荧光粉沉降对发光二极管光色特性的影响

庄允益^{1,3},王 勇¹,李占国¹,李文博²,杨 磊²,邹 军³*

¹长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室,吉林 长春 130022; ²浙江亿米光电科技有限公司,浙江 嘉兴 314100; ³上海应用技术大学理学院,上海 201418

摘要 针对白光发光二极管(LED)器件封装中存在的荧光粉沉淀现象,对点胶后不同静置时间下白光 LED 的光 学性能和色坐标集中度进行了研究。研究结果表明,当荧光粉静置时间在 0~30 min 时,色坐标落点较为集中,中 心坐标位于色容差 7 SDCM 内;30~40 min 时,落点较为分散,中心坐标超出色容差。模拟了白光 LED 灯具在热 学平衡时的热量分布,结果显示 LED 灯具的工作温度满足工业生产的需求。

关键词 材料;白光发光二极管;光学一致性;荧光粉沉降;色坐标

中图分类号 TN383+.1 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP54.101601

Effect of Phosphor Sedimentation on Photochromic Properties of Light Emitting Diodes

Zhuang Yunyi^{1,3}, Wang Yong¹, Li Zhanguo¹, Li Wenbo², Yang Lei², Zou Jun³

¹ State Key Laboratory on High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

² Zhejiang Emitting Optoelectronic Technology Co., Ltd., Jiaxing, Zhejiang 314100, China; ³ College of Sciences, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China

Abstract Aiming at the phenomenon of phosphor sedimentation during white light emitting diode (LED) package, the optical properties and the concentration ratios of color coordinates of a white LED after dispensing are studied under different standing time. The study results show that, when the standing time is between 0 and 30 min, the color coordinates are in the range of 7 SDCM color tolerance; when the standing time is between 30 min and 40 min, the color coordinate setting is dispersive whose center coordinates are out of the range of color tolerance. The heat distribution of white LED lamps at the heat balance is simulated and the results show that the working temperature of light emitting diode lamps meets the requirements of industrial production.

Key words materials; white light emitting diode; optical consistency; phosphor sedimentation; color coordinates OCIS codes 160.2540; 230.3670; 150.2950; 170.6280; 120.6810

1引言

白光发光二极管(LED)是继白炽灯、荧光灯之后照明技术的又一次重大突破。作为新型的高效固态冷光源,LED具有环保、节能、体积小、寿命长、性能稳定、价格低廉、亮度高等众多优点^[1-3],在照明领域中展现出了

收稿日期: 2017-02-22; 收到修改稿日期: 2017-05-10

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(51302171)、国家自然科学基金(11474036)、上海市自然科学基金(12ZR1430900)、上海应用技术学院人才计划(YJ2014-04)、上海市学科能力建设项目(14500503300)、上海市产学研合作项目(沪CXY-2013-61)、上海联盟计划项目(Lm201547)

作者简介: 庄允益(1991—),男,硕士研究生,主要从事半导体材料与器件方面的研究。E-mail: zhuangyunyi0802@163.com **导师简介**: 王 勇(1978—),男,硕士,副研究员,硕士生导师,主要从事光电子器件方面的研究。

E-mail: eeywang@gmail.com

* 通信联系人。E-mail: zoujun@sit.edu.cn

广泛的应用前景。

就照明而言,需求较大的是白色光源,而白光是一种复合光。根据 LED 发光原理,实现白光 LED 主要有三种途径^[4-5]:1)利用近紫外光 LED 芯片激发红、绿、蓝荧光粉实现白光^[6-9];2)把红、绿、蓝三种高亮度的 LED 芯片按照发光强度为 6:3:1的比例组合成白光^[10];3)利用蓝光 LED 芯片与黄色荧光粉的组合实现白光 LED^[11]。而业内制作白光较为普遍的方式是,将激发黄色荧光粉产生的峰值波长为 550 nm 左右的黄光与原有的峰值波长为 460 nm 左右的蓝光芯片混合而产生白光。这种方法适合制作冷色调光源,但白光 LED 的效率指标会同时受到蓝光 LED 芯片和荧光粉两者性能的制约。另外,白光 LED 发射光谱在红光区域的光强很弱,很难实现低色温、高显色的性能^[12-13]。而荧光粉在硅胶固化过程中极易发生沉降^[14],由沉降造成的荧光粉分布不均匀对白光 LED 色区集中度^[15]以及光学一致性^[16]有很大影响。

