

# 紫外固化荧光粉层对 LED 光学性能的影响

吴逸萍 金尚忠 张淑琴 石昌寿

(中国计量学院现代计量测试技术及仪器浙江省重点实验室, 浙江 杭州 310018)

**摘要** 采用紫外(UV)辐射固化荧光粉胶层。研究 UV 胶中各个成分对固化膜透射率的影响,找出透射率最高的匹配比例。用最佳比例的 UV 胶和荧光粉混合,与传统荧光胶对比,观察荧光粉沉降现象。分别用 UV 胶和 AB 胶封装 LED,测量 LED 的光学性能,通过对比研究紫外固化对 LED 光学性能的影响。研究发现荧光粉在 UV 胶中沉降现象比 AB 胶中不明显;与 AB 胶封装的 LED 对比,UV 荧光粉胶对 LED 的光谱分布、显色指数、相对色温和光通量等光学性能没有明显的影响和改变。

**关键词** 光学器件;紫外固化;封装;荧光粉;透射率;显色指数

**中图分类号** TN312.8 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.022301

## Influence of Ultraviolet Curing of Phosphor Layer on the Optical Properties of LED

Wu Yiping Jin Shangzhong Zhang Shuqin Shi Changshou

(Zhejiang Province Key Laboratory of Modern Measurement and Testing Technology and Instruments, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

**Abstract** Phosphor layer is solidified by ultraviolet (UV) radiation. Experiments are done on various components of UV glue to study the influence of curing on the film transmittance. The best matching ratio to get the highest transmittance is obtained. Mixing phosphor with the best proportion of UV glue, the phenomenon of phosphor sedimentation is observed and it is compared with that of the traditional glue. The optical performance of LED respectively packaged by UV glue and AB glue are measured. Through the measurement results, the influence of UV curing on LED optical performance is analyzed. It is found that the phosphor sedimentation phenomenon is more obvious in the AB glue than that in the UV glue. While compared with AB curing LED, the UV curing LED has no significant discrepancy on the optical properties such as the distribution of the LED spectrum, color rendering index, correlated color temperature and luminous flux.

**Key words** optical devices; ultraviolet curing; packaging; phosphor; transmittance; color rendering index

**OCIS codes** 230.3670; 230.0230

## 1 引言

发光二极管(LED)有能耗低、寿命长和环保等优点,被认为是新一代光源。随着半导体技术的发展,LED 成本也大幅降低,使 LED 光源的应用领域从最早的指示灯扩展到现在的室外照明,特别是景观灯和路灯。要让 LED 进入室内照明领域,LED 的各种性能还有待提高,如降低色温、提高显色性、提高散热和降低成本等<sup>[1~4]</sup>。这也对 LED 封装技术也提出了更高的要求<sup>[5]</sup>。在目前白光 LED 的封装中,荧光粉胶体一般采用 AB 胶,其中 A 胶是环氧树脂,B 胶是固化剂。固化过程是在 150 °C 左右的温度下热固化 1~2 h。这种固化过程时间长耗能大,长时间的固化过程会使荧光粉发生沉降,影响最终的出光效率<sup>[6~9]</sup>。

**收稿日期**: 2012-09-03; **收到修改稿日期**: 2012-10-22; **网络出版日期**: 2013-01-07

**基金项目**: 浙江省科技创新团队项目(2010R50020)资助课题。

**作者简介**: 吴逸萍(1988—),女,硕士研究生,主要从事 LED 封装与光谱仪器等方面的研究。

E-mail: qingyeyimei@126.com

**导师简介**: 金尚忠(1963—),男,教授,硕士生导师,主要从事光纤传感、LED 照明和光谱分析仪器等方面的研究。

E-mail: jinsz@cjlu.edu.cn(通信联系人)

紫外光固化是一种正在迅速发展的环保技术,它以低能耗、快速和无污染等优点而越来越被人们接受。紫外固化最为显著的特点是固化速率快,最快能在 0.05~0.10 s 的时间内固化。只要在千瓦功率的灯辐照下几十秒就能固化完全。这一优点正好弥补了 AB 胶固化时间长的缺点,可有效减少固化的能耗,所以本文提出了一种紫外固化荧光粉层的方法。对紫外固化薄膜和热固化薄膜性能进行对比研究,探讨紫外固化封装对 LED 光学性能的影响。

