDs und LED-Produkten: Alterungsmechanismen und Einflussfaktoren*. 1. VDI-Konferenz Lebensdauer und Qualitätssicherung in der LED-Beleuchtung, 2012.

- [17] Scholdt, M. „Temperaturbasierte Methoden zur Bestimmung der Lebensdauer und Stabilisierung von LEDs im System“. Dissertation. KIT, 2013.
- [18] Buffolo, M.; De Santi, C.; Meneghini, M.; Rigon, D.; Meneghesso, G. und Zanoni, E. „Long-term degradation mechanisms of mid-power LEDs for lighting applications“. In: *Microelectronics Reliability* Vol. 55, Nr. 9-10 (2015), S. 1754–1758.
- [19] Wagner, M. „Einfluss von Temperatur und Strom auf die Zuverlässigkeit und das lichttechnische Verhalten von LED-Systemen“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2018.
- [20] Camino, G.; Lomakin, S. und Lazzari, M. „Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects“. In: *Polymer* Vol. 42, Nr. 6 (2001), S. 2395–2402.
- [21] Camino, G.; Lomakin, S. und Lageard, M. „Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms“. In: *Polymer* Vol. 43, Nr. 7 (2002), S. 2011–2015.
- [22] Kaneko, T.; Ito, S.; Minakawa, T.; Hirai, N. und Ohki, Y. „Degradation mechanisms of silicone rubber under different aging conditions“. In: *Polymer Degradation and Stability* Vol. 168 (2019), S. 108936.
- [23] Yazdan Mehr, M.; van Driel, W.; Jansen, K. M. B.; Deeben, P.; Boutelje, M. und Zhang, G. „Photodegradation of bisphenol A polycarbonate under blue light radiation and its effect on optical properties“. In: *Optical Materials* Vol. 35 (2013), S. 504–508.

- [24] Yazdan Mehr, M.; van Driel, W. und Zhang, G. „Accelerated life time testing and optical degradation of remote phosphor plates“. In: *Microelectronics Reliability* Vol. 54, Nr. 8 (2014), S. 1544–1548.
- [25] Yazdan Mehr, M. „Organic Materials Degradation in Solid State Lighting Applications“. PhD Thesis. TU Delft, 2015.
- [26] Jöhnck, M. „Polyacrylate und Polylactone für Anwendungen in einmodigen, integriert optischen, passiven Wellenleitern“. Dissertation. Universität Dortmund, 2000.
- [27] Bonnet, M. *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung*. Springer, 2009.
- [28] Kim, H.-Y.; Lee, J.-W.; Jun, D.-J.; Song, S.-J.; Oh, J.-T.; Jeong, H.-H.; Seong, T.-Y. und Amano, H. „Effects of Ultraviolet Wavelength and Ambient Temperature on Reliability of Silicones in InAlGaN-Based Light-Emitting-Diode Package“. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* Vol. 9, Nr. 3 (2020), S. 035005.
- [29] Tsai, M.-Y.; Tang, C.-Y.; Wang, C.; Tsai, Y. und Chen, C.-H. „Investigation on some parameters affecting optical degradation of LED packages during high-temperature aging“. In: *IEEE transactions on device and materials reliability* Vol. 15, Nr. 3 (2015), S. 335–341.
- [30] Singh, P. und Tan, C. M. „Uncover the degradation science of silicone under the combined temperature and humidity conditions“. In: *IEEE Access* Vol. 6 (2017), S. 1302–1311.
- [31] Watzke, S. und Altieri-Weimar, P. „Degradation of silicone in white LEDs during device operation: a finite element approach to product reliability prediction“. In: *Microelectronics Reliability* Vol. 55, Nr. 5 (2015), S. 733–737.

- [32] Watzke, S. „Simulation based analysis of LED package reliability regarding encapsulant related failures“. Dissertation. Technische Universität Berlin, 2014.
- [33] Godse, U. B. A. *Basic Electronics Engineering*. Technical Publications, 2008.
- [34] Pimputkar, S.; Speck, J. S.; DenBaars, S. P. und Nakamura, S. „Prospects for LED lighting“. In: *Nature photonics* Vol. 3, Nr. 4 (2009), S. 180–182.
- [35] Stutte, G. W. „Light-emitting Diodes for Manipulating the Phytochrome Apparatus“. In: *HortScience horts* Vol. 44, Nr. 2 (2009), S. 231–234.
- [36] Mueller-Mach, R. und Mueller, G. O. „White-light-emitting diodes for illumination“. In: *Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications IV*. Vol. 3938. International Society for Optics und Photonics. 2000, S. 30–41.
- [37] Xie, R.-J.; Li, Y. Q.; Hirotsaki, N. und Yamamoto, H. *Nitride phosphors and solid-state lighting*. Crc Press, 2016.
- [38] Hassan, Z.; Abd, H. R.; Alsultany, F. H.; Omar, A. und Ahmed, N. M. „Investigation of sintering temperature and Ce³⁺ concentration in YAG:Ce phosphor powder prepared by microwave combustion for white-light-emitting diode luminance applications“. In: *Materials Chemistry and Physics* Vol. 229 (2019), S. 22–31.
- [39] Fang, Z.; Cao, R.; Zhang, F.; Ma, Z.; Dong, G. und Qiu, J. „Efficient Spectral Conversion from Visible to Near-Infrared in

