doi:10.3788/gzxb20184702.0223003

叠层远程荧光薄膜光谱重吸收效应及封装应用

卓宁泽1,2,3,张娜1,2,朱月华1,2,王海波2

(1 轻工业部南京电光源材料科学研究所,南京 210015)
(2 南京工业大学 电光源材料研究所,南京 210015)
(3 南京大学 电子科学与工程学院,南京 210093)

摘 要:以无机绿色和红色荧光粉及有机硅胶为原料,采用高温模压法制备单层和叠层远程荧光薄膜, 并结合蓝光板上多芯片光源封装出三种结构的白光 LED 发光器件(单层型,绿-红叠层型,红-绿叠层 型).通过荧光分光光度系统、双积分球系统、可见光光谱系统和光谱照度仪等仪器测试了远程荧光薄膜 中荧光粉的光谱重吸收特性和所封装白光 LED 器件的光色性能,并对机理进行了相应的分析.研究结 果表明:远程荧光薄膜中红色荧光粉对绿光光谱产生明显重吸收效应,且透射红光光谱色度坐标移动满 足线性关系 $y = -0.881 \ 6x + 0.922 \ 5, R^2 = 0.998 \ 6; 叠层远程荧光薄膜可以明显提高所封装白光 LED$ 器件的空间色温均匀性,其中绿-红叠层型、红-绿叠层型和单层型白光 LED 器件空间色温差值分别为485 K、487 K和 799 K,空间各处色温的标准偏差和相对标准偏差分别为 173.1、172.3、284.6 和 0.0373、0.052、0.066,同时绿-红叠层型白光 LED 器件的辐射发光效率达到三种结构中最高的 301.1 lm·W⁻¹(@350 mA,9.2 V).

关键词:LED;远程荧光薄膜;荧光粉;重吸收;辐射发光效率

中图分类号:TN312+.8; TN383+.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-4213(2018)02-0223003-7

Laminated Remote Phosphor Film Spectral Reabsorption and Its Packaging Application

ZHUO Ning-ze^{1,2,3}, ZHANG Na^{1,2}, ZHU Yue-hua^{1,2}, WANG Hai-bo²

(1 Research Institute of Electric Light Source Material Science of Light Industry, Nanjing 210015, China)
(2 Research Institute of Electric Light Source Materials, Nanjing TechUniversity, Nanjing 210015, China)
(3 School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Single-layer and laminated phosphor films were prepared by high temperature molding method with the using of green and red phosphor as raw materials, then white light emitting diode devices with three different structures (single type, green-red type and red-green type) were packaged with chip on board blue light sources. Based on fluorescence spectrophotometer system, double integral sphere system, the visible spectrum analysis system and spectral color luminance meter, the spectral reabsorption characteristics of phosphor in remote phoaphor film and the photochromic properties of white light emitting diode packaged were studied, and the corresponding mechanisms were analyzed then. The results showed that, the red phosphor in remote phosphor film has obvious reabsorption affection on green spectrum emitted fromgreen phosphor, and the spectral chromaticity coordinates of mobile satisfy linear equations as $y = -0.881 \ 6x + 0.922 \ 5$, $R^2 = 0.998 \ 6$. Laminated film can improve the uniformity of color temperature, the difference of space color temperature of single type, green-red type and red-green

基金项目:国家重点研发计划(Nos.2016YFB0400600,2016YFB0400605),江苏省自然科学基金(No.BK20171128),江苏省科技成果转化 专项(No.BA2017100)资助

第一作者:卓宁泽(1989-),男,工程师,博士研究生,主要研究方向为光电信息功能材料与器件. Email:zhuoningze89@163.com 导师(通讯作者):王海波(1963-),男,教授,硕士,主要研究方向为半导体照明材料、器件及应用. Email:onedeskdgy@163.com 收稿日期:2017-10-09;录用日期:2017-11-13

type are 485 K, 487 K and 799 K. And the standard deviation and relative standard deviation of color temperature in space are 173.1, 172.3, 284.6 and 0.0373, 0.052, 0.066, respectively, in which the white LED device packaged by green-red type remote phosphor film achieve the highest luminous efficiency of 301.1 lm \cdot W⁻¹ (@350 mA, 9.2 V).

