

· 光电器件与材料 ·

硼硅基质荧光玻璃的制备与研究

李文博¹, 李 杨², 王立平², 李梦恬², 姜 楠²

(1. 浙江亿米光电科技有限公司, 浙江 嘉兴 314100; 2. 上海应用技术大学, 上海 201418)

摘要: 荧光玻璃材料是解决大功率LED封装可靠性的一个有效途径。采用玻璃基质与荧光粉混合后高温烧结的方法制备硼硅基质的荧光玻璃。通过改变不同温度、时间以及荧光粉比例等条件,研究了不同制备条件对荧光玻璃发光性能的影响。根据研究结果显示,硼硅基质荧光玻璃在700℃, 30 min条件下可以获得较好的发光性能。温度过低、时间过短则基质玻璃与荧光粉熔合不均匀;温度过高、时间过长则基质玻璃与荧光粉发生反应,大幅降低荧光玻璃的性能。同时根据研究也得出体系中荧光粉质量比为3%时,获得最佳发光性能。

关键词: 荧光玻璃; 激发光谱; 发射光谱

中图分类号: O433.5

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2018)-01-0020-04

Preparation and Research on Phosphor Glass in Borosilicate Glass

LI Wen-bo¹, LI Yang², WANG Li-ping², LI Meng-tian², JIANG Nan²

(1. Zhejiang Emitting Optoelectronic Technology Co., Ltd., Jiaxing 314100, China;

2. Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: The phosphor glass is a promising material to improve the package reliability of high power LED. The phosphor glass is prepared by sintering a mixture of phosphor and borosilicate glass in high temperature. The effects of different preparation conditions on the luminescent properties of the phosphor glass are researched by controlling the temperature, time and the ratio of phosphor. Research results show that the better luminescence performance is obtained when the mixture phosphor and borosilicate glass is sintered at 700℃ for 30 min. If the temperature is too low or the time is too short, the phosphor would not be uniformly dispersed in the phosphor glass. If the temperature is too high or the time is too long, the luminescent properties of the phosphor glass would be decreased because of the reactions between the glass matrix and the phosphor. According to the research results, the best luminescence performance is gained as the mix of 3 wt% phosphor.

Key words: phosphor glass; excitation spectrum; emission spectrum

LED作为最有发展前景的新一代光源,因其节能、环保、光效高、寿命长、体积小等优点被认为是继白炽灯、荧光灯、高强度气体放电灯之后的第四代光源^[1-2]。目前市场上主要采用蓝光LED芯片激发黄色荧光粉的方式来实现白光的发射^[3],荧光粉分散在环氧树脂或有机硅胶中贴附于芯片表面。随着LED的发展,人们对LED驱动功率的需求不断

提高,但是LED芯片的温度随驱动功率的升高也在迅速上升,由于原有的封装方式、封装材料与芯片距离较近,持续的高温工作造成环氧树脂/有机硅胶的老化泛黄,导致LED光源出现光效降低、色温漂移、甚至封装胶破裂光源死灯等问题^[4],限制了LED大功率产品的应用与发展。

荧光玻璃与荧光玻璃陶瓷由于具有稳定性好、

收稿日期: 2017-11-11

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2018C01046)支持

作者简介: 李文博(1985-),男,辽宁营口人,博士,高级工程师,研究方向为微电子与固体电子学、LED外延、芯片、封装。

热导率高、寿命长等优点,是解决上述LED封装可靠性问题的一个有效途径^[5]。传统的荧光陶瓷的制备需达到1 500 ℃以上的高温,制备过程中的高温易造成荧光材料发光强度的大幅降低甚至失效。因此采用低熔点玻璃与荧光粉混合烧结制备荧光玻璃的方法被人们所广泛采用。然而低温玻璃基质种类众多,性能也各有优劣^[6-7],寻找更优质的基质材料是人们一直追寻的目标。文中采用了机械强度较高的硼硅酸盐玻璃基质与Ce:YAG共烧结,在700 ℃较低温度条件制备荧光玻璃,同时也研究了不同制备条件对荧光玻璃性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