在中小功率暖色调白光 LED 的商业化生产中,LED 光源的显色指数要求较高,因此选用绿色荧光粉替换 黄色荧光粉,其中加入少量的红色荧光粉可以起到调节显色指数的作用。另外,由于单颗 LED 器件封装所需 要的荧光粉胶剂量较少,荧光粉含量及其在胶体中的分布变化易影响封装样品的色坐标分布和色容差的控制, 导致 LED 产品的色坐标稳定性差,从而出现大量的不良品,降低了生产效率,增加了实际的生产成本。本文结 合实际封装生产情况,研究了荧光粉沉降的速率与封装样品色坐标集中度以及器件光学性能的关系,研究结果 为 LED 的商业化应用提供了一定的指导。

2 实 验

白陶瓷基板具有与半导体材料相近的热膨胀系数和较好的耐热性能,能有效地解决白光 LED 散热及高温 工艺问题,并且其成本相对较低,故选择在白陶瓷件基板上制备白光 LED 光源。在芯片选择方面,由于白光 LED 的色坐标会受到芯片波长与亮度的影响,因此在实验中选择波长和亮度范围较为集中的蓝光 LED 芯片, 以避免芯片参数对后续实验结果的分析造成影响。所选蓝光芯片的尺寸为 914.4 mm×2032 mm,芯片主波长 范围为 450~452.5 nm,亮度范围为 480~500 mW,芯片的单颗电压范围为 118~120 V。胶水选用双组份 A/B 有机硅聚二甲基硅氧烷,其室温下的混合粘度为 5000 mPa•s,A/B 胶混合后密度为 1.03 g•cm⁻³。混合使用绿 色荧光粉和红色荧光粉,其中绿粉选用稳定性好的含镥的钇铝石榴石(YAG)绿粉,而少量红色荧光粉对白光 LED 显色指数的提高及色温的改善有着极其显著的作用。

如图 1 所示,通过固晶、焊线、围胶、点胶等工艺来完成整个白光 LED 器件的封装。在点胶过程中,荧光粉胶经搅拌机充分搅拌并脱泡后倒入点胶筒,在 30 min 内使用完。在点胶完成后,将样品放入待烤料盒中,待荧光粉胶完全覆盖芯片后送入烤箱进行烘烤,单次放满 1/4 盒,放置时间大概为 6~10 min。因此,假设荧光粉胶体存在沉淀现象主要发生在这两个部分:1)在点胶筒中,荧光粉在点胶机自动点胶的这段时间内向下沉淀^[17];2)在芯片上,荧光粉在放置和固化过程中沉淀。单次配胶剂量控制在 30 min 内点完,点胶机中的荧光粉胶置于室温下,胶体粘度较大,因此,在点胶完成前的过程中,沉淀的影响几乎可以忽略不计。但每次点胶完成后放置的时间不尽相同,荧光粉的沉淀量也不同,因此会对 LED 色坐标的集中度造成一定的影响。



图 1 3000 K 白光 LED 工艺流程图 Fig. 1 Process flow diagrams of 3000 K white LED

101601-2

激光与光电子学进展

鉴于 3000 K 色温是商用 LED 最为普遍的一种色温,故本实验的设计对象是 3000 K 的白光 LED。根据 LED 工艺中的配粉原则,为了满足显色指数大于 80 的条件,经过多次调配,得到 A、B、绿粉、红粉之间的质量比为 1.8:1.8:1.3892:0.125。为了验证荧光粉在封装胶中存在沉降的现象,设定了 7 组定性实验,每组点 胶后静置时间分别为 0,2,5,10,20,30,40 min,实验的目的在于通过控制荧光粉胶的沉淀时间来对比器件 的色坐标集中度以及光学性能。

