

## 230 nm 远紫外 LED 封装器件制备与应用研究\*

李文博<sup>1\*\*</sup>, 李文涛<sup>2</sup>, 汤乐明<sup>1</sup>, 杨 勇<sup>1</sup>, 许奇明<sup>3,4</sup>, 沈雁伟<sup>4</sup>

(1. 广东中科半导体微纳制造技术研究院, 广东佛山 528000; 2. 南京大学 环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023; 3. 材料科学姑苏实验室, 江苏苏州 215123; 4. 苏州立琰半导体有限公司, 江苏苏州 215413)

**摘 要:** 制备了 230 nm 远紫外 LED 封装器件, 并研究了氟树脂材料应用于封装器件对光电性能与可靠性的影响, 结果表明氟树脂材料封装可使 230 nm 远紫外 LED 封装器件光功率提升 13%, 可达 1 mW 以上, 并未对器件老化性能造成影响。但测试也发现当前 230 nm 远紫外 LED 封装器件性能还有所不足, 光电转换效率小于 0.1%, 常温老化 216 h 光维持率为 45%。以 230 nm 远紫外 LED 封装器件作为光源进行吸光度检测, 测试结果显示当光程为 1 cm 时硝酸盐氮浓度在 0~15 mg/L 范围与吸光度成线性相关, 可用于水质中硝酸盐氮浓度的检测。

**关键词:** 远紫外; 氟树脂材料; 光电转换效率; 硝酸盐氮检测

**中图分类号:** TN23 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2023)03-0233-05

## Research on the Fabrication and Application of 230 nm Far-UVC LED Packaging Device

LI Wenbo, LI Wentao, TANG Leming, YANG Yong, XU Qiming, SHEN Yanwei

(1. Guangdong Institute of Semiconductor Micro-Nano Manufacturing Technology, Foshan Guangdong 528225, CHN; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, CHN; 3. Gusu Laboratory of Materials, Suzhou Jiangsu 215123, CHN; 4. Suzhou LEKIN Semiconductor Co., Ltd., Suzhou Jiangsu 215413, CHN)

**Abstract:** The 230 nm far-UVC LED packaging device was fabricated, and the influence of the photoelectric performance and reliability by using fluorine resin for packaging were studied. The results showed that the optical power of 230 nm far-UVC LED packaging device with fluorine resin had an increase of 13%, which could reach 1 mW, and no influence was found in aging performance, while the photoelectric conversion efficiency was still less than 0.1%. After 216 h normal temperature aging, the light maintenance rate decreased to 45%. The application of 230 nm far-UVC device for detection of nitrate concentration was also evaluated. The results showed that when the concentration was lower than 15 mg/L, the absorbance in  $\text{cm}^{-1}$  showed a linear relationship with the concentration of the nitrate solution, which indicated that the 230 nm far-UVC device could be used in nitrate determination.

收稿日期: 2022-12-07

\* 基金项目: 广东省重点领域研发计划资助(2020B0101130001)

作者简介: 李文博(1985—), 男, 博士, 研究方向为半导体光电器件; (E-mail: wbli2020@sinanogd.ac.cn)

李文涛(1988—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为高频通量微型光谱法水质监测传感器和色谱联用型碳/氮检测器;  
汤乐明(1983—), 男, 硕士, 研究方向为半导体光电器件。

