



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113488573 B

(45) 授权公告日 2022.07.26

(21) 申请号 202110625944.8	CN 103311395 A, 2013.09.18
(22) 申请日 2021.06.04	CN 102214742 A, 2011.10.12
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 113488573 A	CN 108831979 A, 2018.11.16
(43) 申请公布日 2021.10.08	CN 103762287 A, 2014.04.30
(73) 专利权人 北京大学 地址 100871 北京市海淀区颐和园路5号	CN 103243368 A, 2013.08.14
(72) 发明人 陈志忠 陈毅勇 詹景麟 聂靖昕 潘祚坚 邓楚涵 席鑫 康香宁 焦飞 沈波	CN 104319328 A, 2015.01.28
(74) 专利代理机构 北京万象新悦知识产权代理 有限公司 11360 专利代理师 王岩	CN 103117210 A, 2013.05.22
(51) Int. Cl. H01L 33/50 (2010.01) H01L 33/54 (2010.01) H01L 33/60 (2010.01) G03F 7/00 (2006.01) B82Y 20/00 (2011.01)	CN 103107217 A, 2013.05.15
(56) 对比文件 CN 103219443 A, 2013.07.24	CN 103794688 A, 2014.05.14
	CN 109166878 A, 2019.01.08
	CN 102041539 A, 2011.05.04
	CN 104651904 A, 2015.05.27
	CN 102157643 A, 2011.08.17
	CN 102185061 A, 2011.09.14
	CN 102157642 A, 2011.08.17
	CN 103151436 A, 2013.06.12
	CN 101027782 A, 2007.08.29
	CN 102903608 A, 2013.01.30
	US 2011244692 A1, 2011.10.06
	US 2007158667 A1, 2007.07.12 (续)
	审查员 魏芳芳

权利要求书4页 说明书13页 附图5页

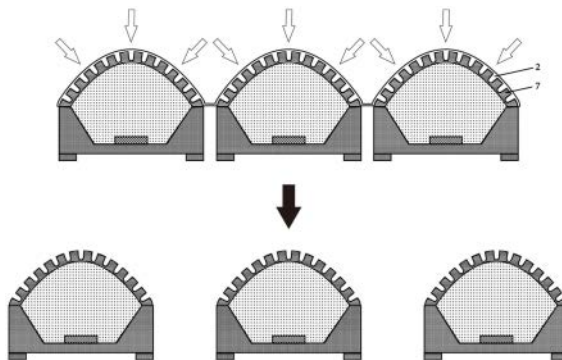
(54) 发明名称

一种用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法。本发明利用傅里叶变换理论设计,非晶光子结构能够精准的与相关波长的光子作用,有效提高大于全反射角的光的透射,相比光子晶体结构,非晶光子结构对出光效率的提升更高,对白光LED的出光效率增加显著;采用AAO模板制备非晶光子结构,工艺简单,成本低廉;通过改变电解液类型、电解电压、温度和扩孔时间等,能够获得具有无周期性的有不同平均孔间距和孔直径的满足非晶光子结构特征的孔阵列,以便和LED芯片的发光波长匹配;

同时利用压印,刻蚀工艺制备得到正版和反版的AAO硬模板;本发明工艺简单可行,转移成本低。



CN 113488573 B

[接上页]

(56) 对比文件

CN 102903608 A, 2013.01.30

US 2017005241 A1, 2017.01.05

1. 一种用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法,其特征在于,硬模板上的图形为孔阵列,所述方法包括以下步骤:

1) 利用二次阳极氧化法制备具有AAO图形的非晶光子结构的AAO模板:

a) 将高纯度的铝片进行电化学抛光后,将铝片作为阳极浸入恒温的电解液中进行一次阳极氧化反应,产生初步的自组装的纳米孔阵列;

b) 将一次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的去氧化层溶液中,去除铝片表面的氧化层,留下纳米凹痕阵列;

c) 将具有纳米凹痕阵列的铝片作为阳极浸入恒温的电解液中进行二次阳极氧化反应,沿着纳米凹痕向下延伸产生纳米孔,在铝片上形成二次阳极反应后的纳米孔阵列,纳米孔的深度由二次阳极氧化反应的时间控制;

d) 将二次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的扩孔溶液中对纳米孔的直径进行扩大,纳米孔的直径由浸泡的时间控制,在铝片上形成最终的纳米孔阵列;

e) 用扫描电子显微镜(SEM)检查铝片表面形成的最终的纳米孔阵列:

通过扫描电子显微镜(SEM)对具有最终的纳米孔阵列的铝片成像,得到SEM图片,对SEM图片进行傅里叶变换得到傅里叶变换功率谱;非晶光子结构的傅里叶变换功率谱为一系列同心的圆环,即多个圆环的圆心相同且半径从内至外逐渐变大;满足非晶光子结构同时傅里叶变换功率谱的圆环对应的波长大于或等于LED发光波长的一半的纳米孔阵列为AAO图形;选择具有AAO图形的铝片作为AAO模板,AAO模板上的图形为孔阵列;

2) 制备具有AAO图形的硬模板:

a) 采用纳米压印将AAO模板上的AAO图形转移到第一中间模板,第一中间模板采用有机物薄膜,第一中间模板上的图形为与AAO模板上的孔阵列互补的柱阵列;

b) 在硬模板上均匀涂敷纳米压印胶;

c) 将第一中间模板上的AAO图形压印在硬模板的纳米压印胶上,脱模后,AAO图形转移至纳米压印胶,进行干法刻蚀得到具有AAO图形的硬模板,图形与初始的AAO模板一致,为孔阵列;

3) 制备具有AAO图形的第二中间模板:

利用纳米压印技术,将硬模板上的AAO图形转移到第二中间模板,第二中间模板采用有机物薄膜即软模板,第二中间模板上的图形为与硬模板的孔阵列互补的柱阵列;

4) 将AAO图形转移到封装结构的出光表面,包括两种情况:

一、出光表面为无电极的平面或者曲率较小的曲面,即出光表面的曲面不超出有机物薄膜自然变形能力,不需施加外力就能使有机物薄膜贴合曲面:

A. 已经完成装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光或非白光的LED器件:

封装结构的出光表面涂上透明的粘接剂,将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上贴装到封装结构的出光表面使粘接剂固化,即完成用表面贴装转移AAO图形的过程,出光表面的图形为柱阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件;

B. 尚未装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光LED器件:

在荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的上表面涂上透明的粘接剂,将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上通过透明的粘接剂贴装到荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的上表面,使粘接剂固化,即完成将第二中间模板上的AAO图形转移到荧光粉胶饼或荧光粉胶膜上表面的过程,再

将表面具有AAO图形的荧光粉胶饼或荧光粉胶膜具有图形的一面朝上,切割成适合单个白光LED器件的尺寸,装配到尚未装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光LED器件上,即完成用表面贴装转移AAO图形的过程,出光表面的图形为柱阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件;

二、出光表面为曲率较大的曲面,即出光表面的曲面超出第二中间模板的有机物薄膜自然变形能力,需施加外力才能使有机物薄膜贴合曲面:

A. 已经完成装配帽状荧光粉的白光或非白光的LED器件:

在封装结构的出光表面涂上LED封装材料作为压印胶,将第二中间模板做好抗粘处理后,将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在LED封装材料上,采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到压印胶表面,压印胶固化后,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到出光表面的过程,出光表面的图形为孔阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件;

B. 尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件:

在帽状荧光粉的出光表面涂上LED封装材料作为压印胶,将第二中间模板做好抗粘处理后,将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在压印胶上,采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到帽状荧光粉的出光表面,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到帽状荧光粉的出光表面的过程,出光表面的图形为孔阵列,再将具有AAO图形的帽状荧光粉装配到尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件上,得到具有AAO图形的LED封装器件。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤2)的a)中,压印图形到有机物薄膜的压印压强在30~70bar之间,压印温度在140~200℃之间;在b)中,在硬模板上涂覆的纳米压印胶厚度在100-500nm之间。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在步骤2)的c)中,将AAO图形压印到硬模板的纳米压印胶上的压印压强在30~70bar之间,压印温度60~100℃之间。

4. 一种用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法,其特征在于,硬模板上的图形为柱阵列,所述方法包括以下步骤:

1) 利用二次阳极氧化法制备具有AAO图形的非晶光子结构的AAO模板:

a) 将高纯度的铝片进行电化学抛光后,将铝片作为阳极浸入恒温的电解液中进行一次阳极氧化反应,产生初步的自组装的纳米孔阵列;

b) 将一次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的去氧化层溶液中,去除铝片表面的氧化层,留下纳米凹痕阵列;

c) 将具有纳米凹痕阵列的铝片作为阳极浸入恒温的电解液中进行二次阳极氧化反应,沿着纳米凹痕向下延伸产生纳米孔,在铝片上形成二次阳极反应后的纳米孔阵列,纳米孔的深度由二次阳极氧化反应的时间控制;

d) 将二次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的扩孔溶液中对纳米孔的直径进行扩大,纳米孔的直径由浸泡的时间控制,在铝片上形成最终的纳米孔阵列;

e) 用扫描电子显微镜检查铝片表面形成的最终的纳米孔阵列;

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对具有最终的纳米孔阵列的铝片成像, 得到SEM图片, 对SEM图片进行傅里叶变换得到傅里叶变换功率谱; 非晶光子结构的傅里叶变换功率谱为一系列同心的圆环, 即多个圆环的圆心相同且半径从内至外逐渐变大; 满足非晶光子结构同时傅里叶变换功率谱的圆环对应的波长大于或等于LED发光波长的一半的纳米孔阵列为AAO图形; 选择具有AAO图形的铝片作为AAO模板, AAO模板上的图形为孔阵列;