YAG 荧光粉是当下工艺最成熟也最适用于大功率 LED 封装的荧光粉,该种荧光粉呈结晶粉末状,其颗粒近似球形^[18],形貌如图 2(a)所示。荧光粉胶沉降可以看作是流体的运动,会受到自身重力 F_g、液体浮力 F₀ 和相对阻力 f 的作用^[19],如图 2(b)所示。



图 2 荧光粉颗粒(a)形貌图与(b)在静止流体中的受力图

Fig. 2 (a) Morphology and (b) force diagrams in static liquid of phosphor grain

荧光粉与硅胶的混合物粘度较大,当颗粒较小时,其初始沉降速度和最终沉降速度无明显差别,加速度 可以忽略不计。当颗粒相对稳定时或均匀下降时,阻力 f^[20]可以表示为

$$f = F_{\rm g} - F_{\rm 0} = \frac{1}{6} \pi d^{3} (\rho_{\rm mix} - \rho_{\rm 0}) g , \qquad (1)$$

式中 d 为荧光粉颗粒的平均中位粒径; $\rho_{mix} = m_{mix}/v_{mix}$ 为混合物的密度,其中 m_{mix} 为混合物的质量, v_{mix} 为 混合物的体积; ρ_0 为硅胶的密度; g 为重力。

根据斯托克斯定律,荧光粉颗粒在沉降时所受的阻力 f^[20]又可表示为

$$f = 3\pi d\eta v, \tag{2}$$

式中 η 为硅胶的混合粘度系数, υ 为荧光粉固体颗粒沉降的速度。由(1)式和(2)式可得颗粒沉降速度[20]为

$$v = \frac{d^{2}(\rho_{\rm mix} - \rho_{0})}{18\eta}g.$$
 (3)

3 分析与讨论

由(3)式可知,在牛顿流体中,荧光粉固体颗粒的沉降速度与其平均中位粒径及密度成正比,与硅胶的粘度成反比。经计算得到混合物的密度为 5.73 g•cm⁻³,颗粒的沉降速度大约为 1.69×10⁻⁸ m•s⁻¹,可见室温下荧光粉沉降非常缓慢。绿色荧光粉的密度为 6.2 g•cm⁻³,红色荧光粉的密度为 3.1 g•cm⁻³。当荧光粉胶中的荧光粉全为绿色荧光粉或红色荧光粉时,其沉降速度之比为 2.49,说明绿色荧光粉在胶体中的沉降速度明显快于红色荧光粉的。而红色荧光粉在整个荧光粉中所占的质量分数仅为 8.2%,因此,可以忽略红色荧光粉的沉降速率对整体造成的影响。

但值得肯定的是,在牛顿流体中,当荧光粉颗粒密度远远大于流体密度时,颗粒一定存在下沉的现象;而 在塑性非牛顿流体中,流体只有在剪切力大到某种程度时才开始流动,流动所需的最小切应力被称为屈服 值^[21]。因此,由于屈服值的存在,颗粒有可能会稳定地悬浮在非牛顿流体中。为了验证室温下荧光粉是否 发生沉降,7种样品点胶后静置的时间分别为0,2,5,10,20,30,40 min,采用 LED 测试分选机(ZPLED 200, 中普光电有限公司,中国)测试其坐标集中度以及其他光电参数。

各组色坐标落点图如图 3 所示,可知点胶后静置时间不同,色坐标有不同程度的偏移现象,并且色坐标 点较为离散,这可能是静置过程中荧光粉向下沉降造成的。另外,普通照明用 LED 模块的性能要求标准规