\*\* 通讯作者

**Key words:** Far-UVC; Fluorine Resin material; photoelectric conversion efficiency; Nitrate de-termination

## 引 言

GaN材料具有高电子迁移率、直接带隙发光、化学性质稳定等优点,作为第三代半导体材料受到广泛关注。GaN材料可在外延生长过程中直接掺杂Al或In元素形成掺杂浓度可控的AlGaIn/InGaIn合金材料,合金材料的禁带宽度从0.7~6.2 eV连续可调,使得GaN LED的发射波长可从远紫外延伸至红外波段<sup>[1-5]</sup>。近年来,由于新冠病毒流行的影响,紫外LED获得了快速的发展,其中具有生物无害特性的230 nm远紫外LED也逐渐受到重视<sup>[6-7]</sup>。紫外LED面临载流子注入困难、辐射复合效率低、光提取效率不高等问题<sup>[8-9]</sup>,这些问题造成器件的光电转换效率普遍不高,而且呈现随着波长变短,光电转换效率也迅速下降的趋势。根据研究显示,275 nm的紫外LED光电转换效率可达10%<sup>[10-11]</sup>,当发射波长为250 nm时光电转换效率已降至1%<sup>[12-13]</sup>。230 nm远紫外LED的光电转换效率目前还鲜有研究,针对该波段封装器件的光电性能与可靠性也未见报道。

在LED的封装过程中,由于芯片材料与空气之间存在折射率差异,所以在界面处会发生光的全反射现象,这是造成光提取效率不高、光电转换效率低的重要因素之一。一般采用折射率位于芯片材料与空气之间的树脂材料作为封装材料,用以提高光提取效率<sup>[14]</sup>。但是常用的Si-O基树脂材料在波长小于300 nm时存在较强的光吸收,无法应用于紫外LED的封装。非晶态氟树脂材料具有在紫外区间几乎没有光吸收的特性,被认为是具有潜力的紫外封装材料,如YaMada等人证明 $-CF_3$ 为末端基团的氟树脂材料具有更优异的紫外透射率与可靠性<sup>[15]</sup>; Nagai发现半球型氟树脂封装可使紫外LED的光输出功率提升50%<sup>[16]</sup>。但目前还没有关于氟树脂材料应用于230 nm远紫外LED封装器件的研究。

另外,硝酸盐氮含量是水体污染防治的重要指标之一,可通过利用硝酸根在波长小于240 nm处的紫外吸收进行定量分析检测<sup>[17]</sup>,现有关于硝酸盐氮的光谱法水质检测设备主要采用脉冲氙灯作为220 nm远紫外线光源,具有光学结构复杂、体积大、成本

高等缺点,难以满足高密度水质监测需求,利用LED体积小、功耗低、单色性好的优点,研究230 nm远紫外LED封装器件应用于硝酸盐氮光谱法检测是解决该问题的一种可行方案。

研究制备了230 nm远紫外LED封装器件,开展了氟树脂应用于封装器件对光电性能与可靠性影响的研究。研究表明应用氟树脂材料使230 nm远紫外LED封装器件的光功率提升了13%,并且未对器件老化性能造成明显影响。文中也开展了230 nm远紫外LED封装器件应用于水质中硝酸盐氮浓度检测的初步研究。研究表明硝酸盐氮浓度在0~15 mg/L范围内与吸光度成线性变化,可用于水质中硝酸盐氮浓度的检测。

## 1 样品制备与测试

### 1.1 样品制备

实验采用3.5 mm×3.5 mm的AlN陶瓷围坝基板(同达鑫电子科技有限公司,湖南),基板表面进行镀金处理;采用0.5 mm×0.5 mm的倒装芯片作为远紫外光源,倒装芯片电极为金锡电极;使用电子氟化液(FC-40, 3M)作为溶剂将非晶态氟树脂(嘉玛材料科技有限公司,宁波)配制成8%的溶液;采用3.3 mm×3.3 mm×1.7 mm的石英半球透镜(傲德光电有限公司,深圳)作为器件的光窗。230 nm远紫外LED封装工艺流程如图1所示。首先将倒装芯片放置于AlN基板表面,通过真空共晶炉完成金锡共晶工艺实现芯片与基板的电路连接,共晶温度为320℃。通过点胶机将氟树脂溶液涂覆于芯片与基板表面,之后室温下固化24 h,在表面形成氟树脂层。最后将石英透镜与AlN陶瓷基板进行焊接,获得230 nm远紫外LED封装器件。实验中也制备了未使用氟树脂材料的230 nm远紫外LED封装器件作为对比样。