- Transparent Glass Ceramics Containing Ce³⁺-Yb³⁺ Codoped Y₃Al₅O₁₂ Nanocrystals“. In: *J. Mater. Chem. C* Vol. 2 (2014).
- [40] Fan, J.; Yung, K.-C. und Pecht, M. „Lifetime estimation of high-power white LED using degradation-data-driven method“. In: *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* Vol. 12, Nr. 2 (2012), S. 470–477.
- [41] Society, I. E. *Projecting long term lumen maintenance of LED light sources*. Illuminating Engineering Society, 2011.
- [42] Committee, I. T. P. et al. „IES LM-80-08, IES Approved Method for Measuring Lumen Maintenance of LED Light Sources, New York“. In: *Illuminating Engineering Society of North America* (2008).
- [43] Singh, P. und Tan, C. M. „Degradation physics of high power LEDs in outdoor environment and the role of phosphor in the degradation process“. In: *Scientific reports* Vol. 6 (2016), S. 24052.
- [44] Meneghesso, G.; Levada, S.; Zanoni, E.; Podda, S.; Mura, G.; Vanzi, M.; Cavallini, A.; Castaldini, A.; Du, S. und Eliashevich, I. „Failure Modes and Mechanisms of DC-Aged GaN LEDs“. In: *physica status solidi (a)* Vol. 194, Nr. 2 (2002), S. 389–392.
- [45] Ronda, C. R. „Emission and excitation mechanisms of phosphors“. In: *CMOS-MEMS* (2008).
- [46] Rabek, J. F. *Photodegradation of polymers: physical characteristics and applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [47] Briquet, F.; Colas, A. und Thomas, X. „Silikone in der Medizin“. In: *Techn. Ber., Dow Corning Corp* (1996).

- [48] Bach, R. D.; Ayala, P. Y. und Schlegel, H. „A reassessment of the bond dissociation energies of peroxides. An ab initio study“. In: *Journal of the American Chemical Society* Vol. 118, Nr. 50 (1996), S. 12758–12765.
- [49] Suppa, M. „Silikone als Beschichtungsstoffe in der Elektronik“. In: *PLUS* Vol. 9 (2005), S. 1609–1615.
- [50] Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E. und Hutchins, G. „Platinum catalysts used in the silicones industry“. In: *Platinum Metals Review* Vol. 41, Nr. 2 (1997), S. 66–75.
- [51] Fischer-Cripps, A. *Introduction to Contact Mechanics*. Mechanical Engineering Series. Springer US, 2007.
- [52] Doghri, I. *Mechanics of Deformable Solids - Linear, Nonlinear, Analytical and Computational Aspects*. Berlin Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2000.
- [53] Diercks, N. „Validierung und ANSYS-Implementierung des Schlimmer-Mahnken Materialmodells zur Festigkeitsberechnung von Klebeverbindungen“. Diplomarbeit. Univ. der Bundeswehr München, 2009.
- [54] Ansys[®] Academic Research Mechanical, 2019 R3, Help System, Theory Reference, Chapter 2 Structures, ANSYS, Inc.
- [55] Wong, C. „Electrical performance and reaction kinetics of silicone gels“. In: *Journal of Materials Research* Vol. 5, Nr. 4 (1990), S. 795–800.
- [56] Chevalier, P.; Ou, D.-L.; Lee, Y.; Robson, S. und Dupont, A. „Thermo-mechanical Properties of In-situ Silica Filled Silicone

- Resins“. In: *Macromolecular symposia*. Vol. 233. 1. Wiley Online Library. 2006, S. 117–122.
- [57] Shirangi, M. H. *Simulation-based Investigation of Interface Delamination in Plastic IC Packages Under Temperature and Moisture Loading*. Cuvillier Verlag, 2010.
- [58] Chung, D. D. *Materials for electronic packaging*. Elsevier, 1995.
- [59] Shin-Etsu Chemical. *Characteristic properties of Silicone Rubber Compounds*. https://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/rubber_e.pdf. [Zugriff am 3. November 2020]. 2005.
- [60] Ziraki, S.; Zebarjad, S. M. und Hadianfard, M. J. „A study on the tensile properties of silicone rubber/polypropylene fibers/silica hybrid nanocomposites“. In: *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* Vol. 57 (2016), S. 289–296.
- [61] OSRAM Opto Semiconductors GmbH. *Processing of SMD LEDs*. <https://dammedia.osram.info/media/resource/hires/osram-dam-2496685/Processing%20of%20SMD%20LEDs.pdf>. [Zugriff am 17. Januar 2021]. 2018.
- [62] Mata, A.; Fleischman, A. und Roy, S. „Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems“. In: *Biomedical microdevices* Vol. 7 (2006), S. 281–93.
- [63] Mettler-Toledo. *Bedienungsanleitung Dichtebestimmungskit zu Excellence XP/XS Analysen Waagen*. 2011.
- [64] LNP[®] Ludwig Nano Präzision GmbH. *Bedienungsanleitung LNP[®]nano touch*. 2017.

- [65] Gent, A. N. „On the relation between indentation hardness and Young’s modulus“. In: *Rubber Chemistry and Technology* Vol. 31, Nr. 4 (1958), S. 896–906.
- [66] LNP® Ludwig Nano Präzision GmbH. *Ableitung der Materialeigenschaften*. 2018.
- [67] Berginski, M. *Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschicht-solarzellen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich / Reihe Energie & Umwelt. Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2008.
- [68] Shimadzu. *Bedienungsanleitung ISR1503*. 2016.
- [69] Smith, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC press, 1998.
- [70] Griffiths, P. R. und De Haseth, J. A. *Fourier transform infrared spectrometry*. Vol. 171. John Wiley & Sons, 2007.
- [71] Raichlin, Y. und Katzir, A. „Fiber-optic evanescent wave spectroscopy in the middle infrared“. In: *Applied Spectroscopy* Vol. 62, Nr. 2 (2008), 55A–72A.
- [72] Harrick, N. J. *Internal Reflection Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1967.
- [73] Fuchshuber, L. „Konstruktion und Aufbau einer Messeinrichtung zur winkelabhängigen Bestimmung des Streuverhaltens von LED-Leuchtdioden eingebettet in einer Silikonmatrix“. Bachelorarbeit. OTH Regensburg, 2019.