2) 制备具有AAO图形的硬模板:

a) 采用纳米压印将AAO模板上的AAO图形转移到第一中间模板, 第一中间模板采用有机物薄膜, 第一中间模板上的图形为与AAO模板上的孔阵列互补的柱阵列;

b) 在硬模板上涂敷双层胶, 先涂覆的下层胶为用于剥离工艺的剥离胶, 后涂覆的上层胶为压印胶;

c) 将第一中间模板上的AAO图形压印在硬模板的双层胶上, 脱模后, AAO图形转移至压印胶, 采用氧气离子体刻蚀压印胶和剥离胶, 将AAO图形转移到下层胶, 并露出无图形区域的硬模板的表面;

d) 在硬模板的表面蒸镀一层金属, 用剥离胶对应的剥离液去除剥离胶;

e) 以硬模板的表面残留的金属作为掩膜, 采用增强耦合等离子体刻蚀硬模板, 再使用酸性溶液洗去残留的金属, 得到表面具有AAO图形的硬模板, 图形与初始的AAO模板互补, 为柱阵列;

3) 制备具有AAO图形的第二中间模板:

利用纳米压印技术, 将硬模板上的AAO图形转移到第二中间模板, 第二中间模板采用有机物薄膜即软模板, 第二中间模板上的图形为与硬模板的柱阵列互补的孔阵列;

4) 将AAO图形转移到封装结构的出光表面, 包括两种情况:

一、出光表面为无电极的平面或者曲率较小的曲面, 即出光表面的曲面不超出第二中间模板的有机物薄膜自然变形能力, 不需施加外力就能使有机物薄膜贴合曲面:

A. 已经完成装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光或非白光的LED器件:

封装结构的出光表面涂上透明的粘接剂, 将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上贴装到封装结构的出光表面, 使粘接剂固化, 即完成用表面贴装转移AAO图形的过程, 出光表面的图形为孔阵列, 得到具有AAO图形的LED封装器件

B. 尚未装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光LED器件:

在荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的上表面涂上透明的粘接剂, 将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上贴装到荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的上表面, 使粘接剂固化, 即完成将第二中间模板上的AAO图形转移到荧光粉胶饼或荧光粉胶膜上表面的过程, 再将表面具有AAO图形的荧光粉胶饼或荧光粉胶膜具有图形的一面朝上, 切割成适合单个白光LED器件的尺寸, 装配到尚未装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光LED器件上, 即完成用表面贴装转移AAO图形的过程, 出光表面的图形为孔阵列;

二、出光表面为曲率较大的曲面, 即出光表面的曲面超出第二中间模板的有机物薄膜自然变形能力, 需施加外力才能使有机物薄膜贴合曲面:

A. 已经完成装配帽状荧光粉的白光或非白光的LED器件:

在封装结构的出光表面涂上LED封装材料作为压印胶, 将第二中间模板做好抗粘处理后, 将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在LED封装材料上, 采用密封膜覆盖在第二中间

模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到压印胶表面,压印胶固化后,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到出光表面的过程,出光表面的图形为柱阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件;

B. 尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件:

在帽状荧光粉的出光表面涂上LED封装材料作为压印胶,将第二中间模板做好抗粘处理后,将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在压印胶上,采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到帽状荧光粉的出光表面,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到帽状荧光粉的出光表面的过程,出光表面的图形为柱阵列,再将具有AAO图形的帽状荧光粉装配到尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件上,得到具有AAO图形的LED封装器件。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,在步骤2)的a)中,有机物薄膜采用中间聚合物模板IPS;有机物薄膜需满足的条件是常温下透明,能变形,加热时能软化并流动,玻璃化温度在100~200℃之间;有机物薄膜的厚度在0.05~0.5mm之间;清洗残留金属的酸性溶液为盐酸或硫酸;采用增强耦合等离子体刻蚀硬模板得到的孔深度在100~1000nm之间。

6. 如权利要求1或4所述的制备方法,其特征在于,在步骤1)的a)中,铝片的纯度在97~99.9999%之间,厚度在0.1~1mm之间;采用高氯酸(HClO_4)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)的混合溶液,高氯酸(HClO_4)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)的体积比为1:1~1:10,对铝片进行电化学抛光,电化学抛光的温度在-5~15℃,电压5~30V,时间3~20min之间;一次阳极氧化反应的电解液用浓度0.01~1mol/L的磷酸溶液,电解电压150~250V,电解温度-10~10℃,氧化时间5~20h之间。

7. 如权利要求1或4所述的制备方法,其特征在于,在步骤1)的b)中,去氧化层溶液采用铬酸和磷酸的混合溶液,铬酸的质量分数为1%~20%,磷酸的质量分数2%~10%,温度60~100℃,浸泡时间4~10h之间。

8. 如权利要求1或4所述的制备方法,其特征在于,在步骤1)的c)中,二次阳极氧化采用的电解液与一次氧化采用的电解液相同,电解电压和温度也相同,二次阳极氧化的时间在5~30min之间;扩孔溶液采用与去氧化层一样的溶液,温度20~50℃之间,时间1~30min。

9. 如权利要求1或4所述的制备方法,其特征在于,在步骤1)的d)中,傅里叶变换功率谱的最内层圆环的内外半径的平均值与AAO图形的平均孔间距相等;AAO图形的平均孔间距由其AAO图形的径向分布函数的第一个峰位确定;非晶光子结构的平均孔间距由电解液类型、电解电压和电解温度进行调控:对于同一种电解液,电解电压越大,平均孔间距越大,而孔直径能够通过进一步的酸腐蚀扩孔过程进行扩大和调整;非晶光子结构的孔排列有序度在0.02~0.2之间。

10. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,在步骤2)的a)中,有机物薄膜采用中间聚合物模板IPS;有机物薄膜满足:常温下透明,能变形,加热时能软化并流动,玻璃化温度在100~200℃之间;有机物薄膜的厚度在0.05~0.5mm之间。

一种用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光电器件技术领域,具体涉及一种用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法。

背景技术

[0002] 半导体发光二极管(LED)作为低成本、高效和高亮度的固态光源,已经被广泛应用到各种领域,如照明,显示,医疗和通信等。由于LED材料的高折射率会在LED材料和空气界面引起全反射,LED裸芯片的出光效率很低,使得LED的外量子效率也不高。因此,人们提出了很多方法提高LED的出光效率,主要有对LED芯片进行胶体封装或改变LED芯片的形状;引入微纳结构,如光子晶体结构,采用图形化蓝宝石衬底(PSS)生长LED和表面粗化等。和同时具有长程有序和短程有序的光子晶体结构相比,非晶光子结构不具有周期性,也就不具有长程有序,但是具有短程有序,因而显现出了一些独特的光学现象,如光子局域化和非虹彩的结构色等,在出光效率的提升上相对光子晶体结构有明显的优势。

[0003] 将微纳结构,如光子晶体,通过刻蚀转移到LED的p型层或氧化铟锡(ITO)等是常见的做法,也确实提高了LED的出光效率。但是这种做法会影响到电流扩展和电极的沉积,从而导致LED电学特性的恶化。同时这种做法的刻蚀深度也受到发光量子阱深度的限制,因为刻蚀到量子阱区域会引入缺陷,使得LED内量子效率下降,从而降低LED的发光效率。所以这种做法的刻蚀深度较浅,但是图形刻蚀较浅将使得图形对光传播的影响弱,影响了出光效率的提高。中国专利CN200510073285.2中,采用电子束光刻制得的模板压印获得聚二甲基硅氧烷(PDMS)的有机纳米图形,然后将具有纳米图形的有机结构压制在芯片的出光表面,从而增加了出光效率避免了刻蚀损伤。但是电子束光刻获得大面积的纳米结构模板成本很高,很难大规模的推广。早期的工作没有对非晶光子结构进行研究,在芯片出光表面的压制需要对版操作,后续的封装工艺还会降低压制的纳米结构的出光效果。

[0004] 自上世纪九十年代美国普林斯顿大学周郁发明纳米压印技术以来,纳米压印作为一种大规模制备纳米图形的手段引起了人们的广泛重视。但是纳米压印的模板通常使用电子束曝光,激光全息等方法制备,成本很高,限制了其应用。阳极氧化铝(AAO)技术是一种自组装的纳米图形制备技术,通过改变电解液类型、电解电压、温度和扩孔时间等,可以获得具有无周期性的、有不同平均孔间距和孔直径的、满足非晶光子结构特征的孔阵列,以便和LED芯片的发光波长匹配。AAO技术可以制备大面积的纳米图形结构,不过因为其硬度不高很难作为多次压印的模板使用。中国专利CN201510048337.4提供了一种将AAO图形转移至蓝宝石或硅衬底上的方法,通过压印、刻蚀技术解决了AAO图形压印模板的问题。

[0005] 利用AAO图形提高LED的出光效率已经有很多报道。AAO提高出光效率有很多解释,主要有两类,一种是等效折射率的理论,表面的纳米结构通过图形形状形成折射率渐变的结构,从而改变全反射的界面条件,增加出光效率;另一类采用导波模式与光子非晶衍射环作用的理论,导波模式通过和非晶结构作用形成出射模式。但是对于特征尺寸(CD)大于半波长到几个光波长的AAO结构,上述理论很难给出准确的出光效率增强的预期。而AAO傅里

叶空间频率分布理论已经用于非晶光子结构色的研究中,但是用于AAO出光效率提升的研究很少报道。

发明内容

[0006] 针对目前的AAO图形在提高LED出光效率的困难,本发明提出了一种用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法,通过压印和表贴结合的方法在LED封装表面制备AAO图形,增强LED的出光效率。