## 2 理论基础

紫外固化胶主要应用于涂料工业、胶粘剂工业、微电子工业、快速成型制模以及光纤通信等领域。紫外固化是在紫外光的照射下进行的化学反应,与热反应只有一个反应过程不同,它包括两个反应过程:第一个是激发过程,在这个过程中,分子吸收光能从基态分子变成激发态分子;然后进入第二个过程即化学反应过程,激发态分子发生化学反应生成新产物。被分子吸收的光才能引起光化学反应,所以必须要使光源的波长与物质的光反应波长相匹配<sup>[10~12]</sup>。

紫外固化胶一般由低聚物、稀释剂(通常也称为单体)和光敏剂组成。低聚物是 UV 胶的主体成分,它的性能基本上决定了固化后材料的主要性能。稀释剂主要用于稀释低聚物,调节胶体的粘度,也可以参加光固化过程,影响光固化速度。光敏剂是光固化胶中的光反应物质,它吸收辐射能产生具有引发聚合能力的活性中间体物质,使单体和稀释剂发生固化反应。紫外固化胶按光敏剂的不同可分为自由基型和阳离子型两类,其中,自由基引发体系的紫外光固化材料具有成本低廉、固化速率快的优点,但也存在着对基材的附着力较差、固化收缩以及氧气阻聚效应较强的问题,而阳离子光固化技术则可以弥补这些缺陷,所以本实验采用阳离子光固化体系。阳离子光敏剂在吸收光能后进入激发态,分子发生光反应,产生超强酸即超强质子酸,从而引发阳离子低聚物和稀释剂进行阳离子聚合。阳离子低聚物主要有环氧化合物和乙烯甲醚。由于用于白光 LED 的封装,低聚物的透光性要好,所以选择透明的低聚物。基于目前的研究,LED 的出光率和封装胶的折射率有很大的联系<sup>[2]</sup>,一般封装采用环氧树脂,考虑减少在折射率上与传统封装的差别,本实验采用双酚 A 环氧树脂作为低聚物<sup>[13]</sup>。

## 3 实验

### 3.1 实验材料

实验采用的 AB 胶为典型的 LED 封装用环氧树脂荧光胶(Allied Chemical Co.);紫外固化的胶是双酚 A 型环氧树脂 E-51(上海树脂厂有限公司)。其他材料包括环氧稀释剂 5748(上海树脂厂有限公司),阳离子光敏剂——混合型三芳基硫鎓六氟磷酸盐(上海宝润化工有限公司),丙酮(杭州嘉辰化工有限公司)和黄色荧光粉 YAG-06[英特美光电(深圳)有限公司]。

### 3.2 实验过程

按表 1 设计好的配比分别称取环氧树脂 E-51,环氧稀释剂 5748 和光敏剂于陶瓷杯中,搅拌并加热至透明液态。取少量各配比的透明胶体用于测量胶体折射率。然后将透明液体涂覆在洁净无划痕的玻璃片上,涂覆的厚度为 1 mm,放在智能控制光固化机系统 INTELLI-RAY600 中固化 2 min,得到固化膜。通过测试透射率得出最佳配比。

表 1 紫外胶的配比(质量比)

Table 1 Composition of UV glue (mass ratio)

No.	Bisphenol A epoxy resin (E51)	Epoxy thinners (5478)	Cationic photosensitizer
1	4	1	0.05
2	4	0.5	0.05
3	4	0.5	0.025
4	4	0.5	0.015
5	4	0.5	0.005
6	4	0	0.025

分别用 AB 胶和最佳配比 UV 胶来调制荧光粉胶,其中胶体和荧光粉的质量分数为 10:1。把调配好的荧光粉胶点涂在 LED 半成品上,每种荧光粉胶分别点涂 5 个 LED。点涂好后,紫外胶 LED 放在智能控制光固化机系统 INTELLI-RAY600 中固化 2 min;AB 胶 LED 放在 160°的烤箱中加热 1 h。