- [74] OSRAM Opto Semiconductors GmbH. *Application Note Reliability and lifetime of LEDs*. <https://dammedia.osram.info/media/resource/hires/osram-dam-2496614/Reliability%20and%20lifetime%20of%20LEDs.pdf>. [Zugriff am 5. November 2020]. 2020.
- [75] Avenel, C.; Raccurt, O.; Gardette, J.-L. und Therias, S. „Accelerated aging test modeling applied to solar mirrors“. In: *NPJ Materials Degradation* Vol. 3, Nr. 1 (2019), S. 1–14.
- [76] Escobar, L. A. und Meeker, W. Q. „A review of accelerated test models“. In: *Statistical science* (2006), S. 552–577.
- [77] Varkentina, N. „Femtosecond laser - dielectric interaction at mid intensities: analysis of energy deposition and application to the ablation of fused silica an cornea“. PhD Thesis. Aix-Marseille Universite, 2012.
- [78] Nürnberg, F.; Kühn, B. und Rollmann, K. „Metrology of fused silica“. In: *Laser-Induced Damage in Optical Materials 2016*. Hrsg. von Exarhos, G. J.; Gruzdev, V. E.; Menapace, J. A.; Ristau, D. und Soileau, M. Vol. 10014. International Society for Optics und Photonics. SPIE, 2016, S. 42–54.
- [79] Launer, P. und Arkles, B. „Infrared Analysis of Organsilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations“. In: *Silicon Compounds: Silanes and Silicones (2nd edition)*. Gelest Inc., 2008, S. 223–226.
- [80] He, C.; Li, B.; Ren, Y.; Lu, W.; Zeng, Y.; He, W. und Feng, A. „How the crosslinking agent influences the thermal stability of RTV phenyl silicone rubber“. In: *Materials* Vol. 12, Nr. 1 (2019), S. 88.

- [81] Israeli, Y.; Lacoste, J.; Cavezzan, J. und Lemaire, J. „Photooxidation of polydimethylsiloxane oils and resins. IV—effect of phenyl groups“. In: *Polymer Degradation and Stability - POLYM DEGRAD STABIL* Vol. 47 (1995), S. 357–362.
- [82] Shin-Etsu Chemical. *New material design for Automotive applications High Heat Resistance*. 2018.
- [83] OSRAM Opto Semiconductors GmbH. *Application Note Chemical compatibility of LEDs*. <https://dammedia.osram.info/media/resource/hires/osram-dam-3813126/Chemical%20compatibility%20of%20LEDs.pdf>. [Zugriff am 21. Dezember 2020]. 2018.
- [84] Friedel, R. A. und Orchin, M. *Ultraviolet spectra of aromatic compounds*. Vol. 40. Wiley New York, 1951.
- [85] Erdem, T. und Demir, H. „Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays“. In: *Nanophotonics* Vol. 2 (2013-02), S. 57–81.
- [86] Lawson, C. L. und Hanson, R. J. *Solving least squares problems*. SIAM, 1995.
- [87] Mie, G. „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“. In: *Annalen der Physik* Vol. 330, Nr. 3 (1908), S. 377–445.
- [88] Wriedt, T. „A review of elastic light scattering theories“. In: *Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems* Vol. 15, Nr. 2 (1998), S. 67–74.

- [89] Smith, T. und Guild, J. „The CIE colorimetric standards and their use“. In: *Transactions of the optical society* Vol. 33, Nr. 3 (1931), S. 73.
- [90] Han, J. H.; Lee, S.; Ju, B.; Yoo, B. R.; Cho, S.-H. und Han, J. S. „Lanthanide complexes embedded in silicone resin as a spectral converter for solar cells“. In: *Research on Chemical Intermediates* Vol. 44 (2018), S. 4733–4744.
- [91] Ansys® Academic Research Mechanical, 2019 R3, Help System, Part II: Guide to User-Programmable Features, Chapter 1: Understanding User Programmable Features (UPFs), ANSYS, Inc.
- [92] Rao, T. G. und Andal, M. *Strength of Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2018.
- [93] Doyle, J. F.; Phillips, J. W. und Post, D. *Manual on Experimental Stress Analysis (fifth edition)*. Society for Experimental Mechanics. 1989.
- [94] OSRAM Opto Semiconductors GmbH. *Thermische und optische Simulationen von LEDs*. 2020.

7 ANHANG

7.1 ABKÜRZUNGEN

Abkürzung	Bedeutung
LED	<i>engl. light-emitting diode</i> Leuchtdiode
UV	<i>engl. ultraviolet</i> ultraviolett
FEM	Finite Elemente Methode, Numerisches Verfahren zur Lösung von Differenzialgleichung
RGB	Rot, Grün und Blau
EMC	<i>engl. epoxy molding compound</i> Epoxidharz, welches durch Molding in die gewünschte Form gebracht wird
IES	<i>engl. Illuminating Engineering Society</i>
LM	<i>engl. Lumen Maintenance</i>
TM	<i>engl. Technical Memorandum</i>
E-Modul	Elastizitätsmodul
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
HRI	<i>engl. high refractive index</i> , Material mit hohem Brechungsindex
MRI	<i>engl. medium refractive index</i> , Material mit mittlerem Brechungsindex
LRI	<i>engl. low refractive index</i> , Material mit niedrigem Brechungsindex
CTE	<i>engl. coefficient of linear thermal expansion</i> Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient

Abkürzung	Bedeutung
SSLT	<i>engl. steady state lifetime test</i> , Beschleunigtes Alterungsverfahren zur Bestimmung der Lebensdauer von LEDs
UV-VIS-Spektroskopie	Spektroskopie im ultravioleten (UV) und sichtbaren (VIS) <i>engl. visible</i> Spektralbereich
FTIR-Spektroskopie	<i>engl. Fourier-Transform-infrared-spectroscopy</i> Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
IR	<i>engl. infrared</i> Infraroter Spektralbereich
ATR	<i>engl. attenuated total reflection</i> Abgeschwächte Totalreflektion
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
CRI	<i>engl. Color Rendering Index</i> Farbwiedergabeindex

Tabelle 7.1: Tabelle über die verwendeten Abkürzungen

7.2 SYMBOLE

Symbol	Bedeutung
λ	Wellenlänge
λ_{blau}	Wellenlänge eines blauen Photons
λ_{rot}	Wellenlänge eines roten Photons
E_{blau}	Energie eines blauen Photons
E_{rot}	Energie eines roten Photons
h	Plancksches Wirkungsquantum ($4.13570 \times 10^{15} \text{ eV s}$)
c	Lichtgeschwindigkeit ($2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)
$E_{400\text{nm}}$	Energie eines Photons der Wellenlänge 400 nm
$E_{475\text{nm}}$	Energie eines Photons der Wellenlänge 475 nm
$E_{\text{Si-O}}$	Bindungsenergie der Si-O-Bindung
$E_{\text{C-C}}$	Bindungsenergie der C-C-Bindung
$E_{\text{C-O-O-H}}$	Bindungsenergie der C-O-O-H-Bindung
$\Phi_{\lambda}(\lambda)$	Spektraler Strahlungsfluss als Funktion der Wellenlänge
Φ_e	Strahlungsfluss
$d/d\lambda$	Ableitung nach der Wellenlänge
β	Einfallswinkel
n	Brechungsindex
n_{Chip}	Brechungsindex vom LED-Chip
n_{Silikon}	Brechungsindex von Silikon
n_{Luft}	Brechungsindex von Luft
I	Intensität
$I(\beta)$	Winkelabhängige Intensität
$T(\beta)$	Winkelabhängige Transmission
$t(\beta)$	Transmissionsgrad
E	Elastizitätsmodul
ν	Querkontraktionszahl

Symbol	Bedeutung
α_{CTE}	Wärmeausdehnungskoeffizient (CTE-Wert)
σ	Mechanische Spannung
ϵ	Mechanische Dehnung
F	Kraft
A	Fläche
Δl	Längenänderung
l_0	Anfangslänge
Δd	Breitenänderung
d_0	Anfangsbreite
λ_L, μ_L	Lamé-Konstanten
σ_{ij}	Spannungskomponenten
ϵ_{ij}	Dehnungskomponenten
δ_{ij}	Kronecker-Delta
C	Elastizitätstensor
C_{ijkl}	Komponenten des Elastizitätstensors
i, j, k, u	Summationsindizes
ϵ_{ij}^{Ing}	Ingenieurdehnungskomponenten
T	Temperatur
T_0	Offsettemperatur bzw. Anfangstemperatur eines Prozesses
σ	Isotroper linear elastischer mechanischer Spannungstensor in Vektorform
ϵ	Isotroper linear elastischer mechanischer Dehnungstensor in Vektorform
ϵ_{ij}^{th}	Durch den CTE-Wert hervorgerufene Dehnungskomponenten
ϵ_{ij}^{sch}	Durch den Materialschumpf erzeugte Dehnungskomponenten
δ_{ij}	Kronecker-Delta
ΔS	Alterungsbedingte Längenänderung
w	Massenanteil einer Komponente in einer Mischung
$w_{Leuchtstoff}$	Massenanteil des Leuchtstoffs in einer Mischung

Symbol	Bedeutung
w_{Silikon}	Massenanteil des Silikons in einer Mischung
T_{start}	Starttemperatur im Lötprofil
T_{max}	Maximaltemperatur im Lötprofil
T_{ende}	Endtemperatur im Lötprofil
λ_{Peak}	Peakwellenlänge
W_L	Gewicht an Luft
W_F	Gewicht in einer Flüssigkeit
ρ	Dichte
V	Volumen
ρ_L	Dichte von Luft
ρ_F	Dichte der Flüssigkeit
κ	Waagenkorrekturfaktor
$\Delta(\Delta V[\%])$	Messfehler für $\Delta V[\%]$
$\Delta(\Delta \rho[\%])$	Messfehler für $\Delta \rho[\%]$
r	Kugelradius
H	Steifigkeit
s	Indentationstiefe
s_{max}	maximale Indentationstiefe
F_{max}	maximale Kraft während der Indentation
E_p	E-Modul der Probe
E_I	E-Modul der Indenterspitze
ν_p	Querkontraktionszahl der Probe
ν_I	Querkontraktionszahl der Indenterspitze
A_{pro}	Projizierte Fläche der Nadel auf die Probe
$\Delta \lambda$	Wellenlängenschrittweite
x	Örtliche Verschiebung des Spiegels
$r(\lambda)$	Reflektivität der Probe als Funktion der Wellenlänge
$\alpha(\lambda)$	Absorptionskoeffizient der Probe als Funktion der Wellenlänge
d_{eff}	effektive Dicke der Probe
d_{min}	Minstdicke der Probe

