

提高基于粉浆法的功率型白光 LEDs 发光效率的研究*

李君飞[†] 饶海波 侯斌 胡玥 申发华

(电子科技大学光电信息学院, 成都 610054)

摘要: 基于水溶性感光胶的白光 LEDs 平面涂层技术, 在蓝光 LED 芯片表面上得到了可控的荧光粉层. 采用降低粉浆中 ADC 的浓度和提高荧光粉的含量两种措施, 减少 Cr^{3+} 在 433.6 和 620nm 两处吸收对器件出光效率的影响; 新配制的粉浆在暗室中静置 3~5h, 既可以提高器件的出光效率同时又避免了暗反应带来的影响; 在蓝光 LED 表面上得到粉层后, 再涂覆硅胶层, 由于硅胶的折射率与粉层的更接近, 不但使出光色调偏向蓝光区域而且有更多光子出射, 光通量由未加硅胶层时的 44.8~59 lm 提高到了 79.4~84.9 lm.

关键词: 白光 LEDs; 粉浆; 出光效率; 封装

EEACC: 4260D

中图分类号: TN303

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)05-0984-04

1 引言

从世界上第一只红色发光二极管(light emitting diode, LED)问世以来, LED 技术经历了飞速的发展过程, 各种颜色的 LED 相继诞生. 1993 年^[1]日本首先在蓝色 GaN-LED 上获得技术突破, 并于 1996 年实现白光 LED. 白光 LED 具有无污染、低功耗、高可靠、长寿命等优点^[2], 是一种环保、节能的绿色照明光源. 因此, 它的问世引起了世界各国政府和众多公司的高度重视^[3], 使 LED 的应用范围从传统的指示领域正向半导体照明领域方向发展.

在所有白光 LEDs 组合中, 制作简易、成本最低而效率最高^[4]的组合方式是, 蓝光 LED 与黄色荧光粉(YAG: Ce^{3+})制得白光 LED, 即在蓝光 LED 芯片的表面涂覆一层黄色荧光粉. 目前, 涂覆荧光粉的方法一般采用传统的点胶工艺^[5], 即将黄色荧光粉与硅胶混合, 搅拌均匀后, 在显微镜下, 用点胶机在芯片的表面上适量点滴得到荧光粉层. 利用点胶工艺生产白光 LEDs 有几个不足之处: 一是粉层形状不规则, 外形呈拱圆形, 直接导致了单颗白光 LED 出光在空间的分布不均匀; 二是器件间的一致性得不到保证, 同一批产品可能会有很大的差异; 三是由于人工操作, 生产效率不高, 不能适应现代工业的批量化生产. 由于以上原因, 制约了白光 LEDs 整体性能的提高. 于是, 我们开发了一种新颖的荧光粉平面涂层技术^[6], 结合 CRT, PDP 等显示器制备技术中的荧光屏成屏工艺和半导体器件制造中的平面集成工艺, 采用粉浆法, 基于水溶性感光胶的荧光粉平面涂层技术, 在蓝光 LEDs 的芯片表面上得以实现.

利用该平面涂层技术, 可以在蓝光 LED 芯片的表面得到一层形状和厚度可控且均匀的荧光粉粉层. 形状

规则和厚度均匀的荧光粉层保证了白光 LEDs 出光的均匀性, 粉层厚度的可控性可以改变白光 LEDs 的色坐标和色温, 以满足不同应用的需要, 并且该项技术还能够实现批量化生产, 适应现代工业化生产的需求.