### 3.3 测试仪器

双光路紫外可见分光光度计为谱析通用 Tu-1901,用于测量样品的透射率;智能控制光固化机系统为 INTELLI-RAY600,用于紫外固化;LED 光参数测试系统为中为 ZWL-600 光色电综合测试系列,用于测量 LED 相关的光学参数;阿贝折射仪用于测量胶体的折射率。

## 4 实验结果和分析

### 4.1 折射率

用阿贝折射仪对各胶体进行测量,对每种胶体测量 3 次,求平均值即为该胶体的折射率。测量结果如表 2 所示。

表 2 胶体折射率  
Table 2 Refractive indices of glues

No.	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n$
1	1.544	1.543	1.541	1.5427
2	1.555	1.556	1.553	1.5547
3	1.554	1.554	1.553	1.5537
4	1.553	1.552	1.554	1.5530
5	1.554	1.551	1.553	1.5527
6	1.571	1.573	1.571	1.5717

从表 2 可知,2~5 号胶体折射率基本不变,1 号胶体折射率略大于 2 号胶体,6 号胶体的折射率最大。1、2、6 号胶体主要是环氧树脂与稀释剂的比例不同,而 2~5 号胶体环氧树脂与稀释剂的比例相同。所以胶体的折射率主要由环氧树脂和稀释剂决定,光敏剂对折射率基本没有影响。环氧树脂的折射率在 1.57 左右,稀释剂的折射率小于 1.3,所以随着稀释剂的增加,胶体的折射率下降。这与实验测量结果相符。本实验采用的 AB 硅胶折射率为 1.51,UV 胶的折射率略高于 AB 胶的折射率。

### 4.2 透射率

观察紫外固化机固化得到的 6 个样品膜外形,发现 5 号样品没有完全固化,当玻璃片倾斜时有粘稠胶体流动。紫外固化的过程是阳离子光敏剂在紫外线的照射下发生光解反应,产生超强质子酸,从而引发环氧树脂和稀释剂进行阳离子聚合。而 5 号样品没有固化完全,说明光敏剂含量不够,释放的超强质子酸不能使环氧树脂和稀释剂完全固化。

对完全固化的样品薄膜用紫外可见分光光度计测量透射率,测得数据如图 1 所示。从图中可知 2 号样品的透射率最高。通过比较 2~4 号样品的透射率可发现在光敏剂小于 0.1% 以下时,随着阳离子光敏剂的减小,光透射率下降。分析比较 1、2、3、6 号样品的透射率可知,稀释剂比例从 1 下降到 0.5 时透射率增加,而从 0.5 下降到 0 时透射率反而减少。说明稀释剂的含量与透射率的关系不是单调递增或递减的关系,而存在一个最合理的含量值。当稀释剂的含量为 0 时,胶体的粘稠度过高,也无法完成 LED 的封装工艺。因此稀释剂是 UV 胶中不可缺少的一部分。