[0007] 本发明的硬模板上的图形为孔阵列,或者为柱阵列。

[0008] 本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法,硬模板上的图形为孔阵列,包括以下步骤:

[0009] 1) 利用二次阳极氧化法制备具有AAO图形的非晶光子结构的AAO模板:

[0010] a) 将高纯度的铝片进行电化学抛光后,将铝片作为阳极浸入恒温的电解液中进行一次阳极氧化反应,产生初步的自组装的纳米孔阵列;

[0011] b) 将一次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的去氧化层溶液中,去除铝片表面的氧化层,留下纳米凹痕阵列;

[0012] c) 将具有纳米凹痕阵列的铝片作为阳极浸入恒温的电解液中进行二次阳极氧化反应,沿着纳米凹痕向下延伸产生纳米孔,在铝片上形成二次阳极反应后的纳米孔阵列,纳米孔的深度由二次阳极氧化反应的时间控制;

[0013] d) 将二次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的扩孔溶液中对纳米孔的直径进行扩大,纳米孔的直径由浸泡的时间控制,在铝片上形成最终的纳米孔阵列;

[0014] e) 用扫描电子显微镜(SEM)检查铝片表面形成的最终的纳米孔阵列:

[0015] 通过扫描电子显微镜SEM对具有最终的纳米孔阵列的铝片成像,得到SEM图片,对SEM图片进行傅里叶变换得到傅里叶变换功率谱;纳米孔阵列类型为光子晶体结构,非晶光子结构或者完全无序结构,光子晶体结构的傅里叶变换功率谱为一系列明亮的点,非晶光子结构的傅里叶变换功率谱为一系列同心的圆环,即多个圆环的圆心相同且半径从内至外逐渐变大;满足非晶光子结构同时傅里叶变换功率谱的圆环对应的波长大于或等于LED发光波长的一半的纳米孔阵列为AAO图形,这样的非晶光子结构才会对光有更强的散射,从而提高大于全反射角的光的出射,增强LED出光效率;选择具有AAO图形的铝片作为AAO模板,AAO模板上的图形为孔阵列;

[0016] 2) 制备具有AAO图形的硬模板:

[0017] a) 采用纳米压印将AAO模板上的AAO图形转移到第一中间模板,第一中间模板采用有机物薄膜,第一中间模板上的图形为与AAO模板上的孔阵列互补的柱阵列;

[0018] b) 在硬模板上均匀涂敷纳米压印胶;

[0019] c) 将第一中间模板上的AAO图形压印在硬模板的纳米压印胶上,脱模后,AAO图形转移至纳米压印胶,进行干法刻蚀得到具有AAO图形的硬模板,图形与初始的AAO模板一致,为孔阵列;

[0020] 3) 制备具有AAO图形的第二中间模板:

[0021] 利用纳米压印技术,将硬模板上的AAO图形转移到第二中间模板,第二中间模板采用有机物薄膜即软模板,第二中间模板上的图形为与硬模板的孔阵列互补的柱阵列;

[0022] 4) 将AAO图形转移到封装结构的出光表面,包括两种情况:

[0023] 一、出光表面为无电极的平面或者曲率较小的曲面,即出光表面的曲面不超出有机物薄膜自然变形能力,不需施加外力就能使有机物薄膜贴合曲面:

[0024] A. 已经完成装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光或其他颜色的LED器件:

[0025] 封装结构的出光表面涂上透明的粘接剂,将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上贴装到封装结构的出光表面,使粘接剂固化,即完成用表面贴装转移AAO图形的过程,出光表面的图形为柱阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件;

[0026] B. 尚未装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光LED器件:

[0027] 在荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的上表面涂上透明的粘接剂,将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上通过透明的粘接剂贴装到荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的上表面,使粘接剂固化,即完成将第二中间模板上的AAO图形转移到荧光粉胶饼或荧光粉胶膜上表面的过程,再将表面具有AAO图形的荧光粉胶饼或荧光粉胶膜具有图形的一面朝上,切割成适合单个白光LED器件的尺寸,装配到尚未装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光LED器件上,即完成用表面贴装转移AAO图形的过程,出光表面的图形为柱阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件;

[0028] 二、出光表面为曲率较大的曲面,即出光表面的曲面超出第二中间模板的有机物薄膜自然变形能力,需施加外力才能使有机物薄膜贴合曲面:

[0029] A. 已经完成装配帽状荧光粉的白光或其他颜色的LED器件:

[0030] 在封装结构的出光表面涂上LED封装材料作为压印胶,将第二中间模板做好抗粘处理后,将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在LED封装材料上,采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到压印胶表面,压印胶固化后,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到出光表面的过程,出光表面的图形为孔阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件;

[0031] B. 尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件:

[0032] 在帽状荧光粉的出光表面涂上LED封装材料作为压印胶,将第二中间模板做好抗粘处理后,将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在压印胶上,采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到帽状荧光粉的出光表面,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到帽状荧光粉的出光表面的过程,出光表面的图形为孔阵列,再将具有AAO图形的帽状荧光粉装配到尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件上,得到具有AAO图形的LED封装器件。

[0033] 在步骤2)的a)中,压印图形到有机物薄膜的压印压强在30~70bar之间,压印温度在140~200℃之间;在b)中,在硬模板上涂覆的纳米压印胶厚度在100-500nm之间。在步骤c)中,将AAO图形压印到硬模板的纳米压印胶上的压印压强在30~70bar之间,压印温度60~100℃之间。

[0034] 本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法,硬模板上的图形为柱阵列,包括以下步骤:

- [0035] 1) 利用二次阳极氧化法制备具有AAO图形的非晶光子结构的AAO模板:
- [0036] a) 将高纯度的铝片进行电化学抛光后,将铝片作为阳极浸入恒温的电解液中进行一次阳极氧化反应,产生初步的自组装的纳米孔阵列;
- [0037] b) 将一次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的去氧化层溶液中,去除铝片表面的氧化层,留下纳米凹痕阵列;
- [0038] c) 将具有纳米凹痕阵列的铝片作为阳极浸入恒温的电解液中进行二次阳极氧化反应,沿着纳米凹痕向下延伸产生纳米孔,在铝片上形成二次阳极反应后的纳米孔阵列,纳米孔的深度由二次阳极氧化反应的时间控制;
- [0039] d) 将二次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的扩孔溶液中对纳米孔的直径进行扩大,纳米孔的直径由浸泡的时间控制,在铝片上形成最终的纳米孔阵列;
- [0040] e) 用扫描电子显微镜(SEM)检查铝片表面形成的最终的纳米孔阵列;
- [0041] 通过扫描电子显微镜SEM对具有最终的纳米孔阵列的铝片成像,得到SEM图片,对SEM图片进行傅里叶变换得到傅里叶变换功率谱;纳米孔阵列类型为光子晶体结构,非晶光子结构或者完全无序结构,光子晶体结构的傅里叶变换功率谱为一系列明亮的点,非晶光子结构的傅里叶变换功率谱为一系列同心的圆环,即多个圆环的圆心相同且半径从内至外逐渐变大;满足非晶光子结构同时傅里叶变换功率谱的圆环对应的波长大于或等于LED发光波长的一半的纳米孔阵列为AAO图形,这样的非晶光子结构才会对光有更强的散射,从而提高大于全反射角的光的出射,增强LED出光效率;选择具有AAO图形的铝片作为AAO模板,AAO模板上的图形为孔阵列;
- [0042] 2) 制备具有AAO图形的硬模板:
- [0043] a) 采用纳米压印将AAO模板上的AAO图形转移到第一中间模板,第一中间模板采用有机物薄膜,第一中间模板上的图形为与AAO模板上的孔阵列互补的柱阵列;
- [0044] b) 在硬模板上涂敷双层胶,先涂覆的下层胶为用于剥离(lift-off)工艺的剥离胶,后涂覆的上层胶为压印胶;
- [0045] c) 将第一中间模板上的AAO图形压印在硬模板的双层胶上,脱模后,AAO图形转移至压印胶,采用氧气离子体刻蚀压印胶和剥离胶,将AAO图形转移到下层胶,并露出无图形区域的硬模板的表面;
- [0046] d) 在硬模板的表面蒸镀一层金属,用剥离胶对应的剥离液去除剥离胶;
- [0047] e) 以硬模板的表面残留的金属作为掩膜,采用增强耦合等离子体(ICP)刻蚀硬模板,再使用酸性溶液洗去残留的金属,得到表面具有AAO图形的硬模板,图形与初始的AAO模板互补,为柱阵列;
- [0048] 3) 制备具有AAO图形的第二中间模板:
- [0049] 利用纳米压印技术,将硬模板上的AAO图形转移到第二中间模板,第二中间模板采用有机物薄膜即软模板,第二中间模板上的图形为与硬模板的柱阵列互补的孔阵列;
- [0050] 4) 将AAO图形转移到封装结构的出光表面,包括两种情况:
- [0051] 一、出光表面为无电极的平面或者曲率较小的曲面,即出光表面的曲面不超出第二中间模板的有机物薄膜自然变形能力,不需施加外力就能使有机物薄膜贴合曲面;
- [0052] A. 已经完成装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光或其他颜色的LED器件;
- [0053] 封装结构的出光表面涂上透明的粘接剂,将第二中间模板具有AAO图形的一面朝

上贴装到封装结构的出光表面,使粘接剂固化,即完成用表面贴装转移AAO图形的过程,出光表面的图形为孔阵列;

[0054] B. 尚未装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光LED器件:

[0055] 在荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的上表面涂上透明的粘接剂,将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上贴装到荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的上表面,使粘接剂固化,即完成将第二中间模板上的AAO图形转移到荧光粉胶饼或荧光粉胶膜上表面的过程,再将表面具有AAO图形的荧光粉胶饼或荧光粉胶膜具有图形的一面朝上,切割成适合单个白光LED器件的尺寸,装配到尚未装配荧光粉胶饼或荧光粉胶膜的白光LED器件上,即完成用表面贴装转移AAO图形的过程,出光表面的图形为孔阵列;

[0056] 二、出光表面为曲率较大的曲面,即出光表面的曲面超出第二中间模板的有机物薄膜自然变形能力,需施加外力才能使有机物薄膜贴合曲面:

[0057] A. 已经完成装配帽状荧光粉的白光或其他颜色的LED器件:

[0058] 在封装结构的出光表面涂上LED封装材料作为压印胶,将第二中间模板做好抗粘处理后,将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在LED封装材料上,采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到压印胶表面,压印胶固化后,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到出光表面的过程,出光表面的图形为柱阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件;

[0059] B. 尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件:

[0060] 在帽状荧光粉的出光表面涂上LED封装材料作为压印胶,将第二中间模板做好抗粘处理后,将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在压印胶上,采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到帽状荧光粉的出光表面,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到帽状荧光粉的出光表面的过程,出光表面的图形为柱阵列,再将具有AAO图形的帽状荧光粉装配到尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件上,得到具有AAO图形的LED封装器件。

[0061] 其中,在步骤1)的a)中,铝片的纯度在97~99.9999%之间,厚度在0.1~1mm之间。采用高氯酸(HClO_4)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)的混合溶液,高氯酸(HClO_4)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)的体积比为1:1~1:10,对铝片进行电化学抛光,电化学抛光的温度在-5~15℃,电压5~30V,时间3~20min之间。一次阳极氧化反应的电解液用浓度0.01~1mol/L的磷酸溶液,电解电压150~250V,电解温度-10~10℃,氧化时间5~20h之间。

[0062] 在步骤1)的b)中,去氧化层溶液采用铬酸和磷酸的混合溶液,铬酸的质量分数为1%~20%,磷酸的质量分数2%~10%,温度60~100℃,浸泡时间4~10h之间。

[0063] 在步骤1)的c)中,二次阳极氧化采用的电解液与一次氧化采用的电解液相同,电解电压和温度也相同,二次阳极氧化的时间在5~30min之间。扩孔溶液采用与去氧化层一样的溶液,温度20~50℃之间,时间1~30min。

[0064] 在步骤1)的d)中,傅里叶变换功率谱的最内层圆环的内外半径的平均值与AAO图形的平均孔间距相等。AAO图形的平均孔间距由其AAO图形的径向分布函数的第一个峰位确

定。非晶光子结构的平均孔间距由电解液类型、电解电压和电解温度等参数进行调控,对于同一种电解液,电解电压越大,平均孔间距越大,而孔直径能够通过进一步的酸腐蚀扩孔过程进行扩大和调整。非晶光子结构的平均孔间距根据LED芯片的发光波长决定。对于白光LED,傅里叶变换的圆环需具有更宽的宽度。根据AAO傅里叶空间频率分布理论,非晶光子结构若具有较大的孔直径或占空比,更有利于提高大于全反射角的光的出射;为了有利于出光,非晶光子结构的孔排列有序度在0.02~0.2之间。这里的孔排列有序度定义为其径向分布函数的第一个峰的半高宽与其平均孔间距的比值。平均孔间距不变时,半高宽越小,则有序度越高,说明非晶光子结构越接近于光子晶体;半高宽越大,则无序度越高,说明非晶光子结构越接近于完全无序结构。

[0065] 在步骤2)的a)中,有机物薄膜采用中间聚合物模板IPS。有机物薄膜需满足的条件是常温下透明,能变形,加热时能软化并流动,玻璃化温度在100~200℃之间。有机物薄膜的厚度在0.05~0.5mm之间。清洗残留金属的酸性溶液为盐酸或硫酸。增强耦合等离子体ICP刻蚀硬模板得到的孔深度在100~1000nm之间。

[0066] 在步骤2)的b)中,硬模板采用蓝宝石或Si,硬模板能够多次压印使用。为了获得较深的刻蚀选择比,使用金属掩膜(如Ni等)。

[0067] 由于有机物薄膜的自然变形能力有限度,对大曲率的曲面就不适合用表面贴装的方法转移图形。如果有机物薄膜采用的是优选的IPS,则在曲面曲率小于等于0.15/mm时,可采用表面贴装的方法,曲面曲率大于0.15/mm时,采用压印的方法。对于步骤4)的第二种情况,纳米压印机器的压印压强在30~70bar之间,压强越大,即产生的真空流体静压力越大,便越能使有机物薄膜紧紧贴合于曲面,压印时间1~5min。

[0068] 在步骤4)的一中,粘接剂采用PDMS或硅树脂。粘接剂固化根据粘接剂的性质采用热固化或/和光固化。

[0069] 在步骤4)的二中,LED封装材料采用硅树脂。

[0070] 相比于传统的表面贴装和纳米压印技术,本发明的主要特点在于:

[0071] (1) 将傅里叶空间频率分布理论应用于AAO的设计中,以增加LED的出光效率,特别是白光LED的出光效率;

[0072] (2) 将AAO图形贴装在封装结构表面,相比制备在芯片表面具有更高的出光效率。封装结构表面既可以为平面,也可以是具有一定曲率的不超出AAO图形载体第二中间模板采用的有机物薄膜自然变形能力的曲面;

[0073] (3) 将AAO模板制备成硬模板,克服了AAO模板本身机械强度低的问题,可以重复使用;使用lift-off工艺可以获得反版的AAO硬模板;

[0074] (4) 采用软模板压印和流体静压力的方法,在大曲率封装表面制备纳米图形,提高出光效率;

[0075] (5) 采用白光荧光粉和纳米出光结构同时贴装,简化封装工艺,增加出光效率。

[0076] 本发明的优点:

[0077] (1) 利用傅里叶变换理论设计,非晶光子结构能够精准的与相关波长的光子作用,有效提高大于全反射角的光的透射,相比光子晶体结构,非晶光子结构对出光效率的提升更高,对白光LED的出光效率增加显著;

[0078] (2) 采用AAO模板制备非晶光子结构,工艺简单,成本低廉;通过改变电解液类型、

电解电压、温度和扩孔时间等,能够获得具有无周期性的有不同平均孔间距和孔直径的满足非晶光子结构特征的孔阵列,以便和LED芯片的发光波长匹配;同时利用压印,刻蚀工艺制备得到正版和反版的AAO硬模板;

[0079] (3) 采用纳米压印结合表面贴装的方式转移非晶光子结构到出光面为平面或小曲率曲面的LED封装器件,工艺简单可行,无需刻蚀,转移成本低;且这种纳米压印结合表面贴装的方法,既可以应用于单个LED封装器件,也可用于大面积LED封装结构阵列;

[0080] (4) 采用LED封装材料作为压印胶,通过压印使非晶光子结构也能直接转移到出光面为大曲率曲面的LED封装器件,工艺可行且较为简单,无需刻蚀。

附图说明

[0081] 图1为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例得到的AAO模板的扫描电子显微镜图;

[0082] 图2为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例得到的第一中间模板的扫描电子显微镜图;

[0083] 图3为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例将硬模板上的AAO图形转移到第二中间模板的过程示意图;

[0084] 图4为出光表面为小曲率曲面的LED封装器件示意图;

[0085] 图5为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例得到的具有AAO图形的出光表面为小曲率曲面的LED封装器件示意图;

[0086] 图6为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例用表面贴装为大面积LED封装结构阵列同时转移上AAO图形并分割得到单个器件的过程示意图;

[0087] 图7为出光表面为大曲率曲面的LED封装器件示意图;

[0088] 图8为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例用压印为大面积LED封装结构阵列同时转移上AAO图形并分割得到单个器件的过程示意图;

[0089] 图9为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例将有AAO图形的帽状荧光粉装配到尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件的过程示意图。

[0090] 图10为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例将第二中间模板上的AAO图形转移到荧光粉胶饼上表面的过程示意图;

[0091] 图11为根据本发明的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法的一个实施例将表面具有AAO图形的荧光粉胶饼装配到尚未装配荧光粉胶饼的白光LED器件的过程示意图。

具体实施方式

[0092] 下面结合附图,通过具体实施例,进一步阐述本发明。

[0093] 实施例一

[0094] 在本实施例中,制备具有AAO图形的小曲率曲面的GaN基蓝光LED封装器件,硬模板

上的图形为孔阵列。

[0095] 本实施例的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法,包括以下步骤:

[0096] 1) 利用二次阳极氧化法制备具有AAO图形的非晶光子结构的AAO模板:

[0097] a) 将高纯度的铝片进行电化学抛光后,将铝片作为阳极浸入恒温的0.005~0.5mol/L磷酸电解液中进行一次阳极氧化反应,温度在-7~5℃之间,产生初步的自组装的纳米孔阵列;

[0098] b) 将一次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的去氧化层溶液中,去除铝片表面的氧化层,留下纳米凹痕阵列;

[0099] c) 将具有纳米凹痕阵列的铝片作为阳极浸入恒温的0.005~0.5mol/L磷酸电解液中进行二次阳极氧化反应,沿着纳米凹痕向下延伸产生纳米孔,在铝片上形成二次阳极反应后的纳米孔阵列,纳米孔的深度由二次阳极氧化反应的时间控制;