2 平面涂层技术

基于水溶性感光胶的荧光粉平面涂层技术, 是在蓝光 LEDs 的芯片表面得到厚度和形状具有可控性的荧光粉粉层. 该技术过程为^[6~8]:

(1) 将一定质量的聚乙烯醇(PVA)和去离子水混合, 在沸水水浴中搅拌溶解, 静置至气泡完全消失后使用. 为了减少溶解过程中产生的气泡, 可以向溶液中加入少量的无水乙醇, 或为了加快 PVA 的溶解速度, 可以加入少量的冰乙酸;

(2) 配制一定浓度的重铬酸铵(ADC)水溶液;

(3) 将 PVA 和 ADC 的水溶液和黄色荧光粉按一定的比例配制成含有荧光粉的感光胶悬浮液(即粉浆);

(4) 将配制好的粉浆涂覆在蓝光 LED 芯片上, 在暗室中干燥一定时间后, 接通电源, 利用蓝光 LED 芯片自身发光, PVA 和 ADC 发生光化学反应, 使 PVA 和 ADC 交联, 生成不溶水的聚合物;

(5) 在显影液中显影, 具有水溶性的有机胶体和感光剂溶解于显影液中, 留下我们所需的荧光粉层图案. 其示意图如图 1 所示.

利用该平面涂层技术得到的白光 LEDs 器件, 其出光效率与粉浆中各成分的比例、粉浆静置时间、硅胶层等因素有直接关系.

3 粉浆中重铬酸铵对出光的影响

在粉浆中, 重铬酸铵(ADC)充当光敏剂, 在 LED

* 国家高技术研究发展计划资助项目(批准号: 2006AA03A116)

[†] 通信作者. Email: liqjf@163.com

2007-10-11 收到, 2007-12-03 定稿

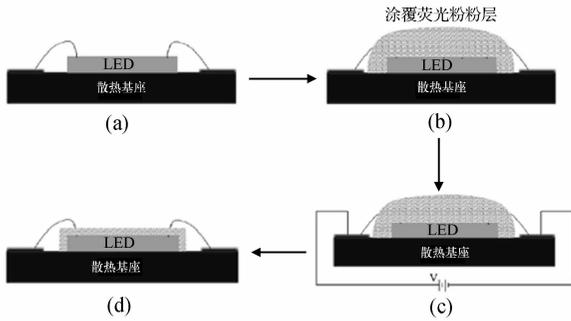


图 1 粉浆法示意图

Fig.1 Schematic diagram of the slurry method for phosphor coating

发出的蓝光作用下,其中的 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} , 然后与被氧化的聚乙烯醇(PVA)发生交链反应,生成不溶于水的立体网状物质^[9].

三价铬离子的吸收光谱主要为两个宽吸收带,一个是在 433.60nm(对应 Cr^{3+} 晶体中的 $3^4\text{A}_2 \rightarrow 4^4\text{T}_1$ 跃迁),另一个在 620nm(对应 Cr^{3+} 晶体中的 $4^4\text{T}_2 \rightarrow 4^4\text{A}_2$ 跃迁)^[10]. 为了说明曝光后,感光胶中的 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ,我们用透射、反射光谱测试系统测试感光胶曝光显影后荧光粉层的吸收光谱,如图 2 所示.

正是由于 Cr^{3+} 这两个吸收峰的存在,尤其是 433.6nm(刚好在蓝光 LED 发射峰附近)吸收峰,使得白光 LEDs 的出光效率大大降低.为了提高白光 LEDs 的出光效率,在实验中,我们采用以下两种方法以减少粉层中 ADC(即 Cr^{3+})的含量.

3.1 相同粉量时减少 ADC 的浓度

在粉浆中,当黄色荧光粉的含量一定时,得到相同色调的白光所要求的荧光粉粉层厚度也是一定的,在保证可以得到粉层图案的前提下,降低粉浆中 ADC 的浓度,即可以减少曝光后粉层中 Cr^{3+} 的含量.从而可以提高白光 LEDs 的出光效率.表 1 是同一批蓝光芯片和相同荧光粉含量,在不同 ADC 浓度时得到的白光 LEDs 的实验数据.