### 4.3 荧光粉沉降

分别用 AB 胶、2 号配比的 UV 胶与荧光粉混合,胶粉质量比为 10:1,搅拌 30 min。将充分混合的荧光

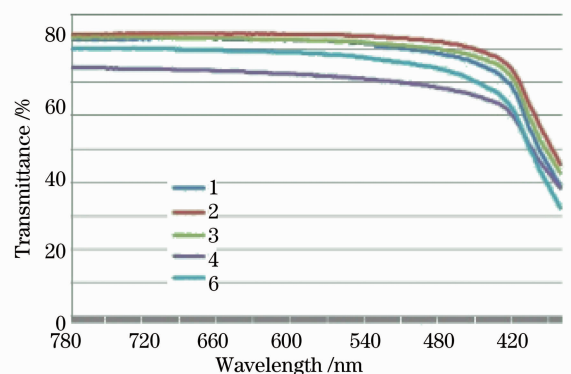


图 1 5 个样品的透射率

Fig. 1 Transmittance of five samples

粉胶装在玻璃杯里,静置观察荧光粉在胶体中的沉降现象。图 2 是 3 h 后两胶体的对比图,从图中可以看出,AB 胶的玻璃杯上部 1~2 mm 厚的胶体变得透明,这部分的荧光粉浓度在下降,而玻璃杯底沉淀了一层荧光粉,说明 AB 胶中荧光粉发生了沉降;UV 胶体的透明度没有发现明显的变化,玻璃底部也没有荧光粉沉淀,说明 UV 胶中荧光粉没有发生明显的沉降。图 3 是 5 h 后的对比图,AB 胶的玻璃上层胶体变得更加透明,底部的荧光粉沉淀更厚,说明 AB 胶中荧光粉继续沉降;UV 胶的玻璃杯上部也变得透明,荧光粉在 UV 胶中也存在沉降现象。由两图对比可发现荧光粉在 AB 胶和 UV 胶中都会发生沉降,但在 AB 胶中沉降更明显。由于颗粒在溶液的沉降主要与颗粒的大小和溶液的粘度有关,此实验采用相同的荧光粉颗粒大小一致,因此 UV 胶的粘度比所采用的 AB 胶要高<sup>[14]</sup>。

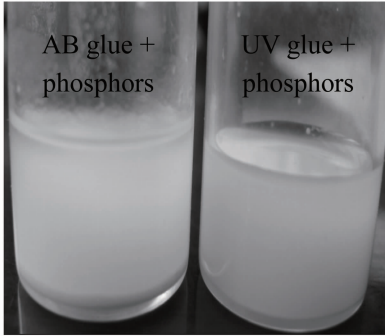


图 2 静置 3 h 后的混合胶体

Fig. 2 Mixture after 3 h standing

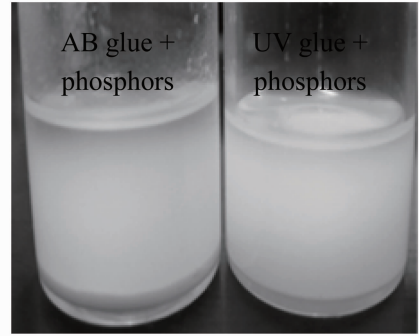


图 3 静置 5 h 后的混合胶体

Fig. 3 Mixture after 5 h standing

#### 4.4 LED 的光学性能

目前衡量 LED 好坏的光学性能指标主要有光通量、色温、显色指数(Ra)和光谱分布等。为了了解 UV 胶对 LED 光学性能的影响,进行对比实验,分别测量封装好的 LED 的各个光学性能。用中为 600LED 光电色测试系统在 25 °C 环境下对样品进行光学特性测试,测试电流 350 mA<sup>[15]</sup>。设定 1~5 号样品为 AB 荧光胶 LED,6~10 号样品为 UV 荧光胶 LED。图 4 中两条曲线分别表示两种情况下 5 个样品光谱相对能量的平均值,两条曲线基本重合说明用两种荧光胶封装的 LED 在主波峰和光谱能量分布上基本一致。显色指数表示与自然光照下物体色的差别,与自然光的光谱越相近显色指数越高,显色性越好<sup>[16]</sup>,因此显色指数主要与光源的光谱相关。由于两种荧光胶封装的 LED 光谱基本一致,所以两种情况下的显色指数也应该一致。10 颗样品测得的显色指数如图 5 所示,1~5 号样品分布在 73~75 之间,计算 5 颗的均值为 74;6~10 号样品分布在 69~76 之间,5 颗的均值为 73。由图 5 可知两种情况下的显色指数基本一致,与上面由光谱推断出的情况相符。