Key words: Light emitting diode; Remote phosphor film; Phosphor; Reabsorption; Luminous efficiency of radiation

OCIS Codes: 230.3670; 230.5170; 230.0250

0 引言

白光 LED 发光器件(以下简称白光器件)具有高效节能环保、安全可靠等优点,近年来得到了广泛的应 用和发展^[1-2].目前实现白光的主要方式是 InGaN 蓝光芯片激发涂覆在其表面的 YAG:Ce 黄色荧光粉(以 下简称黄粉),但这种方式所获得的白光器件的光谱中红色波段缺失,导致色温偏高,显色指数较低,光品质 不高^[3].为此研究人员在黄色荧光粉中混合红色荧光粉(以下简称红粉),涂覆于芯片表面,可以显著补充光 谱中的红色波段,降低白光的色温,提高显色指数,但这种直接将多种荧光粉直接涂覆于芯片表面的方式,在 芯片发光发热过程中,荧光粉易受到芯片的热传导作用,导致其受热衰减,效率降低^[4-5],同时由于不同类型 荧光粉混合于同一个荧光体中,荧光粉间存在重吸收等相互作用,部分荧光粉发射光未出射至外界,即被临 近荧光粉重吸收,造成能量的内部吸收和光色均匀性的变化^[6].

针对荧光粉直接涂覆芯片表面易受热衰减的影响,远程荧光薄膜(简称远程膜)封装通过将荧光粉远离芯片封装成型,来有效缓解芯片对荧光粉的热影响,提高器件的辐射发光效率^[7].肖华^[8]等研究对比了涂覆和远程膜封装的白光器件在不同温度和电流下光色性能的差异,发现远程膜封装的白光器件的量子效率、光转换效率和相关色温变化幅度均小于涂覆封装,可靠性更优.罗小兵^[9]通过仿真和实验手段对远程膜封装和传统涂覆工艺进行了对比,远程膜封装获得的白光器件在色温 4300~6300K 范围内,发光效率可以提高5%,色温的漂移也小于传统涂覆封装.Song^[10]等以石墨烯为衬底,在其表面喷涂荧光粉制备出远程荧光膜并封装出白光器件,在器件色温为 5700K 时,相较于传统的涂覆封装方式,可以节省 37%荧光粉消耗量.

针对荧光粉间的重吸收等相互作用,将不同波段荧光粉分层设计,可以提高白光器件的辐射发光效率和 光色均匀性^[11-12].Peng^[13]等将红绿蓝三波段荧光粉、胶黏剂和玻璃粉末混合制备成浆料,通过丝网印刷和 高温烧结工艺制备出多层无机荧光玻璃(Phosphor In Glass,PIG),封装对比发现,PIG 相较于混合型结构, 白光器件辐射发光效率提高了 17.6%.Ying^[14-15]等制备了环形自组装红绿荧光粉膜,通过光子散射结构 (Scattered Photon Extraction, SPE)封装实验发现,分区荧光膜中绿粉发射光被红粉吸收的几率下降,因此 制备的白光器件辐射发光效率相较于混合荧光膜显著提高.

有别于以上研究,本文以无机 YAGG:Ce 绿粉和 CaAlSiN₃:Eu 红粉以及有机硅胶为原料,通过高温模 压法制备出单层和叠层远程荧光薄膜,并结合蓝光板上多芯片(Chip On Board, COB)光源封装出三种结构 的白光器件(单层型,绿-红叠层型,红-绿叠层型),量化研究了红绿两种类型荧光粉间的相互作用及白光器 件的光色性能,并着重分析了相应的机理.红粉对绿粉发射光谱存在明显的吸收效应,采用荧光粉叠层的设 计,可以有效改善白光器件的光色性能,其中绿-红叠层型的白光器件,相较于单层型器件,辐射发光效率和 空间色温均匀性均得到提高.