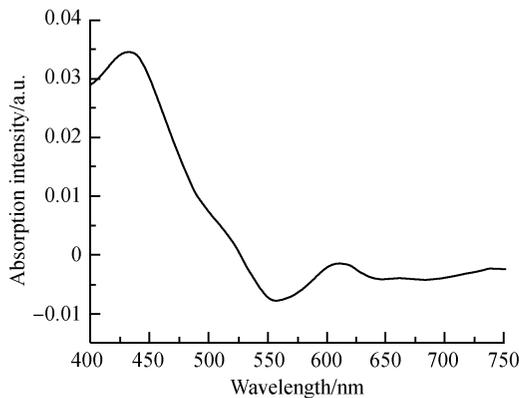


图 2 Cr^{3+} 的吸收光谱

Fig.2 Absorption spectrum of Cr^{3+} in emulsion after exposal

表 1 不同浓度 ADC 对白光 LEDs 发光强度的影响(测试条件:室温约 28℃,恒流源 350mA,粉与感光胶的比例:250mg/mL)

Table 1 Influence on luminous intensity of LEDs with different concentrations of ADC

样品编号	ADC 浓度 /wt. %	发光强度 /mcd	相对色温	色坐标 x	色坐标 y
1	0.02	4663	8165	0.2911	0.3173
2	0.02	4567	8569	0.2873	0.3139
3	0.10	3850	7114	0.3024	0.3365
4	0.50	2213	7058	0.3036	0.3349
5	0.50	2000	-	0.2539	0.2433

从表 1 中看到,白光 LEDs 的发光强度随着粉浆中 ADC 浓度的降低而增加.可以推断,如果在保证能够使粉浆曝光时发生交联反应,显影得到所需粉层图案的前提下,再降低粉浆中 ADC 的浓度,则可以进一步提高白光 LEDs 的发光强度.在表 1 中,不同样品白光 LEDs 的相对色温和色品坐标不同,是由于各 LEDs 的曝光时间(即粉层厚度)不一样,即我们可以通过改变 LEDs 的曝光时间来控制白光 LEDs 的相对色温和色品坐标.

3.2 相同 ADC 含量时增加荧光粉的含量

如果 ADC 的含量相同,则得到相同色调的白光所需的粉层厚度随粉浆中荧光粉的含量增加而降低,粉层厚度降低,使得其中 Cr^{3+} 的量变少,则会有更多的蓝色区域的光和红黄区域的光出射,从而提高白光 LEDs 的出光效率.

两种不同粉浆的对应 LEDs 的曝光时间和发光强度对比,如图 3 所示.总体上讲,ADC 和 PVA 在粉浆中浓度相同时,涂有 250mg 黄色荧光粉粉浆的白光 LEDs 的发光强度明显高于黑色图标代表的涂有 100mg 黄色荧光粉粉浆的白光 LEDs.这是由于粉浆中的荧光粉含量高,在曝光时,得到相同色调白光的曝光时间少,粉层厚度薄,粉层中包含的被还原的 Cr^{3+} 含量少,则被 Cr^{3+} 吸收的蓝光和红黄光少,从而有较高的

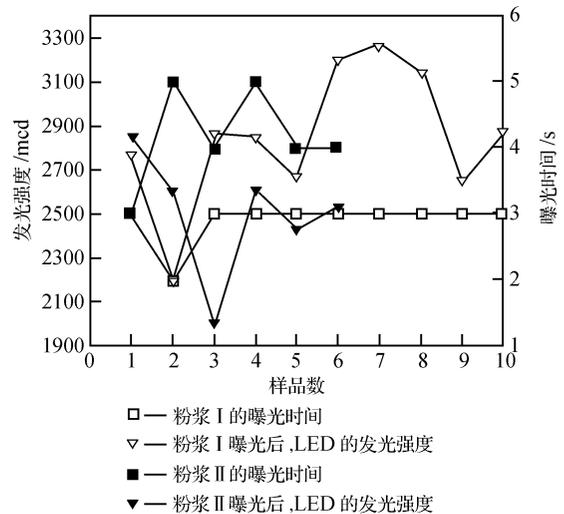


图 3 两种不同粉浆对应芯片的曝光时间和发光强度的对比

Fig.3 Contrast of the time of exposure and luminous intensity of LEDs with two different slurries