[0100] d) 将二次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的铬酸和磷酸的混合溶液中对纳米孔的直径进行扩大,纳米孔的直径由浸泡的时间控制,在铝片上形成最终的纳米孔阵列;

[0101] e) 用扫描电子显微镜(SEM)检查铝片表面形成的最终的纳米孔阵列;

[0102] 通过扫描电子显微镜SEM对具有最终的纳米孔阵列的铝片成像,得到SEM图片,对SEM图片进行傅里叶变换得到傅里叶变换功率谱;满足非晶光子结构同时傅里叶变换功率谱的圆环对应的波长大于或等于LED发光波长的一半的纳米孔阵列为AAO图形,这样的非晶光子结构才会对光有更强的散射,从而提高大于全反射角的光的出射,增强LED出光效率;选择具有AAO图形的铝片作为AAO模板,AAO模板上的图形为孔阵列;根据AAO傅里叶空间频率理论,要提高波长在450nm左右的蓝光LED器件出光效率,AAO图形的平均孔间距在250nm-900nm左右,优选450nm,对应电解电压在180-190V,AAO图形的平均孔间距可由AAO图形的径向分布函数的第一个峰的位置确定,扩孔后的孔直径应尽可能大,对于450nm的平均孔间距,孔直径为300-450nm,如图1所示。

[0103] 2) 制备具有AAO图形的硬模板:

[0104] a) 将AAO模板用三甲基氟硅烷熏蒸0.5~2h或浸泡1~10min后烘干在AAO表面形成单分子抗粘层,将AAO模板与第一中间模板一起放入纳米压印设备的托盘,第一中间模板采用中间聚合物模板IPS,AAO模板的图形朝上,第一中间模板覆盖于AAO模板之上,采用纳米压印机的热压印功能,压印温度150-170℃,高于IPS的玻璃化温度即可,压印压强35bar,将AAO模板上的AAO图形转移到第一中间模板,第一中间模板上的图形为与AAO模板上的孔阵列互补的柱阵列,如图2所示;

[0105] b) 在硬模板上均匀涂敷纳米压印胶;

[0106] c) 将第一中间模板上的AAO图形压印在硬模板的纳米压印胶上,脱模后,AAO图形转移至压印胶,进行干法刻蚀得到具有AAO图形的硬模板,图形与初始的AAO模板一致,为孔阵列。

[0107] 3) 制备具有AAO图形的第二中间模板:

[0108] 利用纳米压印技术,将硬模板1上的AAO图形转移到第二中间模板2,如图3所示,第二中间模板采用IPS即软模板,第二中间模板上的图形为与硬模板的孔阵列互补的柱阵列;

[0109] 4) 将AAO图形转移到曲率较小的封装结构(如图4)的出光表面:

[0110] 封装结构3内具有LED芯片4,封装结构3的出光表面涂上透明的粘接剂6,透明的粘接剂6采用PDMS,将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上贴装到封装结构的出光表面,包括两种方式:

[0111] 第一种方式是先将第二中间模板切割成适合单个器件的尺寸,再将切割后的第二中间模板具有AAO图形的一面朝上压贴到封装结构涂有PDMS的出光面,100℃加热30min使PDMS固化,就完成了非晶光子结构的转移过程,如图5所示;

[0112] 第二种方法是将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上压贴到大面积多个LED封装结构阵列上,100℃加热30min使PDMS固化,再采取分割的方法得到单个器件,如图6所示;

[0113] 完成用表面贴装转移AAO图形的过程之后,出光表面的图形为柱阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件。

[0114] 实施例二

[0115] 在本实施例中,制备具有AAO图形的大曲率曲面的GaN基蓝光LED封装器件,硬模板上的图形为孔阵列。

[0116] 本实施例的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法,包括以下步骤:

[0117] 1) 利用二次阳极氧化法制备具有AAO图形的非晶光子结构的AAO模板:

[0118] a) 将高纯度的铝片进行电化学抛光后,将铝片作为阳极浸入恒温的0.005~0.5mol/L磷酸电解液中进行一次阳极氧化反应,温度在-7~5℃之间,产生初步的自组装的纳米孔阵列;

[0119] b) 将一次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的去氧化层溶液中,去除铝片表面的氧化层,留下纳米凹痕阵列;

[0120] c) 将具有纳米凹痕阵列的铝片作为阳极浸入恒温的0.005~0.5mol/L磷酸电解液中进行二次阳极氧化反应,沿着纳米凹痕向下延伸产生纳米孔,在铝片上形成二次阳极反应后的纳米孔阵列,纳米孔的深度由二次阳极氧化反应的时间控制;

[0121] d) 将二次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的铬酸和磷酸的混合溶液中对纳米孔的直径进行扩大,纳米孔的直径由浸泡的时间控制,在铝片上形成最终的纳米孔阵列;

[0122] e) 用扫描电子显微镜(SEM)检查铝片表面形成的最终的纳米孔阵列;

[0123] 通过扫描电子显微镜SEM对具有最终的纳米孔阵列的铝片成像,得到SEM图片,对SEM图片进行傅里叶变换得到傅里叶变换功率谱;满足非晶光子结构同时傅里叶变换功率谱的圆环对应的波长大于或等于LED发光波长的一半的纳米孔阵列为AAO图形,这样的非晶光子结构才会对光有更强的散射,从而提高大于全反射角的光的出射,增强LED出光效率;选择具有AAO图形的铝片作为AAO模板,AAO模板上的图形为孔阵列;根据AAO傅里叶空间频率理论,要提高波长在450nm左右的蓝光LED器件出光效率,AAO图形的平均孔间距在250nm-900nm左右,优选450nm,对应电解电压在180-190V,AAO图形的平均孔间距可由AAO图形的径向分布函数的第一个峰的位置确定,扩孔后的孔直径应尽可能大,对于450nm的平均孔间距,孔直径为300-450nm,如图1所示。

[0124] 2) 制备具有AAO图形的硬模板:

[0125] a) 将AAO模板用三甲基氟硅烷熏蒸0.5~2h或浸泡1~10min后烘干在AAO表面形成单分子抗粘层,将AAO模板与第一中间模板一起放入纳米压印设备的托盘,第一中间模板采

用中间聚合物模板IPS, AAO模板的图形朝上, 第一中间模板覆盖于AAO模板之上, 采用纳米压印机的热压印功能, 压印温度150-170℃, 高于IPS的玻璃化温度即可, 压印压强35bar, 将AAO模板上的AAO图形转移到第一中间模板, 第一中间模板上的图形为与AAO模板上的孔阵列互补的柱阵列, 如图2所示;

[0126] b) 在硬模板上均匀涂敷纳米压印胶;

[0127] c) 将第一中间模板上的AAO图形压印在硬模板的纳米压印胶上, 脱模后, AAO图形转移至纳米压印胶, 进行干法刻蚀得到具有AAO图形的硬模板, 图形与初始的AAO模板一致, 为孔阵列。

[0128] 3) 制备具有AAO图形的第二中间模板:

[0129] 利用纳米压印技术, 将硬模板1上的AAO图形转移到第二中间模板2, 如图3所示, 第二中间模板采用IPS即软模板, 第二中间模板上的图形为与硬模板的孔阵列互补的柱阵列;

[0130] 4) 将AAO图形转移到曲率较大的封装结构的出光表面:

[0131] 在大面积LED封装结构阵列的每一个器件(如图7所示)的出光表面涂上厚度100nm~1mm的硅树脂的LED封装材料5作为压印胶, 将第二中间模板做好抗粘处理后, 将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在压印胶上, 采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面, 密封膜的内部抽真空, 外部用纳米压印机器施加35bar的压力, 从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面, AAO图形就被压印到压印胶表面, 100℃加热1h使压印胶固化后, 剥离第二中间模板, 即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到出光表面的过程, 出光表面的图形为孔阵列, 再对大面积LED封装结构阵列进行分割, 如图8所示, 得到单个的具有AAO图形的LED封装器件, 图8中, 白色箭头表示压力方向, 黑色箭头表示操作顺序。

[0132] 实施例三

[0133] 在本实施例中, 制备具有AAO图形的大曲率曲面的白光LED封装器件, 硬模板上的图形为柱阵列。

[0134] 本实施例的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法, 包括以下步骤:

[0135] 1) 利用二次阳极氧化法制备具有AAO图形的非晶光子结构的AAO模板:

[0136] a) 将高纯度的铝片进行电化学抛光后, 将铝片作为阳极浸入恒温的磷酸电解液中进行一次阳极氧化反应, 产生初步的自组装的纳米孔阵列;

[0137] b) 将一次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的去氧化层溶液中, 去除铝片表面的氧化层, 留下纳米凹痕阵列;

[0138] c) 将具有纳米凹痕阵列的铝片作为阳极浸入恒温的铬酸和磷酸的混合溶液的电解液中进行二次阳极氧化反应, 沿着纳米凹痕向下延伸产生纳米孔, 在铝片上形成二次阳极反应后的纳米孔阵列, 纳米孔的深度由二次阳极氧化反应的时间控制, 电解电压为200~250V, 对应平均孔间距500nm~625nm, 由于这里的电解电压明显偏离于190V, 在190V这个电压下用磷酸溶液获得高有序度的纳米孔阵列, 电解电压为200~250V下获得的纳米孔阵列有序度更低, 其傅里叶变换的圆环将更加宽, 满足AAO傅里叶空间频率理论对可见光有较强散射的要求。同时扩孔后的孔直径应尽可能大, 至少超过平均孔间距的0.5倍;

[0139] d) 将二次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的铬酸和磷酸的混合溶液中对纳米孔