图 3 不同静置时间下的坐标落点图

Fig. 3 Coordinate setting diagrams under different standing time







定,LED模块的稳态色容差要小于 7 SDCM。整体色坐标落点图如图 4 所示,可知当静置时间为 0~30 min 时,色坐标均在色容差 7 SDCM 范围内;当静置时间为 30~40 min 时,色坐标均有不同的偏移色容差范围。可以看出,荧光粉沉降时间为 0~30 min 时,色坐标范围集中在(0.4432±0.004,0.4052±0.002);30~40 min 时,色坐标分布较为离散,中心坐标为(0.4366±0.003,0.4012±0.003),未达到色容差标准。这也进一步证 实了荧光粉在封装胶中存在沉降的现象。

在荧光粉沉降过程中,荧光粉颗粒在高分子胶体中的分布会发生变化,即会发生荧光粉颗粒的聚集,从 而导致荧光粉颗粒对蓝光的吸收以及对蓝光和黄光的散射发生变化,最终导致色温的变化。如图 5(a)所 示,随着沉降时间的增大,对应的色温也发生了变化。在荧光粉的静置沉淀实验中,由于荧光粉颗粒是由上 往下沉淀,下层的浓度理论上会上升,前面计算所得的沉降速度为 1.69×10⁻⁸ m·s⁻¹,则荧光粉相对应的下 降距离分别为 0,2.028,5.07,10.14,20.28,30.42,40.56 μm。如图 6 所示,白陶瓷基板的厚度为 0.68 mm,且





Fig. 5 (a) Color temperature and (b) luminous flux diagrams under different standing time

实际测量得到的器件厚度为1.24 mm,故胶体的实际厚度在0.56 mm 左右。当沉降时间为0 min 时,荧光粉 颗粒主要集中在上表面,此时大部分蓝光被荧光粉反向散射回芯片,并被芯片吸收,从而出射量减少,对应的 出光颜色向荧光粉色坐标移动,色温较低。随着静置时间的增加,沉降距离增大,荧光粉颗粒集中在下表面, 被芯片吸收的蓝光减少,即漏出的蓝光增多,蓝光在整个光谱中所占的比例增加,故色温升高。

光通量是单位时间内某一波段的辐射能量和该波段相对视见率的乘积,人眼对不同波长光的相对视见率 不尽相同,故当不同波长光的辐射功率相等时,其光通量并不相等。如图 7 所示,不同的荧光粉受激发而发出不同 的光谱,主峰波长也不同,其中人眼对 555 nm 光最敏感,即绿光的光通量最高。因此,制备低色温白光 LED 时,色 温越低,光谱中被转化成的红光越多,光通量越低,而色温越高则红光越少,光通量也就越高。



10000 0 min Intensity /arb. units 8000 $2 \min$ 5 min 10 min 6000 20 min 30 min 4000 40 min 2000 600 700 800 300 400 500Wavelength /nm 图 7 白光 LED 光谱

Fig. 6 Thickness diagram of white ceramic substrate

图 6 白陶瓷基板的厚度图



由于荧光粉沉淀所导致的色坐标漂移不可避免,因此有研究者提出了一种荧光粉沉淀工艺来解决这一问题。该方法通过点胶前增加离心沉淀的工艺,人为控制了荧光粉的沉淀,使其均匀分布在芯片的表面,从 而提升了色坐标的集中度。但该方法在实际商业化生产中存在一定的局限性,在常规工艺后增加该工序,不 仅增加了设备的成本,降低了生产的实际效率,还会导致整体空间发光的不均匀性。

4 可靠性验证

图 8 所示为冰箱灯 G9 灯的实物图。通过对热通道、尺寸、材料的导热率以及壁面材料进行常规设置,即可以绘制出 LED 灯具的热分布。

首先对参考物进行热学模拟前的边界条件设定。

- 1) 设定固体内的热传导大小、辐射大小(环境辐射)和重力大小;
- 2) 设定热动力参数中的温度和固体参数中的温度,其他选为默认值;
- 3) 设定壁面条件为无辐射表面;
- 4) 选择固体为 96 陶瓷基板;
- 5) 设定单光源的功率为 3.5 W;
- 6) 设定芯片尺寸为 914.4 mm×2032 mm;



图 8 G9 灯实物图 Fig. 8 Physical map of G9 lamp

7) 选择散热器材料为陶瓷;