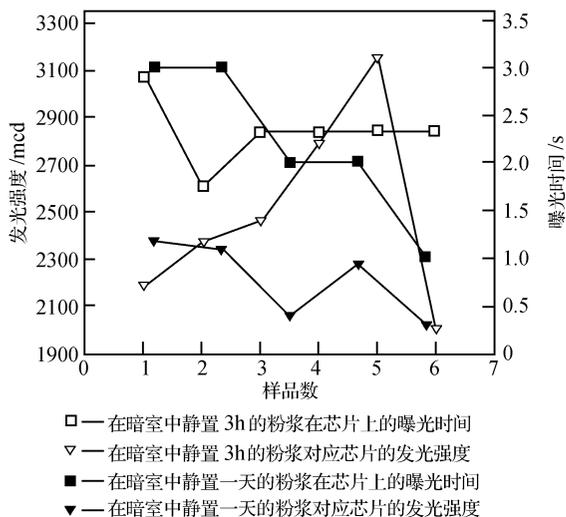


图 4 同一粉浆不同静置时间得到的 LEDs 的发光强度

Fig. 4 Luminous intensity of LEDs coated slurry with different stand-times

发光强度. 可以推断, 如果进一步提高粉浆中荧光粉的含量, 得到相同色调的出光时, 白光 LEDs 的发光强度会进一步提高. 图中, 在相同曝光时间下得到的发光强度不一样, 这是由于蓝光 LEDs 芯片间的个体差异和显影时间不一样造成的.

4 粉浆静置时间的影响

使用刚配制的新鲜粉浆, 对芯片表面的附着力不好, 这是由于新鲜的粉浆在配制时, 有气泡产生, 气泡会使荧光粉层涂覆厚度不均匀, 当气泡破裂时, 在涂层表面上产生厚度不均匀的喇叭状^[11], 从而影响到粉层对芯片的附着力. 在暗室中, 将新配制的粉浆静置, 可以减少粉浆中的气泡, 提高粉层的性能. 然而, 在实验中, 我们发现, 如果将粉浆在暗室中静置的时间过长, 如静置一天, 得到的白光 LEDs 的发光强度会比静置 2~5h 的低. 这可能是因为静置过程中, 含有光敏剂的感光胶会发生暗反应, 产生了较多的 Cr^{3+} . 实验测得同一批芯片, 所用粉浆是在暗室中静置不同时间的同一粉浆得到的 LEDs 的发光强度, 如图 4 所示, 该粉浆中 PVA 和 ADC 的浓度分别为 5.9% 和 0.1%, 荧光粉的含量为 250mg/mL.

5 加硅胶层后对器件出光的影响

通过涂胶、曝光、显影等工艺后, 在蓝光 LEDs 芯片表面上得到了一层厚度适当且均匀的荧光粉粉层, 然后涂覆混合硅胶(硅胶 A 和硅胶 B 按等体积比混合), 在 120°C 的烘箱中烘烤约 2.5h 完成对硅胶的固化.

如图 5 所示, 同一种形状的图标表示同一枚芯片, 实心图标和空心图标分别表示的是涂有荧光粉层的 LED 芯片在加硅胶层前后的色坐标点. 从图中可以看出, 所有芯片, 在加了硅胶层后, 其色品坐标 (x, y) 值都在减小, 即向蓝光区域移动.

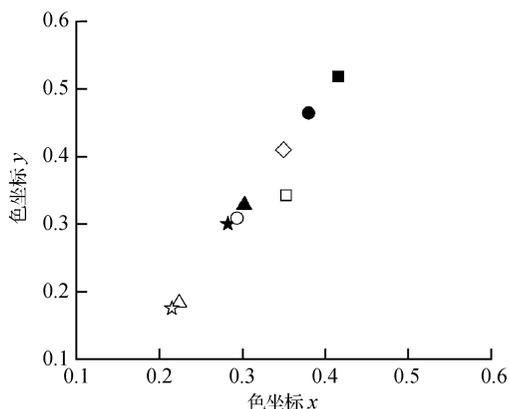


图 5 加硅胶前后 LEDs 色坐标的变化 实心图标表示未加硅胶层时 LED 的色坐标; 空心图标表示加硅胶层后 LED 的色坐标.