的直径进行扩大,纳米孔的直径由浸泡的时间控制,在铝片上形成最终的纳米孔阵列;

[0140] e) 用扫描电子显微镜(SEM)检查铝片表面形成的最终的纳米孔阵列;

[0141] f) 通过扫描电子显微镜SEM对具有最终的纳米孔阵列的铝片成像,得到SEM图片,对SEM图片进行傅里叶变换得到傅里叶变换功率谱;满足非晶光子结构同时傅里叶变换功率谱的圆环对应的波长大于或等于LED发光波长的一半的纳米孔阵列为AAO图形,这样的非晶光子结构才会对光有更强的散射,从而提高大于全反射角的光的出射,增强LED出光效率;选择具有AAO图形的铝片作为AAO模板,AAO模板上的图形为孔阵列;根据AAO傅里叶空间频率理论,要提高波长在450nm左右的蓝光LED器件出光效率,AAO图形的平均孔间距在250nm-900nm左右,优选450nm,对应电解电压在180-190V,AAO图形的平均孔间距可由AAO图形的径向分布函数的第一个峰的位置确定,扩孔后的孔直径应尽可能大,对于450nm的平均孔间距,孔直径为300-450nm;

[0142] 2) 制备具有AAO图形的硬模板:

[0143] a) 采用纳米压印将AAO模板上的AAO图形转移到第一中间模板,第一中间模板采用有机物薄膜,第一中间模板上的图形为与AAO模板上的孔阵列互补的柱阵列;

[0144] b) 对蓝宝石衬底作为硬模板进行清洗后,在蓝宝石衬底上涂敷双层胶,先涂覆的下层胶为用于剥离(lift-off)工艺的剥离胶LOR-3B,厚度为300nm,后涂覆的上层胶为压印胶TU7-300,厚度为300nm,在高温下前烘,100℃烘4min;

[0145] c) 将第一中间模板上的AAO图形压印在硬模板的双层胶上,压印压强35bar,压印温度60-90℃,并采用紫外辐照使压印胶固化成型,脱模后,AAO图形转移至压印胶,采用氧气离子体刻蚀压印胶和剥离胶,将AAO图形转移到剥离胶,并露出无图形区域的硬模板的表面;

[0146] d) 在硬模板的表面蒸镀一层镍金属,厚度不超过剩余图形高度的三分之一,用剥离胶对应的剥离液Removal PG,60℃加热,浸泡30min,并用超声清洗仪超声去除剥离胶;

[0147] e) 以硬模板的表面残留的金属作为掩膜,采用增强耦合等离子体ICP刻蚀硬模板,再使用盐酸或硫酸洗去残留的金属,得到表面具有AAO图形的硬模板,图形与初始的AAO模板互补,为柱阵列;硬模板表面的柱阵列的高度通过ICP刻蚀时间进行控制,控制在100~1000nm;最后用三甲基氟硅烷作为抗粘剂对蓝宝石衬底进行抗粘处理,即得到具有AAO图形的硬模板,图形为柱阵列;

[0148] 3) 制备具有AAO图形的第二中间模板:

[0149] 利用纳米压印技术,将硬模板上的AAO图形转移到第二中间模板,第二中间模板采用有机物薄膜即软模板,第二中间模板上的图形为与硬模板的柱阵列互补的孔阵列;

[0150] 4) 将AAO图形转移到曲率较大的封装结构的出光表面:

[0151] 在帽状荧光粉8的出光表面涂上LED封装材料5,LED封装材料5采用硅树脂作为压印胶,将第二中间模板做好抗粘处理后,将第二中间模板有图形的一面朝下覆盖在压印胶7上,采用密封膜覆盖在第二中间模板的外表面,密封膜的内部抽真空,外部用纳米压印机器施加30~70bar的压力,从而通过真空流体静压力使得第二中间模板紧紧贴合出光表面的曲面,AAO图形就被压印到帽状荧光粉的出光表面,剥离第二中间模板,即完成通过软模板压印和流体静压力结合将AAO图形转移到帽状荧光粉的出光表面的过程,出光表面的图形为柱阵列,再将具有AAO图形的帽状荧光粉装配到尚未装配帽状荧光粉的白光LED器件上,如图9

所示,得到具有AAO图形的LED封装器件。

[0152] 实施例四

[0153] 在本实施例中,制备具有AAO图形的小曲率曲面的白光LED封装器件,硬模板上的图形为孔阵列。

[0154] 本实施例的用非晶光子结构提高LED封装器件出光效率的制备方法,包括以下步骤:

[0155] 1) 利用二次阳极氧化法制备具有AAO图形的非晶光子结构的AAO模板:

[0156] a) 将高纯度的铝片进行电化学抛光后,将铝片作为阳极浸入恒温的磷酸电解液中进行一次阳极氧化反应,产生初步的自组装的纳米孔阵列;

[0157] b) 将一次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的去氧化层溶液中,去除铝片表面的氧化层,留下纳米凹痕阵列;

[0158] c) 将具有纳米凹痕阵列的铝片作为阳极浸入恒温的铬酸和磷酸的混合溶液的电解液中进行二次阳极氧化反应,沿着纳米凹痕向下延伸产生纳米孔,在铝片上形成二次阳极反应后的纳米孔阵列,纳米孔的深度由二次阳极氧化反应的时间控制,电解电压为200~250V,对应平均孔间距500nm~625nm,由于这里的电解电压明显偏离于190V,在190V这个电压下用磷酸溶液获得高有序度的纳米孔阵列,电解电压为200~250V下获得的纳米孔阵列有序度更低,其傅里叶变换的圆环将更加宽,满足AAO傅里叶空间频率理论对可见光有较强散射的要求。同时扩孔后的孔直径应尽可能大,至少超过平均孔间距的0.5倍;

[0159] d) 将二次阳极氧化反应后的铝片浸入恒温的铬酸和磷酸的混合溶液中对纳米孔的直径进行扩大,纳米孔的直径由浸泡的时间控制,在铝片上形成最终的纳米孔阵列;

[0160] e) 用扫描电子显微镜(SEM)检查铝片表面形成的最终的纳米孔阵列;

[0161] f) 通过扫描电子显微镜SEM对具有最终的纳米孔阵列的铝片成像,得到SEM图片,对SEM图片进行傅里叶变换得到傅里叶变换功率谱;满足非晶光子结构同时傅里叶变换功率谱的圆环对应的波长大于或等于LED发光波长的一半的纳米孔阵列为AAO图形,这样的非晶光子结构才会对光有更强的散射,从而提高大于全反射角的光的出射,增强LED出光效率;选择具有AAO图形的铝片作为AAO模板,AAO模板上的图形为孔阵列;根据AAO傅里叶空间频率理论,要提高波长在450nm左右的蓝光LED器件出光效率,AAO图形的平均孔间距在250nm-900nm左右,优选450nm,对应电解电压在180-190V,AAO图形的平均孔间距可由AAO图形的径向分布函数的第一个峰的位置确定,扩孔后的孔直径应尽可能大,对于450nm的平均孔间距,孔直径为300-450nm;

[0162] 2) 是制备具有AAO图形的硬模板:

[0163] a) 将AAO模板用三甲基氟硅烷熏蒸0.5~2h或浸泡1~10min后烘干在AAO表面形成单分子抗粘层,将AAO模板与第一中间模板一起放入纳米压印设备的托盘,第一中间模板采用中间聚合物模板IPS,AAO模板的图形朝上,第一中间模板覆盖于AAO模板之上,如图2所示,采用纳米压印机的热压印功能,压印温度150-170℃,高于IPS的玻璃化温度即可,压印压强35bar,将AAO模板上的AAO图形转移到第一中间模板,第一中间模板上的图形为与AAO模板上的孔阵列互补的柱阵列;

[0164] b) 在硬模板上均匀涂敷纳米压印胶;

[0165] c) 将第一中间模板上的AAO图形压印在硬模板的胶体上,脱模后,AAO图形转移至

压印胶,进行干法刻蚀得到具有AAO图形的硬模板,图形与初始的AAO模板一致,为孔阵列。

[0166] 3) 制备具有AAO图形的第二中间模板:

[0167] 利用纳米压印技术,将硬模板1上的AAO图形转移到第二中间模板2,第二中间模板采用IPS即软模板,第二中间模板上的图形为与硬模板的孔阵列互补的柱阵列;

[0168] 4) 将AAO图形转移到曲率较小的封装结构的出光表面:

[0169] 在荧光粉胶饼9的上表面涂上透明的粘接剂,将第二中间模板具有AAO图形的一面朝上通过作为透明的粘接剂的硅树脂贴装到荧光粉胶饼的上表面,100℃加热1h使硅树脂固化,即完成将第二中间模板上的AAO图形转移到荧光粉胶饼上表面的过程,如图10所示,再将表面具有AAO图形的荧光粉胶饼具有图形的一面朝上,切割成适合LED封装结构的尺寸,装配到尚未装配荧光粉胶饼的白光LED器件上,即完成用表面贴装转移AAO图形的过程,出光表面的图形为柱阵列,得到具有AAO图形的LED封装器件,如图11所示。

[0170] 最后需要注意的是,公布实施例的目的在于帮助进一步理解本发明,但是本领域的技术人员可以理解:在不脱离本发明及所附的权利要求的精神和范围内,各种替换和修改都是可能的。因此,本发明不应局限于实施例所公开的内容,本发明要求保护的范围以权利要求书界定的范围为准。