1 实验

1.1 实验过程

采用高温模压法制备远程膜并封装成白光器件,所用的原料有有机硅胶(道康宁,美国)、YAGG: Ce 绿 粉和 CaAlSiN₃: Eu 红粉(希尔德,中国)、板上多芯片(COB)蓝光光源(翠柏莱特,中国).单层远程膜制备流 程为:称取原料,置原料于混胶机中混合均匀,进一步将混料置于模具腔体中,于平板硫化机上施加 10 MPa 压力,150℃保温 1 h,冷却开模,即制备出单层远程膜,其中膜层中绿红两种粉体质量配比为 12.5:2.叠层远 程膜制备流程为:称取原料,先置绿粉与有机硅胶于混胶机中混合均匀,获得混料,进一步将混料置于模具腔 体中,于平板硫化机上施加 10 MPa 压力,150℃保温 0.5 h,冷却开模,再将红粉与有机硅胶的混料置于模腔 中绿色远程膜表面,继续施加 10 MPa 压力,150℃保温 1 h,冷却开模,即制备出叠层远程膜,其中叠层膜中 绿粉的质量分数依次为7.69%、14.29%、25%和62.5%,红粉的质量分数依次为1.64%、4%、11.11%和36.84%,最后将配比的单层和叠层远程膜固定在 COB 蓝光光源上层,远离芯片,即制备出白光器件.实验所用单层和叠层远程膜的直径均为10 mm,厚度均为0.4 mm,COB蓝光光源的额定电流电压分别为 I = 350 mA、U = 9.2 V,发光峰值 $\lambda = 450 \text{ nm}$,半波宽 $\Delta \lambda_p = 20.5 \text{ nm}$.

1.2 仪器测试

采用岛津 RF6500 荧光分光光度计测量荧光粉的激发与发射光谱,沐澜光学双积分球测试仪测量远程 膜重吸收效应,远方 PMS-80 可见光光谱分析仪测试白光器件光学性能,远方 SPIC-200 光谱彩色照度计测 试白光器件光色均匀性.测试均在室温环境下进行.

2 结果与分析

2.1 荧光粉激发与发射光谱

图 1 是实验所用两种荧光粉的激发与发射光 谱,从图中可以看出绿粉的发射峰值位于 540 nm, 红粉的发射峰值位于 645 nm,很明显绿粉的发射光 谱(区域 A)与红粉的激发光谱存在很大面积的光谱 重叠区,说明绿粉的发射光谱理论上可以被红粉重 吸收,并转换成红光发射光谱.

2.2 远程荧光膜样品及器件结构图

表1是制备的不同荧光粉质量分数的绿色和红色远程膜,其中绿色远程膜中绿粉的质量分数依次为7.69%、14.29%、25%和62.5%,红色远程膜中红粉的质量分数依次为1.64%、4%、11.11%和36.84%;



图 1 绿粉和红粉激发与发射光谱 Fig.1 Excitation and emission spectrum of green and red phosphor

图 2 是三种封装类型的白光器件结构模型示意图,依次是单层型、红-绿叠层型和绿-红叠层型,三种远程膜 中绿粉和红粉的总量均保持相同.



表 1 不同荧光粉质量分数的绿色和红色远程膜 Table 1 Green and red phosphor films with different phosphor concentrations

Fig.2 Diagrams of different package structures

2.3 荧光粉重吸收效应

2.3.1 绿色荧光粉重吸收效应

以红粉发射光谱作为激发源,激发不同质量分数的绿色远程膜,研究绿粉对红粉发射光谱的重吸收效应.如表1所示绿色远程膜中绿粉的质量分数分别为7.69%、14.29%、25%和62.5%,从图3可以看出,透射

光的发射光谱的谱型一直未发生明显变化,对应图 4 中相应的国际照明委员会(Commission Internationale de L'Eclairage, CIE)1931 光谱色度坐标也基本没有变化.此种现象说明绿粉未对红粉发射光产生吸收,进行 其他波段的转换.图 3 插图表示经过不同质量分数绿色远程膜后透射光的强度变化趋势,其中空白试验为最高的 224.6 mW,随着绿粉质量分数的升高,相应的透射强度下降,其主要原因是绿粉虽未对红光产生光学 吸收效应,却担当散射粒子的作用,导致红光光子在膜样品内部多次发生光学散射,降低了红光直接透射膜 样品出射至空间的几率.