Fig. 5 Changes of the chromaticity of LEDs

由于曝光时间不同, 得到的白光色坐标不一样, 我们发现, 色坐标越是靠近蓝光区域(出光白偏蓝), 其对应的光通量越低; 色坐标越是靠近黄光区域(出光白偏黄), 其对应的光通量越高, 如图 6 所示. 所有的芯片, 在加了硅胶层后, 除色坐标值减少外, 光通量会不同程度地增加. 对于图中 <4>, <5> 两只芯片, 未加硅胶层时(即显影后直接测试), 色坐标在白光区域, 但光通量仅为 52~53 lm, 加了硅胶层后对应图中的 (4), (5) 都在明显的蓝光区域里, 光通量也增加了; 而图中 <1>, <2>, <3> 三枚芯片, 未加硅胶层时, 其色坐标都在黄光区域, 光通量约 45~59 lm, 但加了硅胶层后, 对应图中 (1), (2) 和 (3), 色坐标均在黑色线圈内(白光区域), 光通量大大增加, 约 79.4~84.9 lm. 造成这种结果的原因可能与硅胶的折射率有关, 即未加硅胶层时, 与粉层接触的界面层为空气, 两者的折射率相差很大, 全反射角很小, 只有少部分蓝光出射, 大部分蓝光返回粉层中, 再次被转换为黄光或被吸收, 所以出射黄光较多, 此时出光总体上偏向黄光区域, 光通量也不高. 加了硅胶层后, 与粉层接触的界面层为硅胶层, 两者折射率相差不大, 全反射角

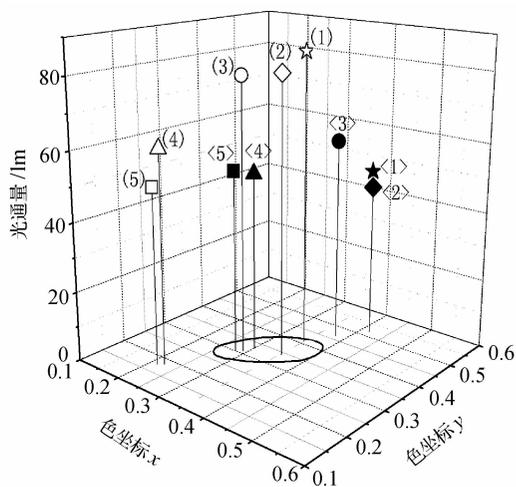


图 6 加硅胶层前后 LEDs 光通量的变化 <1>~<5> 是未加硅胶层时 LED 的色坐标和光通量; (1)~(5) 是加硅胶层后 LED 的色坐标和光通量.

Fig. 6 Change of the luminous flux of LEDs

表2 加硅胶层前后 LEDs 色坐标和光通量变化
Table 2 Change of the chromaticity and luminous flux of LEDs

样品号 参数值 参数	<1>	(1)	<2>	(2)	<3>	(3)	<4>	(4)	<5>	(5)
色坐标 x	0.416	0.3496	0.417	0.353	0.38	0.2931	0.302	0.2233	0.282	0.2146
色坐标 y	0.518	0.4094	0.518	0.342	0.464	0.3084	0.328	0.1832	0.3	0.175
光通量/lm	49.5	84.9	44.8	80.5	59	79.4	52	61.4	53	50.9