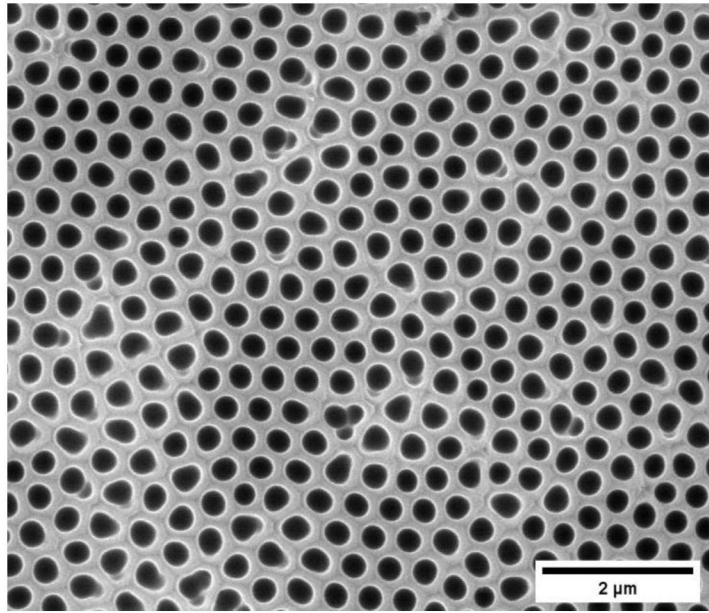


图1

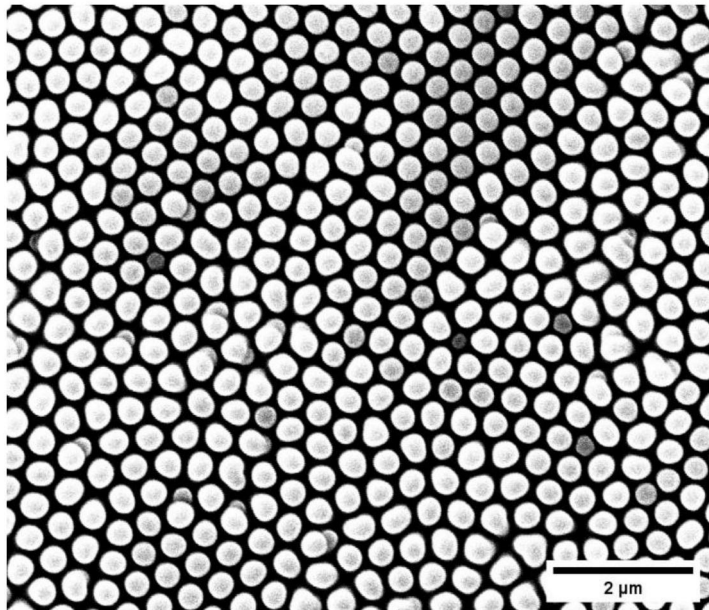


图2

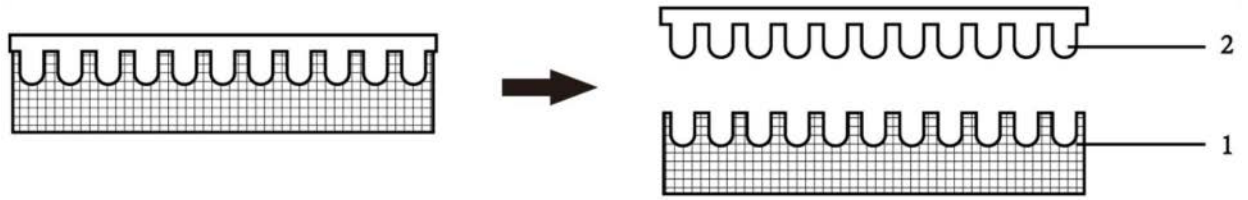


图3

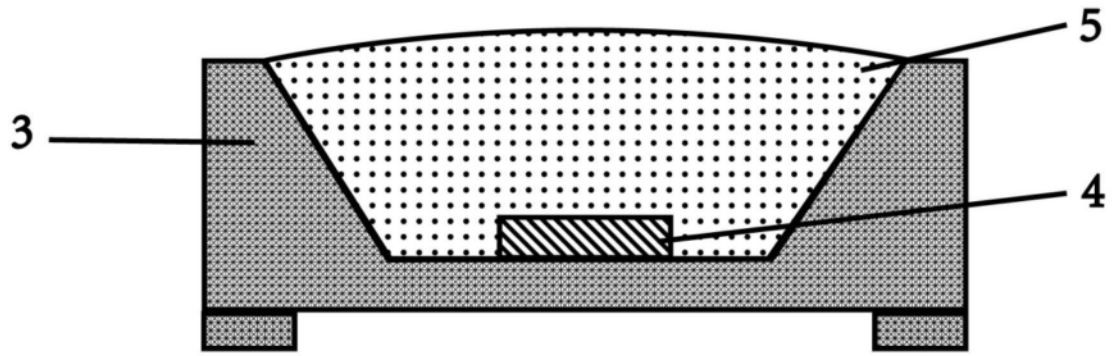


图4

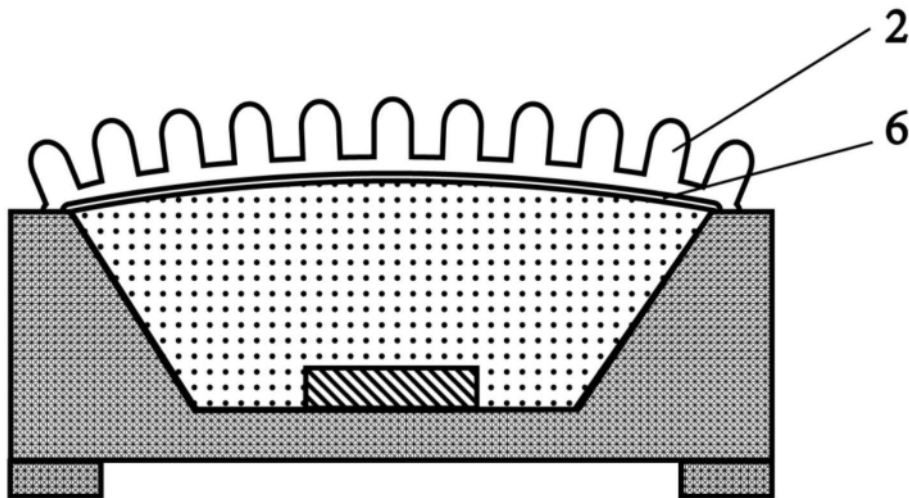


图5

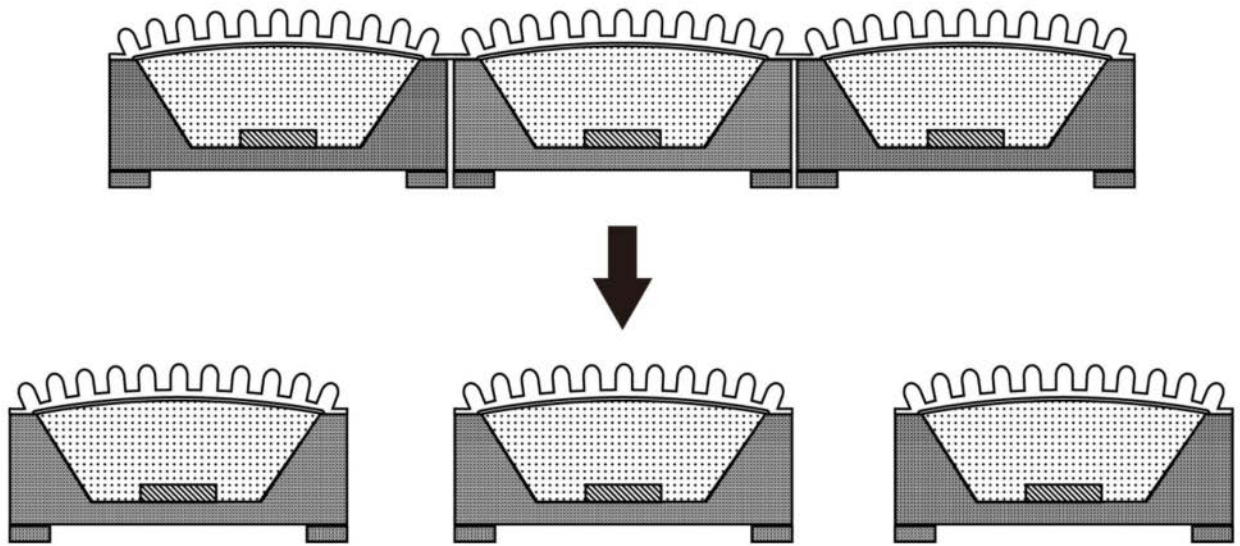