### 1.2 测试

实验中采用天美Techcomp UV2600紫外分光光度计测试非晶态氟树脂材料的紫外透射率;采用Hitachi SU3500扫描电子显微镜(SEM)观测器件剖面形貌;采用远方ATA-500 UVLED自动温控光电

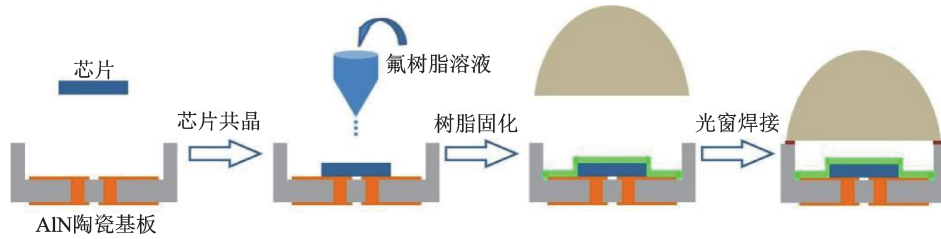


图1 230 nm 远紫外LED封装器件工艺流程

Fig.1 Manufacturing process of far-UVC LED packaging device

分析测量系统测试器件光电性能;采用JXS-12-500大功率老化仪测试器件的老化性能;采用吸光度测试仪测试不同浓度硝酸盐氮溶液的吸光度变化。

## 2 实验结果与分析

图2所示为氟树脂材料的结构式以及紫外透射率测试结果。根据既有研究显示,以 $-CF_3$ 基团为末端的氟树脂材料在紫外应用中具有更优的透射率以及可靠性<sup>[15]</sup>,如结构式所示,文中选用的氟树脂材料也以 $-CF_3$ 作为末端基团。为测试材料的紫外透射率,氟树脂被制备成厚度为 $40\ \mu\text{m}$ 左右的薄膜贴附于 $45\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ 石英玻璃表面,进而对比贴附前后透射率的变化。测试结果显示在 $220\ \text{nm} \sim 240\ \text{nm}$ 波长范围内样品的透射率变化较小,氟树脂的透射率大于 $95\%$ ,表明材料在该波段具备良好的紫外透过性。

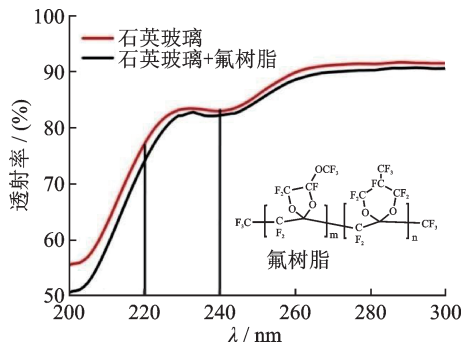


图2 氟树脂材料紫外透射率与结构式

Fig.2 Absorption spectra of amorphous fluorine resin and structure of fluorine resin

图3所示为230 nm远紫外LED封装器件光学与剖面图像。图3(a)显示了封装器件的光学外观结构;图3(b)为封装器件沿中心剖面的SEM测试图像。从图中可以看出,氟树脂经固化后形成的薄膜完全覆盖了芯片的顶表面与侧面,薄膜厚度在 $40\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ 之间,但由于氟树脂为室温自然固化,所

以薄膜厚度略显不均,芯片上部区域薄膜厚度较薄,而在底角处形成材料堆积。由于氟树脂具有低粘附性的特性,在芯片两侧底部可观察到氟树脂薄膜与芯片侧表面产生了剥离,形成裂隙,在裂隙处芯片表面仍直接与空气接触,这可能会影响氟树脂封装对器件光提取效率提升的效果,对此还有待封装固化工艺的进一步研究改善。

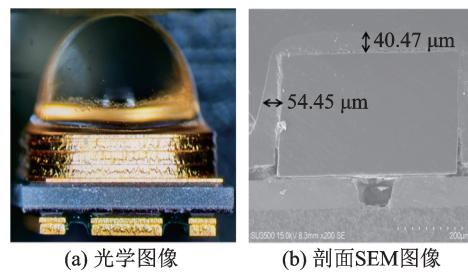


图3 230 nm 远紫外LED封装器件光学与剖面图像

Fig.3 Optical image and cross-sectional SEM image of 230 nm far-UVC LED packaging device