实验中使用的玻璃基质采用传统的高温熔融法制备。玻璃基质组分比例为15Na₂O-20ZnO-40B₂O₃-15SiO₂-10BaO,通过将各基质组分在坩埚中混合均匀放入高温炉内在1 100 ℃条件下反应1 h制备。将制备好的玻璃基质研磨成粉,并加入一定比例的荧光粉(威士玻尔YAP4454-L)混合均匀,放入高温炉中制备荧光玻璃。通过调整温度、时间、荧光粉比例来研究不同条件对荧光玻璃的性能的影响。

1.2 样品测试

使用XRD(日本Rigaku,Ultima IV型号)对样品进行晶体检测,验证样品是否发生晶格改变从而改变发光性能;使用荧光光谱仪(edinburgh)测试样品的激发光谱与发射光谱,验证样品的光学性能。使用STA449型差热分析仪对样品进行热分析。

2 分析与讨论

首先研究了荧光粉5 wt%情况下不同温度对制备样品的影响。图1显示了不同温度条件反应30 min的荧光玻璃样品。

根据图1所示,600 ℃条件下生成玻璃表面较为粗糙,其他温度条件均获得了表面较光泽的玻璃样品,同时也发现随着温度升高,荧光玻璃样品颜色逐渐变淡直至透明。在600~800 ℃范围内,玻璃样品仍保持与荧光粉相近的淡黄色,而温度高于

850 ℃后颜色则变为透明色,表明在该温度以上时,体系中的荧光粉结构可能受到了破坏。为研究所制备样品的光学性能,对样品进行了发射光谱与激发光谱的研究。

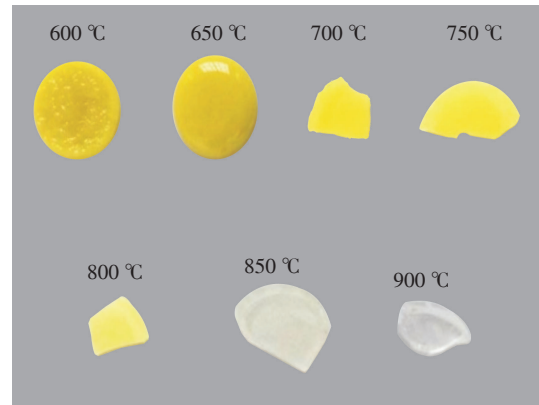
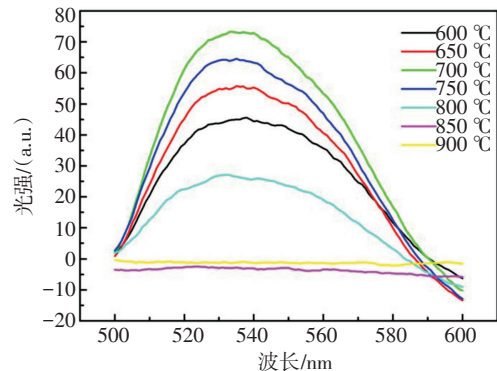
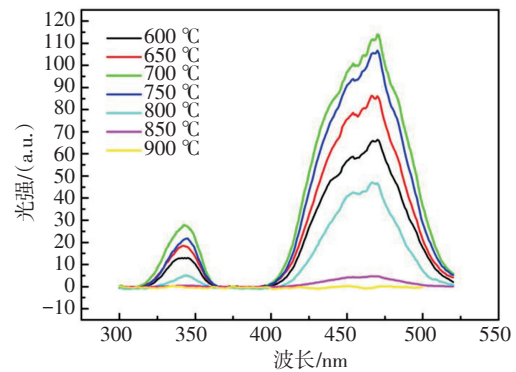