图 3 不同质量分数绿色远程膜下透射光光谱(插图为强度变化) Fig.3 Transmissionlight spectrums of green phosphor films with different concentrations(Illustration is the intensity change diagram)



2.3.2 红色荧光粉重吸收效应

以绿粉发射光谱作为激发源,激发不同质量分数的红色远程膜,研究红粉是否对绿光存在重吸收效应. 红色远程膜中红粉的质量分数分别为 1.64%、4%、11.11%和 36.84%,从图 5 可以看出,透射光的谱型发生 明显变化,谱型从最初始的绿粉对应的绿光光谱逐渐向红粉对应的红光光谱变化,其中光谱峰值产生红移, 对应图 6 中各光谱的 CIE1931 色度坐标也发生明显移动,从绿粉点向红粉点移动,且移动满足线性方程 y = -0.881 6x + 0.922 5, $R^2 = 0.998 6$,说明红粉对绿光产生重吸效应,并将吸收光向红光波段进行转换.







图 6 透射光光谱色度坐标 Fig.6 Coordinates of transmission light spectrums of red phosphor films

图 5 插图表示经过不同质量分数红色远程膜后透射光的强度变化,其中空白试验为最高的 316 mW,随着红粉质量分数的升高,相应的透射强度下降,在红粉质量分数为 36.84%时,强度降幅达到 70.2%,其主要原因是红粉对于绿光光谱产生强烈的重吸收效应,导致绿光光子在荧光膜体内直接被吸收掉,发生斯托克斯

位移,转换成红光,提高了红光的发射强度,相应降低了绿光透射出膜层出射至空间的几率.

2.4 封装测试分析

基于荧光粉间存在的重吸收效应,研究不同封装结构对于白光器件的影响.将远程膜与 COB 蓝光光源 封装成白光器件,三种封装结构如图 2,测试电流电压分别为 350 mA 和 9.2 V.图 7 是三种封装类型白光器 件对应的光谱分布曲线,其中圆形点状线为人眼的明视觉效率曲线,其在 555nm 存在最大值,表明人眼对此 波段的光最敏感,根据式(1)^[16]可以看出白光器件的辐射发光效率(Luminous Efficiency of Radiation, LER)大小与光谱功率密度和明视觉曲线有密切关系.图 7 中在明视觉曲线范围内(A 区)光谱强度的顺序依 次为绿-红叠层型、单层型和红-绿叠层型,因此相应的辐射发光效率大小也满足该规律,由式(1)计算出的辐 射发光效率如图 8,证实了该规律.

$$LER = K_{m} \cdot \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int S(\lambda) d\lambda} lm \cdot W^{-1}$$
(1)

式中, $V(\lambda)$ 为人眼明视觉效率曲线, $S(\lambda)$ 为器件光谱功率密度, K_m 是指波长为 555 nm 时光谱光视效能,其 值为 $K_m = 683 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$



基于单层型,绿-红叠层型,红-绿叠层型三种远程膜所对应封装的白光 LED 发光器件在光谱分布和辐射发光效率具有明显区别的现象,其机理可以通过图 9 进行分析,图 9 表示的是三种远程膜结构中,光子在 其内部传播的示意图,图9(a)中蓝光芯片出射的蓝光①传播至绿粉处时,被吸收并转换成绿光传播出去,且