图6

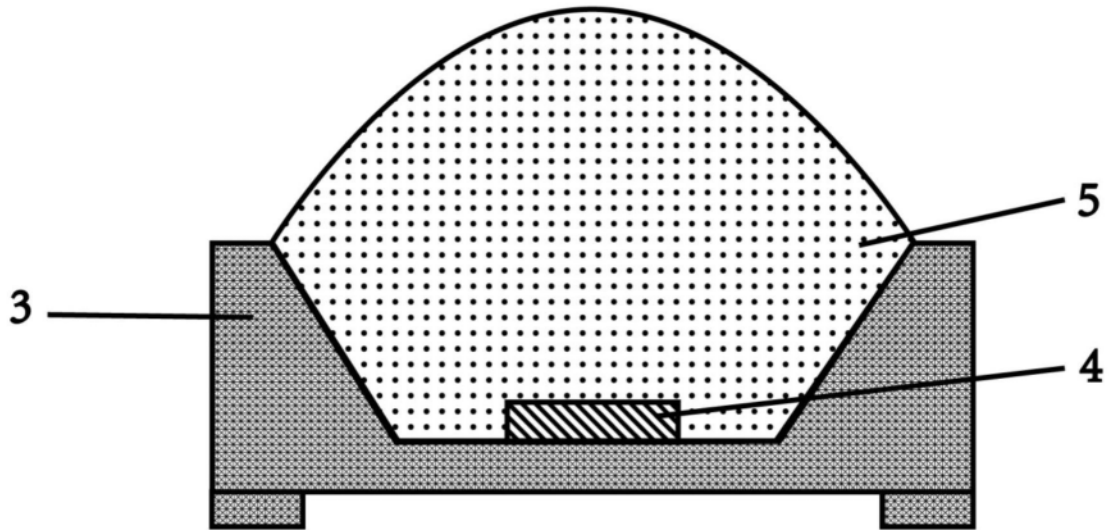


图7

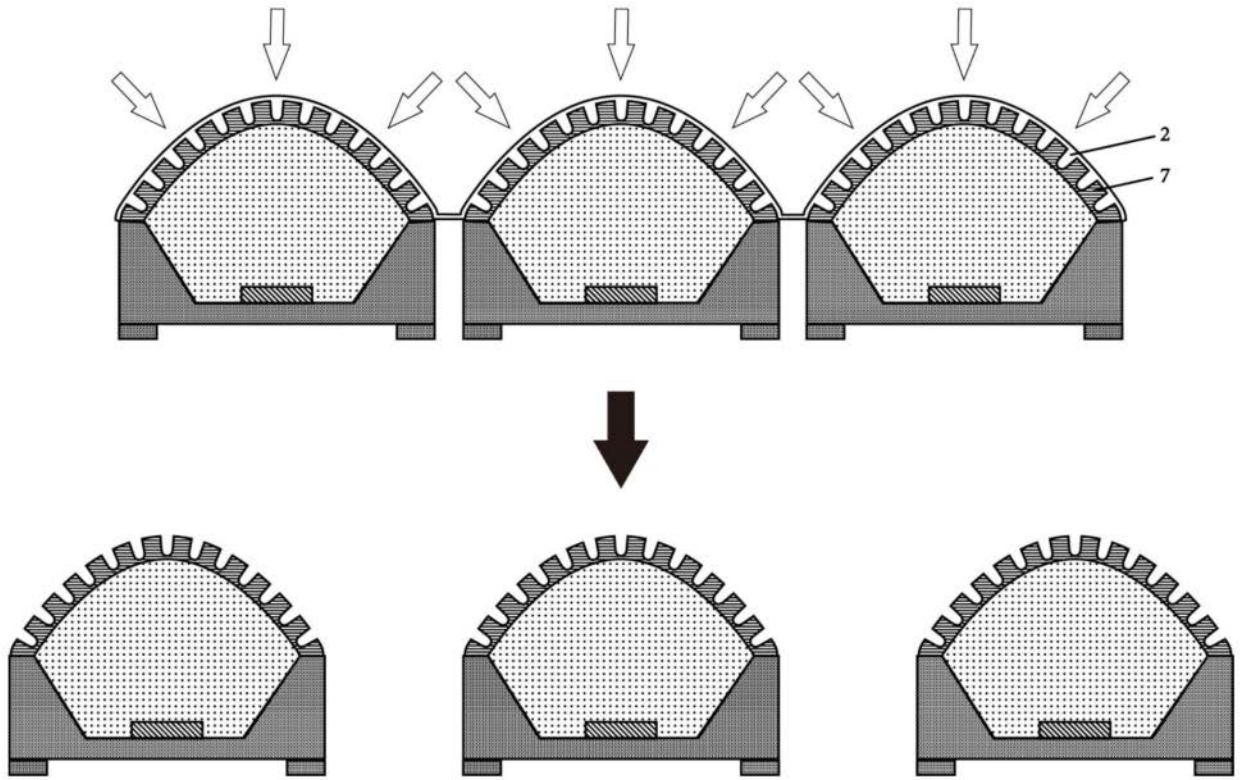


图8

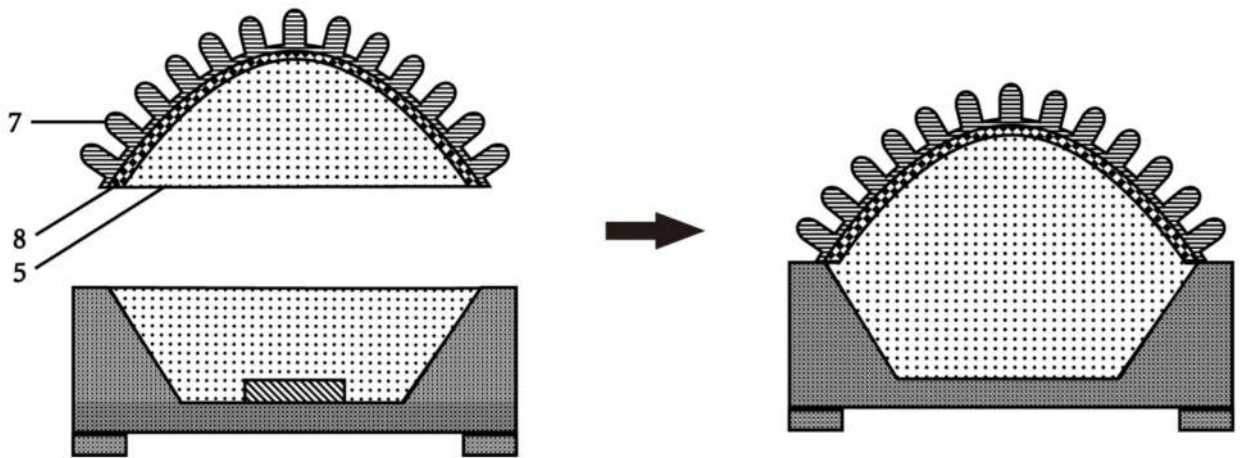


图9

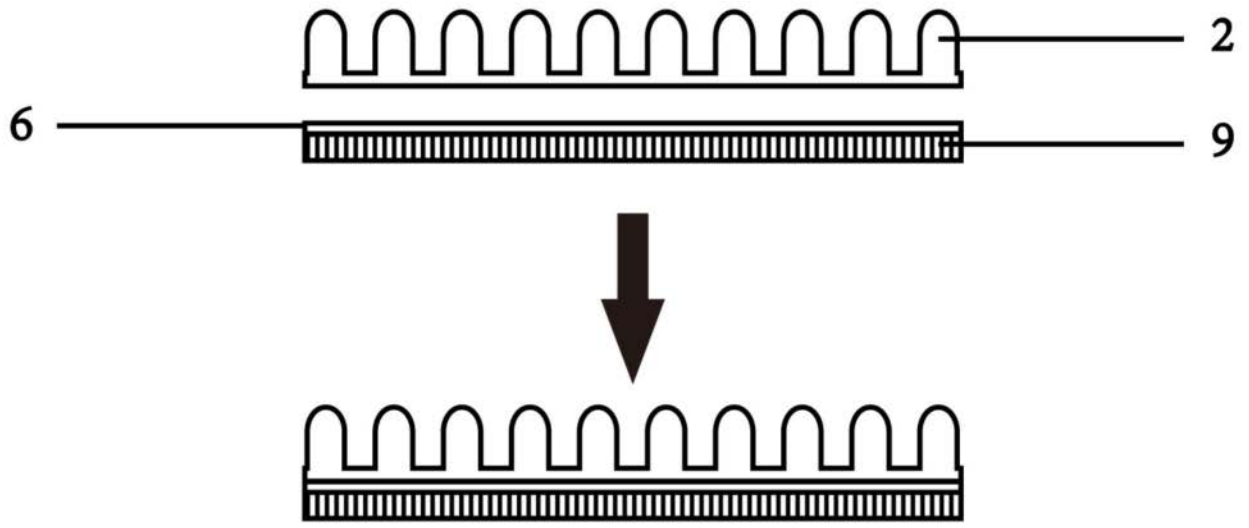


图10

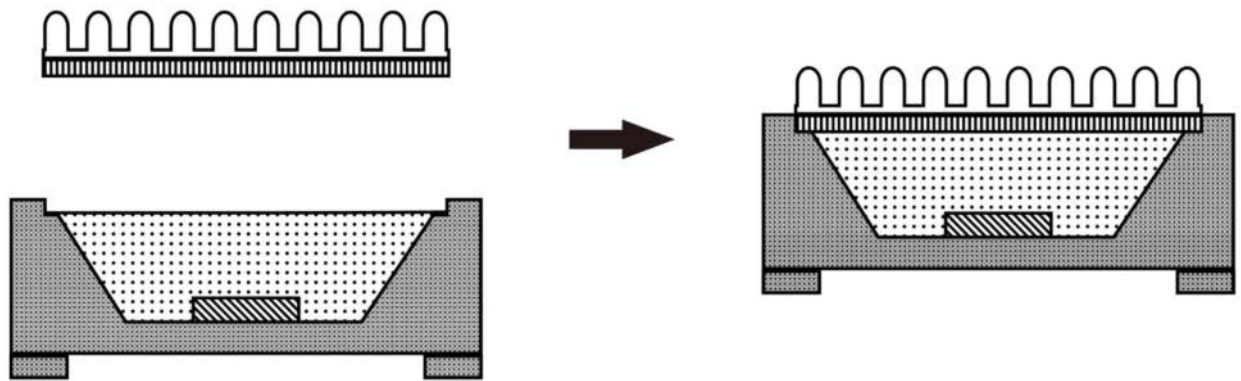


图11