图1 不同温度制备荧光玻璃样品

测试结果如图2所示。



(a)发射光谱



(b)激发光谱

图2 不同温度条件制备荧光玻璃的发射光谱与激发光谱

根据图2测试表明,在600~800 ℃温度条件下,

实验制备的荧光玻璃发射光谱与激发光谱的光谱图形基本相同,但峰值强度差别较大。图2a中所示,测试样品在536 nm的发光峰呈现出随制备温度增加,峰值强度先增强后减弱的现象,700 °C条件下制备的样品,峰值强度达到最强,而当制备温度达到850 °C以上时,光谱图形基本变为一条直线,样品几乎不具备发光性能。图2b中激发光谱峰值强度变化趋势同图2a相同,在600~800 °C范围内,维持对320~360 nm波段以及400~500 nm波段光谱的吸收,同时在制备温度为700 °C时达到最强,温度高于850 °C以后,对光谱不再具有吸收能力。根据样品形貌分析,应该为低温制备情况下,荧光粉与玻璃基质未完全融合,荧光粉在玻璃内部分散不均降低了对激发光的吸收以及黄绿光的发射,而当温度高于850 °C时荧光粉结构受到破坏,所以才呈现出透明玻璃状态,同时也不再具有光谱的吸收与发射性能。

为确认高温状态下玻璃内荧光粉结构的变化,分别选取700 °C,800 °C,850 °C荧光玻璃样品进行XRD测试分析,并同同荧光粉的JCPDS卡片进行对比,结果如图3所示。

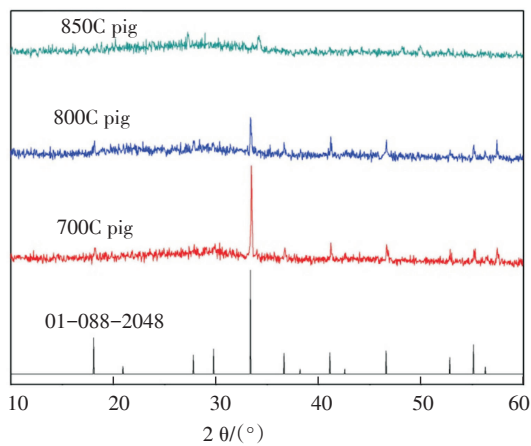


图3 不同温度荧光玻璃的XRD图谱

图3中通过对比表明,在700 °C荧光粉的衍射峰基本与卡片保持一致,未发生变化。然而在800 °C时,在 $2\theta=33.3^\circ$ 位置主衍射峰强度明显下降,在850 °C时衍射峰基本消失,表明荧光粉晶格结构受到破坏,导致荧光玻璃样品失去发光性能。

分别对荧光粉、硼硅玻璃基质与荧光玻璃测试DSC曲线,对荧光玻璃进行进一步分析,结果如图4

所示。

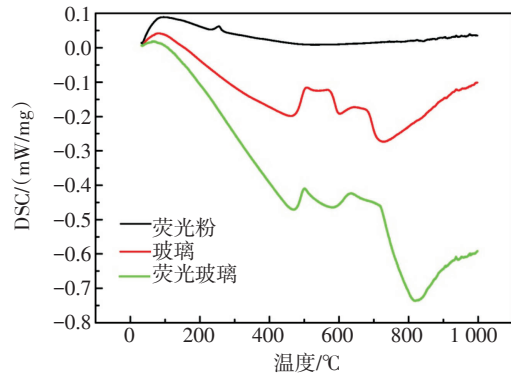
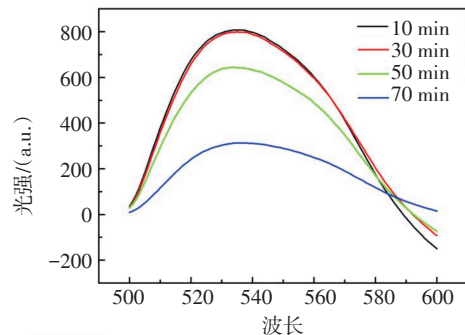