8) 设定运行精度为3。

最后通过 FIOEFD 模拟分析软件,对该结构 LED 进行热场模拟。鉴于封装用的环氧树脂的热导率较低,因此在模拟中作绝热处理,热量由芯片热传导到外壳和散热器,最后通过对流辐射或热传导释放到环境中,其中各个接触面均假设为理想接触面,即不考虑界面的热阻。模拟结果如图 9 所示。



图 9 LED 器件表面温度场分布模拟图

Fig. 9 Simulated diagram of surface temperature field distribution of LED device

某些大功率 LED 工作时的温度往往能达到 100 ℃以上,容易造成内阻减小、电流过大,从而降低 LED 的寿命。一般情况下,LED 芯片最高耐热温度不能超过 120 ℃。如图 9 所示,LED 芯片的中心温度在 80~90 ℃,且陶瓷底座的温度不高于 70 ℃。图 10 所示是利用热像仪(FLUKE Ti450 SF6,福禄克电子仪器



图 10 LED 器件热成像分布测试图。(a)不加灯罩时的俯视图;(b)不加灯罩时的侧视图;(c)加灯罩时的俯视图; (d)加灯罩时的侧视图

Fig. 10 Test diagrams of thermal imaging distribution of LED devices. (a) Top view without lampshade;(b) side view without lampshade; (c) top view with lampshade; (d) side view with lampshade

仪表公司,美国)测得的 LED 达到热学平衡时的工作温度。可以发现,当器件不装泡壳时,中心最高温度为 82.9 ℃,侧面温度达到 54.1 ℃;加装泡壳测试时,中心最高温度为 51.3 ℃,侧面温度为 57.3 ℃,与模拟的温 度场范围吻合,基本符合 LED 对散热的要求,达到了实验预期结果。

5 结 论

通过对 LED 光源点胶工艺的研究,发现荧光粉沉降对白光 LED 色区分布有很大影响,可通过适当控制 荧光粉的沉淀现象来提高白光 LED 的稳定性及发光效率。针对荧光粉沉淀现象,设定对照实验,当间隔时 间为 0,2,5,10,20,30,40 min 时,分别测试了其色坐标集中度以及光学性能。研究证明,当荧光粉沉降时间 在 0~30 min 时,中心坐标(0.4432±0.004,0.4052±0.002)位于色容差 7 SDCM 内,色坐标落点比较集中, 光学稳定性较好,光通量为(430±5) lm;当荧光粉沉降时间在 30~40 min 时,中心坐标(0.4366±0.003, 0.4012±0.003)超出色容差,落点较为离散,不符合国标对普通照明 LED 模块的要求。另外,通过热像仪测 得的 LED 器件在热学平衡时的工作温度,与模拟结果基本吻合,且符合 LED 对散热的要求。

参考文献

- Wang C H, Lin D W, Lee C Y, et al. Efficiency and droop improvement in GaN-based high-voltage light-emitting diodes[J]. IEEE Electron Device Letters, 2011, 32(8): 1098-1010.
- [2] Fang Zhilie. Future applications of light emitting diodes[J]. Physics, 2003, 32(5): 295-301.
 方志烈.发光二极管材料与器件的历史、现状和展望[J].物理, 2003, 32(5): 295-301.
- [3] Dupuis R D, Krames M R. History, development, and applications of high-brightness visible light-emitting diodes[J]. Journal of Lightwave Technology, 2008, 26(9): 1154-1171.
- [4] Shur M S, Zukauskas R. Solid-state lighting: toward superior illumination [J]. Proceedings of the IEEE, 2005, 93(10): 1691-1703.
- [5] Mueller-Mach R, Mueller G O, Krames M R, et al. High-power phosphor-converted light-emitting diode based on III-nitrides[J]. IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics, 2002, 8(2): 339-345.
- [6] Zhang Shaohua, Zhou Mingbin, Hu Jiangfeng, *et al*. Research progress in preparation of single phase silicate phosphor for NUV-white light emitting diodes[J]. Materials Review, 2009, 23(5): 25-29.
 章少华,周明斌,胡江峰,等.近紫外光激发的白光 LED 用单基质硅酸盐荧光粉的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(5): 25-29.
- [7] Yang Zhiping, Liu Yufeng, Wang Liwei, *et al*. Luminescence properties of the single white emitting phosphor Eu²⁺, Mn²⁺ co-doped Ca₂SiO₃Cl₂[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(1): 546-550.
 杨志平,刘玉峰,王利伟,等.用于白光 LED 的单一基质白光荧光粉 Ca₂SiO₃Cl₂:Eu²⁺, Mn²⁺的发光性质[J].物理 学报, 2007, 56(1): 546-550.
- [8] Song Guohua, Miao Jianwen, Jiang Bin, et al. White LED based on near UV LED chip precoated with tri-color phosphors[J]. Semiconductor Technology, 2011, 36(8): 586-590.