Symbol	Bedeutung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$I(x)$	Intensität als Funktion der Verschiebung x
$I(\tilde{\nu})$	Intensität als Funktion der Wellenzahl $\tilde{\nu}$
d_p	Probendicke
$A(\lambda)$	Absorption in % als Funktion der Wellenlänge
$\Phi_\lambda^{Probe}(\lambda)$	Spektraler Strahlungsfluss der Probenmessung
$\Phi_\lambda^{Referenz}(\lambda)$	Spektraler Strahlungsfluss der Referenzmessung
Φ_e^{Probe}	Strahlungsfluss der Probe
t	Zeit
$\Delta m(t, T)$	Masseverlust als Funktion von Zeit und Temperatur
$\Delta V(t, T)$	Volumenverlust als Funktion von Zeit und Temperatur
a, b, c, d	Fitparameter für diverse Funktionen
$\tau(T)$	charakteristische Zeit
E_a	Aktivierungsenergie
k_B	Boltzmannkonstante ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$)
M	Anzahl an Messwerten
$\Delta V_{a,b}^{fit}(t_i, T_i)$	Gefitteter Volumenschwupf für die Fitparameter a und b nach Zeit t_i und Temperatur T_i
$\Delta V_{a,b}^i(t_i, T_i)$	Gemessener Volumenschwupf nach Zeit t_i und Temperatur T_i
(a, b)	Paar an Fitparameter, bestehend aus dem Wert für a und den Wert für b
$\Delta(\Delta m[\%])$	Messfehler für Δm
ΔT_F	Fehler in der Auslagerungstemperatur
Δt_F	Fehler in der Auslesezeit
ΔV_{max}	Maximales ΔV für die Extrapolation
$\Delta E/E$	Relativer Messfehler für den E-Modul E
$g(t, T), h(t, T)$	Allgemeine Funktionen von t und T
$E(t = 0)$	E-Modul E zur Zeit $t = 0$
$\Phi_\lambda(\lambda, T_i)$	Gemessenes Spektrum bei der Temperatur T_i

Symbol	Bedeutung
T_{inh}	Inhomogene Temperaturverteilung
$\Phi_\lambda(\lambda, T_{inh})$	Spektrum bei einer inhomogenen Temperaturverteilung T_{inh}
$D(T)$	Temperaturverteilung
ΔT	Temperaturschrittweite
$\tilde{\mathbf{D}}$	Temperaturverteilung in Vektordarstellung für diskrete Temperaturen, die einzelnen Einträge gehören zu verschiedenen Temperaturen
\mathbf{D}	$D(T)$ in Vektordarstellung, die einzelnen Einträge gehören zu verschiedenen Temperaturen
\mathbf{A}	Matrix, die alle Spektren bei homogener Temperatur und bei jeder gemessenen Wellenlänge beinhaltet
M	Anzahl der Temperaturen T_i
Z	Anzahl der diskreten Wellenlängen
Φ	$\Phi_\lambda(\lambda, T_{inh})$ in Vektordarstellung, Spektrum gemessen unter erhöhter Blaulichtintensität
$\lambda_1, \dots, \lambda_Z$	Diskrete Wellenlängen aus dem gemessenen Spektrum
T_1, \dots, T_M	Temperaturen, für die das Spektrum gemessen wurde
T_{erw}	Temperaturerwartungswert
$\sigma_{streu}(\lambda)$	Streuquerschnitt als Funktion der Wellenlänge
Sp	Farbortschwerpunkt
c_x^{Sp}	c_x Koordinate des Farbortschwerpunkts
c_y^{Sp}	c_y Koordinate des Farbortschwerpunkts
c_x^i	c_x Koordinate des Farborts des i-ten Bauteils
c_y^i	c_y Koordinate des Farborts des i-ten Bauteils
$d(c_x^i, c_y^i)$	Abstand des i-ten Bauteils vom Farbortschwerpunkt im Farbraum
v	Minimaler Abstand zweier Messpunkte bei der Härtemessung einer LED
$\Delta H(T)$	Härtezunahme als Funktion von T

Symbol	Bedeutung
T_{avg}	Temperaturmittelwert
ΔS_{Si-L}	Linearer Schrumpf der Silikon-Leuchtstoff-Schicht
T_{i-1}	Temperatur im vorangegangenen Berechnungsschritt
T_i	Temperatur im aktuellen Berechnungsschritt
t_{i-1}	Zeit im vorangegangenen Berechnungsschritt
t_i	Zeit im aktuellen Berechnungsschritt
t_{eff}	Effektive Alterungszeit in der Simulation
ΔV_{i-1}	Volumenschrumpf im vorangegangenen Alterungsschritt
ϵ_{mp}	maximale Hauptdehnung <i>engl. maximum principle strain</i>
$\epsilon_I, \epsilon_{II}, \epsilon_{III}$	Eigenwerte des Elastizitätstensors ϵ
t_{Riss}	Zeit, nach der mit einem Riss zu rechnen ist
t_{sch}	Zeitschwellwert, nach der ein Riss bei der Temperatur T_{sch} zu beobachten ist
T_{sch}	Temperaturschwellwert, bei dem ein Riss nach der Alterungszeit t_{sch} zu beobachten ist
f	Alterungsfunktion
I_{blau}	Blaulichtintensität
$T_{gemessen}$	gemessene Temperatur

Tabelle 7.2: Tabelle über die verwendeten Symbole

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die beim Erstellen der Doktorarbeit tatkräftig mitgewirkt haben.

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Cornelius Neumann für die Übernahme der Betreuung, seine Unterstützung und sein immerwährendes Vertrauen während der Arbeit.

Prof. Dr. Wilhelm Stork möchte ich meinen herzlichen Dank für die Übernahme des Korreferats aussprechen.

Außerdem möchte ich meinem firmeninternen Betreuer Herrn Dr. Matthias Loster, für sein stets offenes Ohr in turbulenten Zeiten, für die fachliche Unterstützung und die stetige Motivation während der Dissertation danken.

Weiter Frau Dr. Gertrud Kräuter für die Möglichkeit in ihrer damaligen Gruppe diese Dissertation anfertigen zu können. Besonders bedanken möchte ich mich auch für die Einführung in das Themengebiet der LED-Package-Materialien, ohne die diese Arbeit kaum möglich gewesen wäre.

Ein weiterer Dank gilt der Firma Osram AG als Ganzes, die mir ermöglichte, diese Arbeit anzufertigen und auch die nötigen Ressourcen für die diversen Test- und Simulationsmethoden zur Verfügung stellte.