图4 荧光粉、玻璃基质与荧光玻璃的DSC曲线

根据DSC曲线所示,单独的荧光粉仅在240 °C附近有一个很小的吸热峰,在其他温度范围无明显吸热与放热峰,表明在不同温度条件下荧光粉可保持较好的热稳定性,内部无反应发生。单独的硼硅玻璃基质在500~700 °C范围内存在较宽的吸热峰,来自于玻璃基质从玻璃态到高弹态再到粘流态的转变,在700 °C附近有明显结晶放热峰。而荧光玻璃的曲线中,可观察到在500~700 °C范围存在同玻璃基质相似的吸热峰,而本在700 °C附近的放热峰则偏移到了800~850 °C,同时放热峰强度明显高于单独的玻璃基质,表明在800~850 °C时玻璃基质与荧光粉在相互作用的情况下发生了化学反应,从而也导致了800 °C以上温度所制备的荧光玻璃发光性能较差,甚至出现在850 °C以上温度时荧光玻璃发光性能完全消失的现象。

在研究了温度在荧光玻璃制备过程中对发光性能的影响后,选取发光强度最高的700 °C为制备条件,研究不同烧结时间对荧光玻璃的性能的影响。针对不同时间制备的荧光玻璃样品进行发射光谱与激发光谱的研究,结果如图5所示。



(a)发射光谱

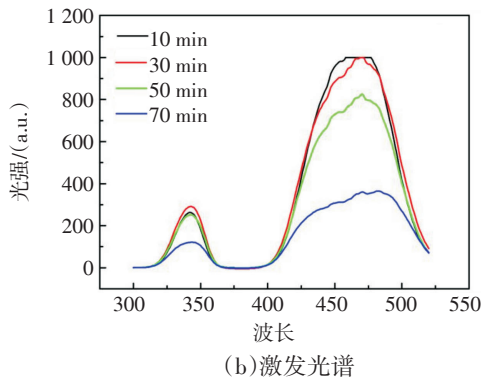


图5 不同温度条件制备荧光玻璃的发射光谱与激发光谱

根据荧光玻璃的吸收光谱与发射光谱分析,烧结时间为 10 min 与 30 min 的玻璃样品对激发光的吸收以及黄绿光的发射均保持较高的峰值,而当时间大于 30 min 时,荧光玻璃的光谱吸收峰值与发射峰值随时间增长逐渐降低,表明即使在 700 °C 制备条件中,随着高温烧结时间的增长,玻璃基质同样与荧光粉发生了部分反应,降低了最终荧光玻璃样品对光谱的吸收与发射能力。但是虽然时间短可保持荧光玻璃的发光性能,时间过短也将导致玻璃基质与荧光粉未能达到完全熔融混合状态,造成最终玻璃样品不能形成光滑均匀的玻璃体材料。

经过对制备温度与时间的研究,确定了不同制备条件对荧光玻璃性能的影响,在此基础上,对玻璃体系中荧光粉占不同的质量含量也进行了初步的研究。结果如图6所示。

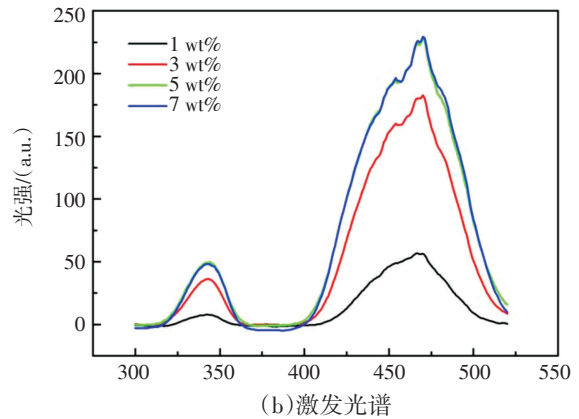


图6 不同荧光粉质量比例制备荧光玻璃的发射光谱与激发光谱

根据图6中激发光谱与发射光谱的对比显示,不同质量含量的荧光玻璃对光谱的吸收与发射能力也有较大差别。在图6b中激发光谱中,随着质量比例的提高,激发光谱的峰值也不断提高,最终质量比达5%时吸收峰峰值不再提高,表明此时玻璃对光谱的吸收已达到饱和。而另一方面,在图6a的发射光谱中,随着质量比例的升高,发生光谱的峰值却呈现出先升高后缓慢降低的情况。发射峰峰值最高点出现在质量比为3%情况,认为当荧光玻璃中粉浓度过高时,虽然对光谱的吸收增强,但是发射光无法穿透体系内部颗粒发射到荧光玻璃体外部,导致发射光谱峰值反而呈现逐渐下降趋势。