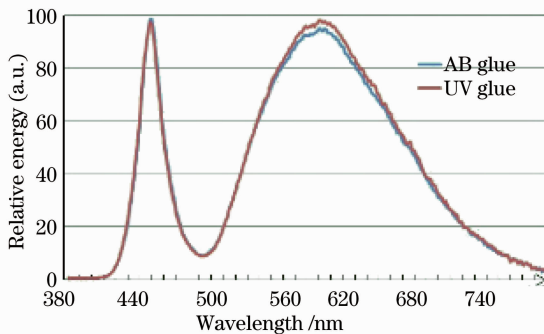


图 4 光谱相对能量分布曲线

Fig. 4 Spectral relative energy distribution

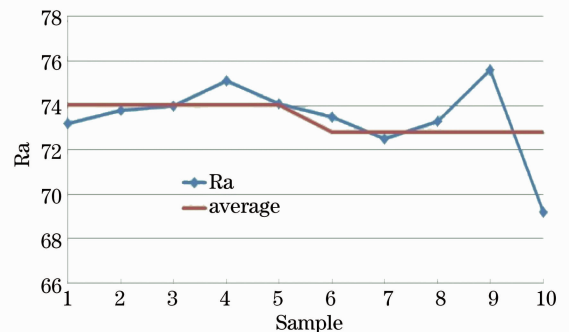


图 5 显色指数分布

Fig. 5 Color rendering index

图 6 是样品的色温分布,由图可知,AB 荧光粉胶封装的 LED 色温  $T_c$  在 3250 K 左右,UV 荧光胶封装的 LED 色温在 3150 K 左右,两种胶封装的 LED 色温也基本一致。10 颗 LED 样品的光通量  $\phi_v$  如图 7 所示,1~5 号光通量在 57 lm 左右;6~10 号光通量在 59 lm 左右,因此两种情况下光通量基本一致。

通过以上分析可得,在胶与荧光粉质量比不变的情况下,用 AB 胶和 UV 胶封装的 LED 在光谱分布、显

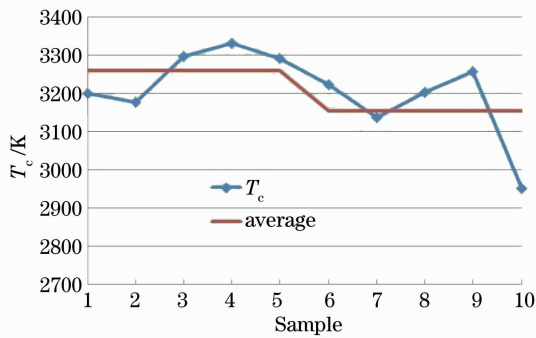


图 6 色温分布

Fig. 6 Color-temperature distribution

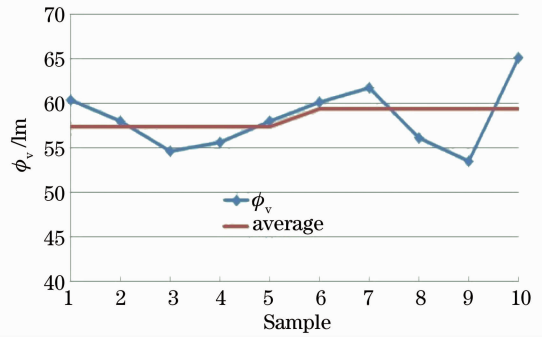


图 7 光通量分布

Fig. 7 Luminous-flux distribution

色指数、色温、光通量等光学性能上没有明显的差别,基本保持一致。

## 5 结 论

1) UV 胶中的环氧稀释剂和光敏剂含量都对最终固化膜的透射率有影响。光敏剂质量分数小于 0.1% 时,随着阳离子光敏剂的减小,光透射率下降;稀释剂质量配比从 1 下降到 0.5 时透射率增加,而从 0.5 下降到 0 时透射率反而下降。

2) 荧光粉在 AB 胶和 UV 胶中都会发生沉降,但 AB 胶中荧光粉的沉降现象比 UV 胶中严重。2 号配比的 UV 胶的粘度比 AB 胶的粘度大。

3) 用 UV 胶封装荧光粉层,测量 LED 的光学性能。与 AB 胶荧光粉层的 LED 对比,发现在光谱分布、显色性、色温和光通量等光学性能上没有明显的差别,基本保持一致。