Insbesondere möchte ich Herrn Markus Pürner für die Mitbetreuung der einzelnen Alterungsexperimente und die ausgesprochen hervorragende Zusammenarbeit im Labor bedanken.

Weiterer Dank gebührt Dr. Benjamin Gruber, Dr. Constantin Hetzer, Dr. Jürgen Moosburger, Kathy Schmidke, Dr. Kirstin Petersen, Dr. Wolf-

gang Kalb und Dr. Harald Laux für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Alterungsprojekts.

Ein weiteres Dankeschön geht an die Korrekturleser/innen Carina Hebauer, Franziska Mauter und Heribert Wanklerl, welche sich die Mühe machten, meine zahllosen Fehler auszumerzen.

Zuletzt danke ich meinen Eltern, meiner Schwester und meinen Freunden, die mich in dieser Zeit stets unterstützt haben.

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Übersicht über die zu den Halbleitermaterialien gehörenden Emissionswellenlängen und die Zuordnung zum Farbbereich. Daten entnommen aus [35].	11
2.2	Aufzählung der einzelnen zur Alterung beitragenden Komponenten.	15
4.1	Liste der untersuchten Silikone sowie ihrer Besonderheiten.	72
4.2	Zusammenfassung der thermo-mechanischen Veränderungen aller untersuchten Silikone.	97
4.3	Zusammenfassung der optischen Veränderungen aller untersuchten Silikone.	102
4.4	Tabelle mit den Materialien, für die Konversionselemente angefertigt wurden.	111
4.5	Übersicht der Alterungsbedingungen, für die bei den einzelnen Silikonen Risse auftreten.	157
4.6	Übersicht der simulierten maximalen Hauptdehnung bei den Alterungsbedingungen, bei denen Risse im Experiment erkennbar sind.	172
4.7	Übersicht der simulierten maximalen Hauptdehnung nach beobachteter Rissbildung bei den SSLT-Bauteilen (150 °C, 120 mA).	177

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Beispielhafte Alterungskurve eines LED-Bauteils, verändert übernommen aus [16].	3
2.1	Beispielhafter Aufbau eines LED-Bauteils, bestehend aus den Halbleiterchips sowie den umgebenden Komponenten.	9
2.2	Beispielhafte Darstellung der Elektrolumineszenz in der optisch aktiven Schicht.	10
2.3	Energieschema eines YAG Ce ³⁺ Leuchtstoffs [38][39] sowie das resultierende Spektrum einer kaltweißen bzw. warmweißen LED und die Aufteilung in die einzelnen Leuchtstoffanteile.	12
2.4	Veranschaulichung der Konversionsschicht und ihrer Grenzflächen im LED-Bauteil.	14
2.5	Schrittweise Betrachtung der Alterungseffekte eines LED-Bauteils.	17
2.6	Gegenüberstellung chemischer Bindungsenergien mit den Photonenenergien im blauen LED-Spektrum. Bindungsenergien entnommen aus [47, 48]. In Anlehnung an [16].	18
2.7	Beispielhafte Darstellung der Vernetzungsreaktion additionsvernetzender Silikone [50] und der Vergleich der Molekülketten von Silikonem gegenüber anderen organischen Polymeren.	19
2.8	Veranschaulichung der Transmissionsverluste in der LED.	21

2.9	Vergleich des chemischen Grundgerüsts von LRI-Silikonen und hochbrechenden HRI-Silikonen.	22
2.10	Veranschaulichung der Querkontraktionszahl.	24
2.11	Darstellung des dreidimensionalen Spannungszustandes, bestehend aus drei Normalenrichtungen und drei Kraftrichtungen.	26
3.1	Moldkomponenten für die Herstellung von Klarsilikonproben.	32
3.2	Schematische Darstellung des Klarsilikon-Probekörpers.	33
3.3	Technische Zeichnung der Zugknochenform.	35
3.4	Darstellung des Modellsystems Konversionselement, bestehend aus Leuchtstoff und Silikon.	36
3.5	Schematische Darstellung für den Rakelprozess zur Herstellung von Konversionselementen.	37
3.6	Gerakeltes rotes Konversionselement.	39
3.7	Darstellung der beiden untersuchten Bauformen Ceramos-Alpina und Osconiq-3030.	40
3.8	Darstellung des verwendeten Lötprofils zur thermischen Vorbelastung als Funktion von Zeit und Temperatur. Lötprofil entnommen aus [61].	41
3.9	Schematische Darstellung der Anordnung der Proben zur Alterung auf dem Ofenblech. Von links nach rechts: Klarsilikonplättchen, Konversionselement und LED.	42
3.10	Schematische Skizze des Highflux-Tester-Aufbaus.	46
3.11	Thermische Kalibrierung eines Highflux-Testers und schematische Alterung eines Konversionselements.	47

3.12 Schematische Darstellung des steady state lifetime tests (SSLT).	48
3.13 Darstellung der für die Untersuchungen verwendeten Präzisionswaage der Firma Mettler Toledo sowie eine schematische Übersicht über die Funktionsweise der Dichtemessung.	51
3.14 Nano Indenter der Firma LNP [®] [64], Darstellung der Indentation und Vergleich der Shore A Härteskala mit dem E-Modul. Für den Vergleich wurde der Zusammenhang aus [65] verwendet.	53
3.15 Beispielhafte Messkurve einer Mikroindentationsmessung.	55
3.16 Messaufbau für die Durchführung von Zugversuchen.	58
3.17 UV-VIS-Spektrometer mit zugehörigem Messaufbau. .	60
3.18 Schematischer Aufbau eines ATR-FTIR-Spektrometers.	62
3.19 Schematischer Aufbau des Integrationskugelmessplatzes.	64
3.20 Messaufbau für die Integrationskugelmessung der Konversionselemente.	66
3.21 Goniometeraufbau für winkelabhängige optische Messungen [73].	67
4.1 Volumenschrumpf und Dichtezunahme für das HRI-1-Silikon.	73
4.2 Volumenverlust ΔV bei 180 °C und 220 °C für für verschiedene Materialien.	74
4.3 Veranschaulichung des Fitprozesses.	78
4.4 Gefitter Volumenschrumpf $\Delta V(t, T)$ für das LRI-1-Silikon sowie die zugehörige Arrheniusgerade.	79