图4(a)为230 nm远紫外LED封装器件的电流-光功率关系曲线,器件的光功率随电流的增加而逐步增大,在 $200\ \text{mA}$ 的驱动电流下,器件光功率可达 $1\ \text{mW}$ 以上。通过与无氟树脂的230 nm远紫外LED封装器件对比,在电流小于 $150\ \text{mA}$ 时使用氟树脂封装的器件光功率提升了 $13\%$ 。同时测试结果也显示,当电流大于 $150\ \text{mA}$ 时光功率提升可达 $20\%$ ,这可能是由于电流变大,器件温度变高,在热膨胀的影响下氟树脂与芯片间的裂隙变小,使器件获得了更好的光提取效率提升效果。图4(b)与图4(c)分别测试了器件的 $I-V$ 关系以及在 $100\ \text{mA}$ 驱动电流下的发光光谱。测试结果显示,230 nm远紫外LED封装器件的工作电压在 $9\ \text{V} \sim 11\ \text{V}$ 区间,发光峰值波长为 $233.4\ \text{nm}$ 。测试也表明,氟树脂材料应用于230 nm远紫外LED封装器件中并未对器件工作电压以及封装波长造成明显影响。图4(d)为器件电流-光电转换效率关系曲线,使用氟树脂材料进行封装,器件光电转换效率提升了 $20\%$ ,但是从测