宋国华, 缪建文, 姜斌, 等. 近紫外芯片激发三基色荧光粉制作的白光 LED[J]. 半导体技术, 2011, 36(8): 586-590.
[9] Brinkley S E, Pfaff N, Denault K A, *et al*. Robust thermal performance of Sr₂Si₅N₈: Eu²⁺: an efficient red emitting

- phosphor for light emitting diode based white lighting[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(24): 241106.
- [10] Yao Qi. Spectral efficiency performance optimization research on three-chips of LED[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(8): 083003.
 姚其. 三芯片 LED 光谱效率性能优化研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(8): 083003.
- [11] Mei Jianjian, Liu Lilan. Research on white light color temperature deviation based on tricolor LEDs[J]. Acta Optica

梅健健, 刘丽兰. 基于三基色 LED 的白光色温偏差研究[1]. 光学学报, 2016, 36(8): 0833001.

Sinica, 2016, 36(8): 0833001.

[12] Hu Yibin, Zhuang Qiren, Liu Shiwei, et al. Study on LEDs synthesized high color rendering index white light source
 [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(3): 0323003.

胡奕彬, 庄其仁, 刘士伟, 等. 高显色指数 LED 合成白光光源的研究 [J]. 光学学报, 2016, 36(3): 0323003.

[13] Jang H S, Im W B, Dong C L, et al. Enhancement of red spectral emission intensity of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor via

Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs [J]. Journal of Luminescence, 2007, 126(2): 371-377.

Liu Zongyuan. Research on key issues of design and manufacturing for high-power light-emitting diode packaging[D].
 Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010.

刘宗源.大功率 LED 封装设计与制造的关键问题研究[D].武汉:华中科技大学,2010.

- [15] Zukauskas A, Shur M S, Gaska R. Introduction to solid-state lighting [M]. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- [16] Hoelen C, van der Burgt P, Jungwirth P, et al. Color-consistent LED modules for general lighting [C]. SPIE, 2009, 7231: 72310A.
- [17] 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.

- [18] Yang B B, Zou J, Wang F C, et al. Optical and reliability properties of green YAG phosphors by Ga substitution[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(4): 3376-3383.
- [19] Wang Baohe, Wang Xizhong. New method for calculation of settling velocity of a spheroidal particle [J]. Powder Science and Technology, 1996, 2(2): 30-39.

王宝和,王喜忠.计算球形颗粒自由沉降速度的一种新方法[J].粉体技术,1996,2(2):30-29.

[20] Jia Longchang. Research on color temperature drift of white light emitting LED caused by phosphor sedimentation and its solution[D]. Nanjing: Southeast University, 2015.

贾龙昌. 荧光粉沉降导致的白光 LED 色温漂移及其解决办法[D]. 南京: 东南大学, 2015.

 [21] Li Li, Liu Hongbin, Yang Xianping, et al. Study on sedimentation law of cutting grains in solid liquid separator[J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(11): 62-65.

李丽,刘洪斌,杨献平,等.固液分离机中岩屑颗粒沉降规律研究[J].天然气工业,2005,25(11):62-65.