## 参 考 文 献

- Liu Xingren, Xue Shengbi, Huang Desen *et al.*. White LED status and problems[J]. *Lamps & Lighting*, 2003, (3): 4~8  
刘行仁, 薛胜薛, 黄德森 等. 白光 LED 现状和问题[J]. *光源与照明*, 2003, (3): 4~8
- Wang Fang, Qing Shuanggui, Lou Zhongkuan *et al.*. Research progress of high-power LED encapsulation[J]. *Materials Review*, 2010, **24**(3): 56~59  
王 芳, 青双桂, 罗仲宽 等. 大功率 LED 封装材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, **24**(3): 56~59
- M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach *et al.*. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting [J]. *J. Display Technol.*, 2007, **3**(2): 160~175
- Liu Junlin, Qiu Chong, Jiang Fengyi. Research of passivation and anti reflecting layer on GaN based blue LED on silicon substrate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(10): 2978~2982  
刘军林, 邱 冲, 江风益. Si 衬底 GaN 基蓝光 LED 钝化增透膜研究 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(10): 2978~2982
- Fang Zhilie, Liu Muqing. Technology status of light emitting diodes[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(6): 062502  
方志烈, 刘木清. 半导体照明光源的技术进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(6): 062502
- H. Luo, J. K. Kim, E. f. Schubert *et al.*. Analysis of high-power packages for phosphor-based white-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(24): 243505
- Xia Tian, He Huaqiang, Liu Yuanhong *et al.*. Research on the application of phosphors in white LED with high color rendering index[J]. *China Illuminating Engineering Journal*, 2011, **22**(5): 95~98  
夏 天, 何华强, 刘元红 等. 荧光粉在高显色性白光 LED 中的应用研究[J]. *照明工程学报*, 2011, **22**(5): 95~98
- Wang Xiaojun, Huang Chunying, Liu Zhaohu. Research of the high luminosity and purity white LED encapsulation technology[J]. *Electronics & Packaging*, 2007, **7**(3): 16~19  
王晓军, 黄春英, 刘朝晖. 高亮度高纯度白光 LED 封装技术研究[J]. *电子与封装*, 2007, **7**(3): 16~19
- Song Guohua, Miao Jianwen, Ji Xianming *et al.*. Study of light emitting diodes color tolerance[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(6): 062301  
宋国华, 缪建文, 纪宪明 等. 发光二极管色容差的研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(6): 062301

- 10 Zhang Yongxing. Study and Application of Novel UV Curing System[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009  
张永兴. 新型 UV 固化体系的研究及其应用[D]. 无锡: 江南大学, 2009
- 11 He Yong, Li Shujuan, Ou Xiaowei *et al.*. Study on performance of UV curable epoxy resin coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2007, **37**(5): 17~19  
何 勇, 李淑娟, 欧霄巍 等. 紫外光固化环氧树脂涂层性质的研究[J]. 涂料工业, 2007, **37**(5): 17~19
- 12 Ma Jian. UV Curing Epoxy Resin and Its Composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009  
马 建. 紫外光快速固化环氧树脂及其复合材料研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009
- 13 Zhou Liyin, He Ying, Zhang Wenfei *et al.*. Development of epoxy/epoxy-silsesquioxane hybrid material for LED packaging [J]. *Engineering Plastics Application*, 2009, **37**(3): 5~8  
周利寅, 贺 英, 张文飞 等. LED 封装用环氧树脂/环氧倍半硅氧烷杂化材料的研制[J]. 工程塑料应用, 2009, **37**(3): 5~8
- 14 Feng Han. Influence of Phosphor Settling on Optical Consistency of High-Power LED[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011  
冯 瀚. 荧光粉沉降问题对 LED 光学一致性的影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011
- 15 Li Liang, Jin Shangzhong, Cen Songyuan *et al.*. Influence of phosphor mass fraction and current intensity on phosphor-based white LED characteristics[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, **49**(3): 032301  
李 亮, 金尚忠, 岑松原 等. 荧光粉浓度和电流强度对白光 LED 特性的影响 [J]. 激光与光电子学进展, 2012, **49**(3): 032301
- 16 Cui Desheng, Guo Weiliang, Cui Bifeng *et al.*. Preparation and temperature-variation properties of high color rendering index LED[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **32**(1): 0123005  
崔德胜, 郭伟玲, 崔碧峰 等. 高显色白光 LED 的制备及其变温特性 [J]. 光学学报, 2011, **32**(1): 0123005