(a) Single type

(b) Red-green type

(c) Green-red type

图 9 不同类型荧光膜中光传播示意图 Fig.9 Diagrams of light propagating direction in different phosphor films 传播方向满足各向同性.光线②传播至红粉时,只被吸收,未发生光谱转换,这是由于红粉的量子效率比绿粉 要低得多,发生非辐射复合的几率较大^[4].光线③则表示转成的绿光再次被红粉吸收并转换成红光出射,且 传播方向也满足各向同性.光线④则表示红粉的发射光传播至绿粉时,不会被吸收,仅存在光学散射效应.图 9(b)中光线⑤、光线⑥、光线⑦分别与图 9(a)中的光线④、光线②和光线①的物理机制相同,(a)和(b)最主 要的区别是(b)中蓝光首先被红粉吸收,由于红粉自身低的量子效率导致大量蓝光被吸收后没有发生斯托克 斯位移,转换成红光继续传播,导致蓝光被损耗掉,从而引起出射膜层的总光强度的降低.图 9(c)中光线⑨、 光线⑩、光线⑪和光线⑫分别与图 9(a)中的光线④、光线①、光线③和光线②的物理机制相同,(c)与(a)和 (b)最主要的区别是(c)中蓝光首先被绿粉吸收,并转换成绿光进行进一步的传播,因此其绿光部分的强度是 三种类型中最强的,所以所制备的白光器件的辐射发光效率也相应是最高的,该结论和图 7、图 8 所表现的 规律是一致的.

图 10 是对三种封装类型的白光器件光色均匀 性进行测试所得结果,以白光器件的色温 (Correlated Color Temperature,CCT)为测试目标, 通过评价其色温在空间分布中的差值 ΔCCT,即白 光器件的中心色温与发光面其它区域色温差值的大 小,进行标准偏差和相对标准偏差计算,对器件的光 色均匀性进行评价.从图 10 中可以看出绿-红叠层 型和红-绿叠层型器件空间色温差值分别为 485 K 和 487K,均远低于单层型的 799K,同时单层型、绿-红叠层型和红-绿叠层型空间各处色温测得值的标 准偏差和相对标准偏差分别为 284.6、173.1、172.3 和 0.066、0.0373 和 0.052,与 ΔCCT 变化规律相一 致,说明了叠层远程膜在提高白光器件光色均匀性 上具有优势.



图 10 不同类型荧光膜中光传播示意图 Fig.10 Diagrams of light propagating direction in different phosphor films

3 结论

针对传统封装结构中,单层型白光器件中红绿荧光粉间存在的重吸收效应,本文通过设计远程荧光膜叠层顺序,对膜样品和白光器件分别进行了荧光粉相互作用和光色性能的测试分析,并对机理进行了分析.分析结果表明:红色荧光粉对绿光光谱有强烈的吸收效应,且转换光谱的色度坐标变化满足线性方程 $y = -0.881 \ 6x + 0.922 \ 5, R^2 = 0.998 \ 6, 相应的绿色荧光粉对红光光谱则基本无吸收;采用叠层远程荧光膜的方式相较于单层型,可以有效提高器件的光色均匀性,其中绿-红叠层型和红-绿叠层型器件空间色温差值分别为485K和487K,均远低于单层型的799K;单层型、绿-红叠层型和红-绿叠层型空间各处色温测得值的标准偏差和相对标准偏差分别为284.6、173.1、172.3和0.066、0.037 3和0.052,与 <math>\Delta$ CCT 变化规律相一致;同时绿-红叠层型封装的白光器件的辐射发光效率达到最高的301.1 lm·W⁻¹,相较于单层型提高了12.1%(@350mA,9.2 V),红-绿叠层型由于红粉低的量子效率,所封装白光器件的辐射发光效率最低为231 lm·W⁻¹,因此绿-红叠层型远程荧光薄膜封装结构对于提高器件的效率和光色均匀性具有潜在应用价值.