4.5	Gefitteter Masseverlust $\Delta m(t, T)$ für das HRI-1-Silikon sowie die zugehörige Arrheniusgerade.	80
4.6	Gefitteter Volumenschrumpf ΔV für alle Silikone. . . .	81
4.7	Gefitteter Volumenschrumpf $\Delta V(t, T)$ für das MRI-2-Silikon sowie die zugehörige Arrheniusgerade.	82
4.8	Übersicht über den E-Modul der untersuchten Silikone im ungealterten Zustand bei Raumtemperatur.	84
4.9	Ein- und Ausfahrkurve für verschiedene Silikone. . . .	84
4.10	Veränderung des E-Moduls E als Funktion von Alterungstemperatur und Zeit für des HRI-1b-Material.	85
4.11	Zunahme des E-Moduls E als Funktion der Alterungstemperatur, gezeigt für 180 °C und 220 °C.	86
4.12	Gefittetes E-Modul als Funktion des eindimensionalen Schrumpfs ΔS für das HRI-3-Silikon.	88
4.13	Gefittetes E-Modul als Funktion des eindimensionalen Schrumpfs ΔS für das HRI-1- und HRI-2-Silikon.	89
4.14	Gefittetes E-Modul als Funktion des eindimensionalen Schrumpfs ΔS für das LRI-1- und MRI-2-Silikon.	91
4.15	Fitfunktion für das MRI-1-Material, dessen E-Modul nicht als Funktion von ΔS gefittet werden konnte. . . .	93
4.16	Bruchdehnung als Funktion von Alterungszeit und Alterungstemperatur für das MRI-2-Material und das HRI-2-Silikon.	95
4.17	Vergilbung des HRI-1-Silikons.	98
4.18	Absorptionskoeffizient α für das HRI-1- und das HRI-2-Silikon.	99

4.19 UV-Transmissionsspektrum für ausgewählte Silikone und Alterungsbedingungen.	100
4.20 Übersicht über die IR-Signaturen von phenylhaltigen Gruppen in Silikonen, Daten übernommen aus [79]. . .	103
4.21 IR-Spektrum und UV-VIS-Spektrums des HRI-1-Silikons in dem für Phenylgruppen relevanten Bereich.	104
4.22 Schematische Darstellung der möglichen Formation von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus den abgespaltenen Phenylringen.	105
4.23 IR-Spektrum für das HRI-4-Silikon in dem für Phenylgruppen relevanten Bereich.	106
4.24 IR-Spektrum für das HRI-1 und das HRI-2-Silikon in dem für Phenylgruppen relevanten Bereich.	106
4.25 Für den Vernetzungsgrad relevante IR-Signaturen in Silikonen, Daten übernommen aus [79].	107
4.26 Spektrale IR-Analyse für das HRI-2-Silikon zur Bestimmung des Vernetzungsgrades.	108
4.27 Vergleich der Volumenänderung des Klarsilikons mit der Volumenänderung des Silikons im Kompositmaterial.	111
4.28 Gefittetes E-Modul für die MRI-1- und HRI-1b-Konversionsplättchen (CRI-70-Mischung).	112
4.29 Vergleich des E-Moduls von gefüllten und ungefüllten LRI-1-Proben, gealtert bei 220 °C.	113
4.30 Vergleich von Absorptions- und Transmissionsspektrum für das HRI-1-Silikon nach 500 h Alterungszeit. .	115
4.31 Schematischer Vergleich der Mikrostruktur ungealterter und gealterter Konversionsplättchen.	116

4.32 Mikroskopbilder zur Darstellung der sichtbaren Schädigung auf der Oberfläche des Konversionselements.	116
4.33 Aufteilung des mit dem Goniometer gemessenen Spektrums (CRI-90-Mischung) in einen blauen und roten/konvertierten Spektralbereich.	117
4.34 Mit dem Goniometer gemessene Abstrahlcharakteristik der HRI-Konversionselemente für verschiedene Alterungsbedingungen.	119
4.35 Mit dem Goniometer gemessene Abstrahlcharakteristik der LRI-und MRI-Konversionselemente für verschiedene Alterungsbedingungen.	121
4.36 Abnahme der Photonenzahl des Transmissionsspektrums bei roter Bestrahlung als Funktion der Alterung für das HRI-1-Konversionselement.	122
4.37 Temperaturabhängiges Spektrum des roten Leuchtstoffs sowie der zugehörige Messaufbau.	124
4.38 Mit Gleichung 4.14 berechnete Temperaturverteilung und das zugehörige rekonstruierte Spektrum.	127
4.39 Berechnete Erwartungstemperaturen bei Bestrahlung mit blauem Licht im ungealterten und im gealterten Zustand sowie eine Illustration des zugrundeliegenden Effekts.	128
4.40 Schematische Darstellung der zusätzlichen Streuung durch Kugeln im Matrixsilikon sowie der Streuquerschnitt $\sigma_{streu}(\lambda)$ als Funktion der Wellenlänge.	129