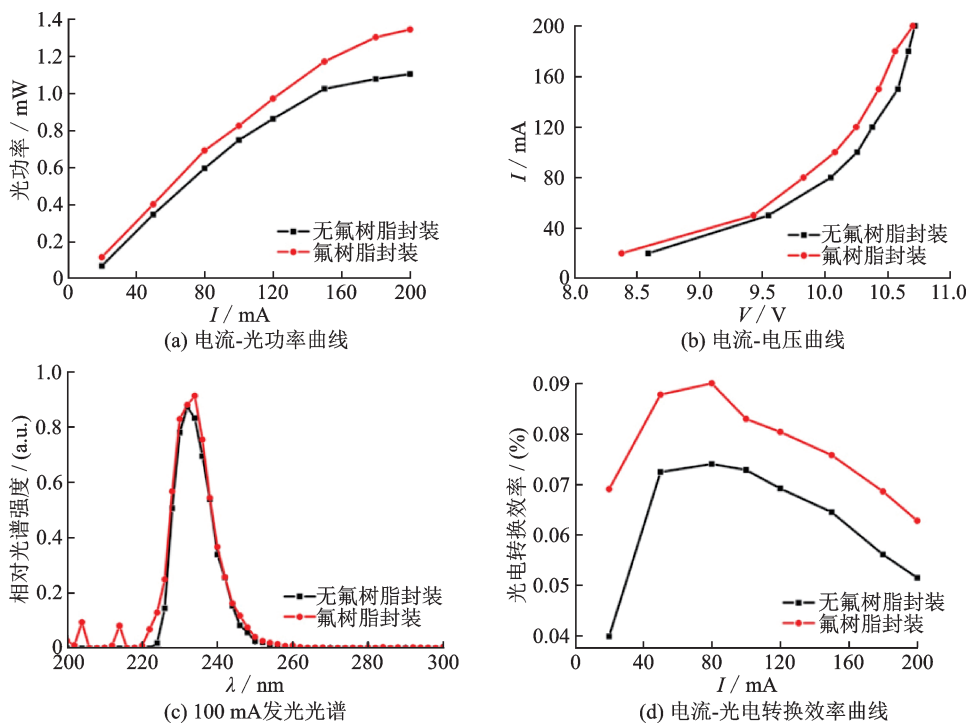


图 4 器件光电性能曲线

Fig.4 Photoelectric performance of device

试结果也可看出当前 230 nm 远紫外 LED 封装器件光电转换效率较差,还不足 0.1%。

图 5 显示了 230 nm 远紫外 LED 封装器件在 100 mA 驱动电流下的常温老化结果。从图中可以看出,在老化时间小于 10 h 时,器件还未能到达稳定,光维持率波动较大;老化时间大于 10 h 以后,光维持率变化逐步趋于稳定,经 216 h 老化后使用氟树脂封装 230 nm 远紫外 LED 封装器件的光维持率相比无氟树脂封装器件未发生明显下降,表明该材料未对器件老化性能产生影响。但从图中也可发现,经过老化,器件的光维持率仅为 45%,表明当前 230 nm 远紫外器件可靠性仍不足。

图 6 显示了将 230 nm 远紫外 LED 封装器件应用于硝酸盐氮检测时的示意图以及硝酸盐氮溶液的浓度与吸光度的变化关系。在标准方法中<sup>[17]</sup>硝酸盐氮的浓度计算是根据水样在 220 nm 和 275 nm 处吸光度计算得到的,硝酸盐氮的吸光度  $A=A_{220}-2A_{275}$ ,其中  $2A_{275}$  为针对自然水体中溶解的有机物在 220 nm 的吸收而进行的吸光度修正。在文中采用 230 nm 远紫外 LED 封装器件作为检测光源,固定光程为 1 cm,检测不同浓度硝酸盐氮溶液的吸光度的变化,其中采用 RO 水配置溶液使得  $A_{275}$  为 0,以简化其他有机物对吸光度的影响。

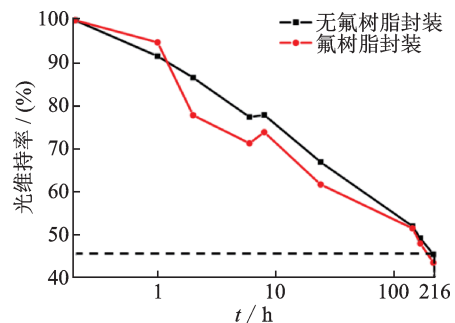


图 5 230 nm 远紫外 LED 封装器件 100 mA 光输出功率老化结果

Fig.5 Light output power decay for 230 nm far-UVC LED packaging device at 100 mA

根据图 6(b)所示,在硝酸盐氮浓度低于 15 mg/L 时,吸光度同溶液中硝酸盐氮浓度变化呈线性关系,表明在此区间可通过检测溶液的吸光度的变化来计算硝酸盐氮的含量。当浓度高于 15 mg/L 时,浓度与吸光度的线性关系有所偏离,这是由于 230 nm 远紫外 LED 封装器件的光谱与硝酸盐氮吸收光谱未能完全耦合,产生杂散光,影响了吸光度的计算。国家标准规定<sup>[18]</sup>饮用水硝酸盐氮浓度的限定值为 10 mg/L,低于当前线性检测极限,表明 230 nm 远紫外 LED 封装器件可以用于水质中硝酸盐氮浓度的检测。