参考文献

- LIU Sheng, LUO Xiao-bing. LED packaging for lighting applications design, manufacturing and testing[M]. New York: Chemical Industry Press, 2011: 1-28.
- [2] MOTTIER P. LEDs for lighting applications[M]. New York: Wiley & Sons, 2009: 3-11
- [3] ZHAI Yong-qing, ZHAO Xin, YANG Shuai, et al. Influence of Bi³⁺ or Sm³⁺ doping on structure and luminescence properties of NaGd (WO₄)₂:Eu3+ phosphors[J].Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(8): 987-994
 翟永清,赵鑫,杨帅,等. Bi³⁺或 Sm³⁺ 掺杂对 NaGd (WO₄)₂: Eu³⁺荧光粉结构和发光性质的影响[J]. 发光学报, 2017, 38(8): 987-994
- [4] ZHU Yi-ting, NARENDRAN N. Investigation of remote-phosphor white light-emitting diodes with multi-phosphor layers[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(10): 100203.
- [5] JUNTUNEN E, TAPANINEN O, SITOMANIEMI A, et al. Effect of phosphor encapsulant on the thermal resistance

of a high-power COB LED module[J]. *IEEE Transactions on Components*, *Packaging and Manufacturing Technology*, 2013, **3**(7): 1148-1154.

[6] YIN Lu-qiao, WENG Fei, SONG Peng, et al. Thermal interact effects of LED chip with YAG phosphor layer[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(3): 258-264.

股录桥,翁菲,宋朋,等. LED芯片与 YAG 荧光粉的相互热作用[J]. 光学学报,2014,34(3):258-264.

- [7] ZHUO Ning-ze, ZHANG Na, LI Bo-chao, *et al.* Investigation of photo-chromic properties of remote phosphor film and white light emitting diode mixed with TiO₂ particles[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, **65**(5): 58501.
 卓宁泽,张娜,李博超,等. TiO₂微粒对远程荧光粉膜及白光发光二极管器件光色性能的影响[J]. 物理学报, 2016, **65**(5): 58501.
- [8] XIAO Hua, LU Yi-jun, XU Yun-xin, *et al.* The difference of luminous performance between traditional phosphor packaging LED and remote phosphor LED[J].*Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(1): 66-72.
- 肖华, 吕毅军, 徐云鑫, 等. 传统白光 LED 与远程荧光粉白光 LED 的发光性能比较[J]. 发光学报, 2014, **35**(1):66-72. [9] YU Xing-jian, XIE Bin, CHEN Qi, *et al*. Thermal remote phosphor coating for phosphor-converted white-light-emitting diodes[J]. *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology*, 2015, **5**(9): 1253-1257.
- [10] SONG Y H, JI E K, BAKS H, *et al*. New design of hybrid remote phosphor with single-layer graphene for application in high-power LEDs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **287**: 511-515.
- [11] LEEJ S, ARUNKUMAR P, KIM S H, *et al.* Smart design to resolve spectral overlapping of phosphor-in-glass for high-powered remote-type white light-emitting devices[J].*Optical Letters*, 2014, **39**(4): 762-765.
- [12] FUKUI T, KAMON K, TAKESHITA J, et al. Superior illuminant characteristics of color rendering and luminous efficacy in multilayered phosphor conversion white light sources excited by near-ultraviolet Light-Emitting Diodes[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(11): 112101.
- [13] PENG Yang, WANG Sin-min, LI Rui-xin, *et al.* Luminous efficacy enhancement of ultraviolet-excited white lightemitting diodes through multilayered phosphor-in-glass[J]. *Applied Optics*, 2016, **55**(18): 4933-4938.
- [14] YING Shang-ping, CHIEN Huan-yu. Effect of reassembled remote phosphor geometry on the luminous efficiency and spectra of white light-emitting diodes with excellent color rendering property [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2016, 63(3): 1117-1121.
- [15] YING Shang-ping, SHEN Jian-yu. Concentric ring phosphor geometry on the luminous efficiency of white-light-emitting diodes with excellent color rendering property[J]. Optics Letters, 2016, 41(9): 1989-1992.
- [16] ERDEM T, NIZAMOGLU S, DEMIR H V. Computational study of power conversion and luminous efficiency performance for semiconductor quantum dot nanophosphors on light-emitting diodes[J]. Optics Express, 2012, 20(3): 3275-95.

Foundation item: The National Key R&D Program of China(Nos. 2016YFB0400600,2016YFB0400605), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20171128), the Transformation of Scientific and Technological Achievements of Jiangsu Province (No. BA2017100)