4.41 Gemessenes und simuliertes normiertes Transmissionspektrum für das HRI-1-Konversionselement (CRI-70-Mischung).	131
4.42 Gemessenes und simuliertes Relativspektrum für das HRI-1-Konversionselement (CRI-70-Mischung), gealtert bei 200 °C, 1000 h und 220 °C, 500 h.	132
4.43 Gemessene Relativspektren für das HRI-1-Konversionselement (CRI-70-Mischung) bei 200 °C sowie die daraus berechnete Streuerkonzentration als Funktion von Zeit und Temperatur.	133
4.44 Darstellung der BauteilAuswahl anhand der Farbortverteilung (Ceramoss-Alpina aufgebaut mit dem HRI-1-Silikon und CRI-70-Mischung).	135
4.45 Übersicht der Fehlermechanismen in LED-Bauteilen und ihre spektralen Auswirkungen.	136
4.46 Relative Spektren für die Ceramos-Alpina (CRI-70-Leuchtstoffmischung) für verschiedene Silikone und Auslesezeiten bei der SSLT-Bedingung von 150 °C und 100 mA.	139
4.47 Schadensbild der gealterten CRI-70-Ceramoss-Alpina-Bauteile für alle gealterten Silikone und Auslesezeiten für 150 °C und 250 mA.	140
4.48 Relative Spektren der Ceramos-Alpina (CRI-90-Mischung) für verschiedene HRI- sowie MRI/LRI-Silikone, gealtert bei 125 °C und 225 mA.	142
4.49 Schematische Darstellung zur Messung der Härtetopografie von LED-Vergussmaterialien direkt am Bauteil. .	144

4.50	Interpolierte relative Härtezunahme der Vergussoberfläche der Ceramos-Alpina für das HRI-1-Silikon (CRI-70-Leuchtstoffmischung). SSLT-Bedingung: 150 °C, 100 mA und 1000 h Alterungszeit.	145
4.51	Fitfunktion der Härtezunahme als Funktion der Temperatur für das HRI-1-Silikon, gemessen an einer Ceramos-Alpina (CRI-70-Leuchtstoffmischung) nach 1000 h.	146
4.52	Aus der Härtezunahme bestimmte und interpolierte örtliche Äquivalenttemperatur während der Alterung des HRI-1-Vergussmaterials nach 1000 h, des LRI-1-Materials nach 500 h und des HRI-1-Materials nach 500 h, auf der Ceramos-Alpina-Bauteiloberfläche (CRI-70-Leuchtstoffmischung). SSLT-Bedingung: 150 °C, 100 mA.	147
4.53	Gemessenes und simuliertes normiertes Spektrum der Ceramos-Alpina (CRI-70-Mischung) für das HRI-1-Silikon.	149
4.54	Gemessene und simulierte Relativspektren der Ceramos-Alpina (CRI-70-Leuchtstoffmischung) für das HRI-1-Silikon und das HRI-1b-Material nach 1000 h im SSLT-Test (150 °C und 100 mA).	150
4.55	Simulierte Mikrorisskonzentration im Ceramos-Bauteil für die CRI-70-Leuchtstoffmischung als Funktion der Alterungszeit im SSLT-Test (150 °C und 100 mA).	151

4.56	Transmissionsmessungen des LRI-1-CRI-70-Konversions- elements im Vergleich zu den Spektren aus dem Ceramoss-Alpina SSLT-Test. SSLT-Bedingung: 150 °C, 100 mA.	152
4.57	Aus der Härtezunahme bestimmte durchschnittliche örtliche Äquivalenttemperatur des HRI-1-Vergussmaterials nach 1000 h bei 150 °C und 100 mA auf der Bauteilober- fläche der Ceramos-Alpina (CRI-70-Leuchtstoffmischung).153	
4.58	Vergleich der durch Simulation bestimmten Mikro- risskonzentration im Ceramos-Bauteil und im Kon- versionselement für die CRI-70-Leuchtstoffmischung mit dem HRI-1-Silikon und dem HRI-1b-Silikon. SSLT- Bedingung: 150 °C, 100 mA.	153
4.59	Schadensbild der im Ofen gealterten Osconiq-Bauteile für den Fall beginnender Risse und totalen Material- versagen.	156
4.60	Relative Spektren der Osconiq (CRI-70-Mischung) für verschiedene Silikone und Auslesezeiten bei der SSLT- Bedingung von 150 °C und 120 mA sowie das Schadens- bild für ausgewählte Silikone.	158
4.61	Bestimmte und interpolierte anfängliche Steifigkeits- verteilung und Temperaturverteilung nach einem SSLT- Test (150 °C, 120 mA) für eine Osconiq-LED mit dem HRI-1-Silikon.	160
4.62	Schematische Darstellung der Messdaten, die in die FEM-Simulation für das Bauteil eingehen.	162

4.63	Graphische Darstellung der Berechnung einer nicht isothermen Alterung mit den zugehörigen Größen.	164
4.64	Berechnete Verteilung der maximalen Hauptdehnung im gealterten Bauteil, Richtungsverteilung der Dehnung und Schadensbilder gealterter Bauteile, von denen entweder Schnitt- oder Mikroskopaufnahmen gemacht wurden.	167
4.65	Vernetztes LED-Bauteil mit ausgeblendetem Verguss. .	169
4.66	Bauteilalterung als Funktion der Alterungszeit sowie der Zeitverlauf der maximalen Hauptdehnung.	171
4.67	E-Modul des HRI-1-Silikons mit dem zugehörigen Schwellwert $\Delta S (t_{Sch}, T_{Sch})$, ab dem mit Rissen zu rechnen ist.	173
4.68	Gegenüberstellung von simulierter und indirekt gemessener Temperaturverteilung im Bauteil bei einem SSLT-Test von 150 °C und 120 mA.	175
4.69	E-Modulverteilung nach Alterung bei der simulierten Temperaturverteilung sowie die maximale Hauptdehnung nach der Alterung bei einer äquivalenten Temperatur von $T = 205$ °C.	176