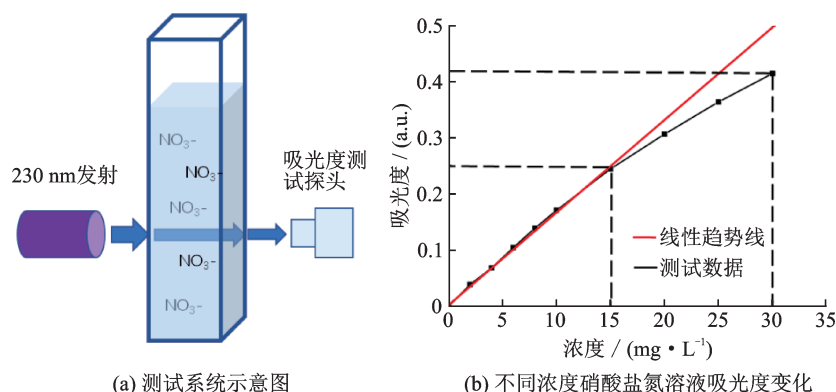


图6 封装器件用于硝酸盐氮测试结果

Fig.6 Packaging device for nitrate nitrogen testing

### 3 结 论

文中制备了230 nm远紫外LED封装器件,并首次研究了非晶态氟树脂材料应用于器件封装对光电性能以及可靠性的影响。研究表明使用氟树脂材料封装可使光功率提升13%,器件电压、峰值波长以及老化性能未受明显影响。同时结果也显示,当前器件性能还略有不足,光电转换效率不足0.1%,216 h老化后的光维持率也仅为45%。文中也进行了将230 nm远紫外LED封装器件应用于硝酸盐氮检测的研究,结果表明器件在0~15 mg/L范围内呈线性变化,可以用于水质中硝酸盐氮浓度的检测。

#### 参 考 文 献

- [1] Nishida T, Saito H, Kobayashi N. Efficient and high-power AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diode grown on bulk GaN [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(6): 711-712.
- [2] Pernot C, Kim M, Fukahori S, et al. Improved efficiency of 255-280 nm AlGaIn-based light-emitting diodes [J]. Appl. Phys. Express, 2010, 3(6): 061004.
- [3] Jun Z, Wu T, Feng W, et al. The advantages of AlGaIn-based UV-LEDs inserted with a p-AlGaIn layer between the EBL and active region [J]. IEEE Photonics Journal, 2013, 5(4): 1600310.
- [4] Dong P, Yan J, Wang J, et al. 282 nm AlGaIn-based deep ultraviolet light-emitting diodes with improved performance on nano-patterned sapphire substrates [J]. Appl. Phys. Lett., 2013, 102(24): 241113.
- [5] Kneissl M, Seong T, Han J, et al. The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies [J]. Nat. Photonics, 2019, 13: 233-244.
- [6] Buonanno M, Welch D, Shuryak I, et al. Far-UVC light (222 nm) efficiently and safely inactivates airborne human coronaviruses [J]. Sci. Rep., 2020, 10: 10285.
- [7] Gao N, Chen J X, Feng X, et al. Strain engineering of digitally alloyed AlN/GaN nanorods for far-UVC emission as short as 220 nm [J]. Opt. Mater. Express, 2021, 11: 1282-1291.
- [8] Liang Y H, Towe E. Progress in efficient doping of high aluminum-containing group III-nitrides [J]. Appl. Phys. Rev., 2018, 5: 011107.
- [9] Li D, Jiang K, Sun X, et al. AlGaIn photonics: Recent advances in materials and ultraviolet devices [J]. Adv. Opt. Photonics, 2018, 10: 43.
- [10] Shatalov M, Sun W, Lunev A, et al. AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency above 10% [J]. Applied Physics Express, 2012, 5(8): 2101.
- [11] Li J C, Gao N, Cai D J, et al. Multiple fields manipulation on nitride material structures in ultraviolet light-emitting diodes [J]. Light: Sci. Appl., 2021, 10: 129.
- [12] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres [J]. Nature, 2006, 441(18): 325 - 328.
- [13] Zhang Y B, Krishnamoorthy S, Akyol F, et al. Tunnel-injected sub-260 nm ultraviolet light emitting diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 2017, 110: 201102.
- [14] Ma M, Mount F, Yan X, et al. Effects of the refractive index of the encapsulation the light-extraction efficiency of light-emitting diodes [J]. Optics Express, 2011, 19: A1135-A1140.
- [15] Yamada K, Furusawa Y, Nagai S, et al. Development of underfilling and encapsulation for deep-ultraviolet LEDs [J]. Appl. Phys. Express, 2015, 8: 012101.
- [16] Nagai S, Yamada K, Hirano A, et al. Development of highly durable deep-ultraviolet AlGaIn-based LED multichip array with hemispherical encapsulated structures using a selected resin through a detailed feasibility study [J]. JPN. J. Appl. Phys., 2016, 55: 082101.
- [17] HJ/T 346-2007. 水质硝酸盐氮的测定紫外分光光度法 [S].
- [18] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准 [S].