变大,有相对较多的蓝光出射,被转换的或被粉层吸收的光减少,所以,此时出光总体偏向蓝光区域,光通量也增加。

图6中的不同曝光时间得到的白光 LEDs 器件,在加硅胶层前后,其色坐标和光通量变化具体数据由表2给出。

6 结论

通过基于水溶性感光胶的荧光粉平面涂层工艺,在蓝光 LEDs 芯片的表面上得到了一层厚度、形状可控的荧光粉粉层,得到的白光 LEDs 的出光效率与粉浆中各成分的比例、粉浆静置时间、硅胶层有直接关系。我们通过降低粉浆中 ADC 的浓度或提高粉浆中荧光粉的含量两种方法提高白光 LEDs 的发光强度。粉浆的静置时间由于暗反应的存在也会影响器件的发光强度。在曝光时,可以适当延长曝光时间,增加出光中黄光的成分,不但可以使加了硅胶层后的器件出光在白光区域,更重要的是,使单颗芯片的光通量大大提高。

参考文献

- [1] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Candela-class high-brightness In-GaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(13): 1687
- [2] Murakami K, Taguchi T, Yoshino M. Display technologies III.

- Proceedings of SPIE, 2000, 4079: 112
- [3] Liu H R, Xue S B, Huang D S, et al. The actuality and issues of white LED. *Lamps & Lighting*, 2003, 27(3): 4 (in Chinese) [刘行仁, 薛胜薛, 黄德森, 等. 白光 LED 现状和问题. *光源与照明*, 2003, 27(3): 4]
- [4] Shen P H. The evolvement of lighting engineering of white LED and it's actuality. *Light & Lighting*, 2006, 30(2): 46 (in Chinese) [沈培宏. 白光 LED 照明技术进展及产业和市场现状. *灯与照明*, 2006, 30(2): 46]
- [5] Yam F K, Hassan Z. Innovative advances in LED technology. *Microelectronics Journal*, 2005, 36: 129
- [6] Yu X M, Rao H B, Hu Y, et al. A phosphor coating process for white LEDs application. *ISTC, Packaging and Assembly*, Shanghai, 2007: 864
- [7] Yum J H, Seo S Y, Seonghoon L, et al. Comparison of $Y_3Al_5O_{12}: Ce_{0.05}$ phosphor coating methods for white light emitting diode on gallium nitride. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4445: 60
- [8] Sasaki K Y, Talbot J B. Deposition of powder phosphors for information displays. *Adv Mater*, 1999, 11(2): 91
- [9] Wang Y L, Zhang S L. The principle and technics of planography. Beijing: Publishing House of Mapping, 1993 (in Chinese) [王永宁, 张思良. 平版晒版原理与工艺. 北京: 测绘出版社, 1993]
- [10] Xu J, Zhang Q, Deng P Z, et al. Optical absorption spectra of Cr^{3+} and Cr^{4+} in $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ garnet crystals. *Acta Optica Sinica*, 1995, 15(7): 871 (in Chinese) [徐军, 张强, 邓佩珍, 等. $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$ 晶体中 Cr^{3+} 和 Cr^{4+} 吸收光谱特性. *光学学报*, 1995, 15(7): 871]
- [11] Wu H A. The fabrication and applications of colorized kinescope. Beijing: National Defence Industry Press, 1992 (in Chinese) [吴华安. 彩色显像管的制造与应用. 北京: 国防工业出版社, 1992]

Improving the Luminescence Efficiency of Power White LEDs with Slurry*

Li Junfei[†], Rao Haibo, Hou Bin, Hu Yue, and Shen Fahua

(School of Opto-Electronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The slurry method based on water soluble PVA is discussed. A controlled phosphor layer is obtained by the slurry method on the surface of blue LED chips. Due to the absorption of Cr^{3+} , the luminous intensity of white LEDs can be improved by decreasing the concentration of ADC or increasing the concentration of phosphor in the slurry. The stand-time of slurry for 3~5h was optimized in a darkroom. The hue of output light moved to the blue-light zone and the luminous flux increased from 44.8~59 lm to 79.4~84.9 lm after the silica gel was coated on the LED coated phosphor particles.

Key words: white LEDs; slurry; luminous performance; packaging
EEACC: 4260D

Article ID: 0253-4177(2008)05-0984-04

* Project supported by the National High Technology Research and Development of China (No. 2006AA03A116)

[†] Corresponding author. Email: liqjf@163.com

Received 11 October 2007, revised manuscript received 3 December 2007