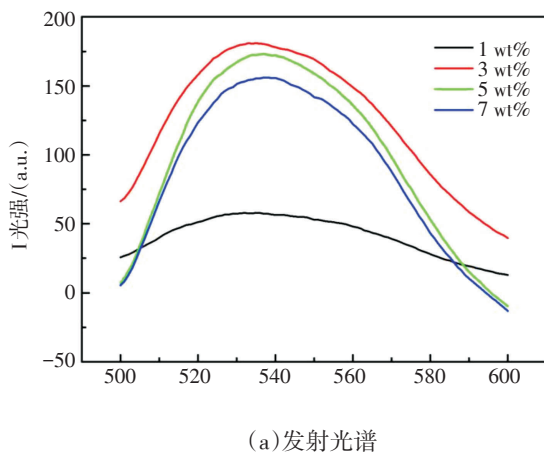
3 结论

研究了硼硅酸盐玻璃体系下,不同温度、时间以及荧光粉质量比例对荧光玻璃性能的影响。通过研究发现,过高的温度与过长的时间都将造成荧光粉与玻璃基质的反应,从而造成荧光玻璃性能的下降,同时发现过量的荧光粉也不利于荧光玻璃的光谱发射。最终通过合适的温度、时间以及荧光粉质量比获得发光性能较好的荧光玻璃,推动荧光玻璃的研究及应用。

参考文献

[1] 李柏承,张大伟.功率型白光LED封装设计的研究进

(下转第49页)



(a)发射光谱

参考文献

- [1] 王春晖,王骐,尚铁梁.长波红外激光成像雷达技术的研究进展[J].激光与红外,2001,31(3):133-135.
- [2] 韩绍坤.激光成像雷达技术及发展趋势[J].光学技术,2006,32(增刊):494-496.
- [3] Pittman T, Shih Y, Strekalov D, et al. Optical imaging by means of two-photon entanglement[J]. Phys Rev A, 1995, 52: 3429.
- [4] Strekalov D V, Sergienko A V, Klyshko D N, et al. Observation of two-photon 'Ghost' interference and diffraction [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 3600.
- [5] Valencia A, Scarcelli G, D'Angelo M, et al. Two-photon imaging with thermal light[J]. Phys Rev Lett, 2005, 94: 063601.
- [6] Scarcelli G, Berardi V, Shih Y H. Can two-photon correlation of chaotic light be considered as correlation of intensity fluctuation[J]. Phys Rev Lett, 2006, 96: 063602.
- [7] Meyers R, Deacon K S, Shih Y H. Ghost imaging experiment by measuring reflected photons[J]. Phys Rev A, 2008, 77: 041801.
- [8] Meyers R, Deacon K S, Shih Y H. Turbulence-free ghost imaging[J]. Apl, 2011, 98.
- [9] 韩申生.强度关联遥感成像技术[J].航天返回与遥感,2011,32(5):44-52.
- [10] 李龙珍,姚旭日,刘雪峰,等.基于压缩感知超分辨鬼成像[J].物理学报,2014,63:22.
- [11] 范有臣,赵洪利,孙华燕,等.距离选通技术在运动目标激光主动成像中应用[J].激光与红外,2015,45(12):1427-1432.
- [12] 孙志慧,邓甲昊,闫小伟.线阵推扫式激光成像引信探测技术[J].光电工程,2009,36(3):16-21.
- [13] 周鑫,孙剑峰,姜鹏,等.日光对532 nm激光成像性能影响实验分析[J].红外与激光工程,2015,44(5):1432-1437.

(上接第23页)

- 展[J].激光与光电子学进展,2009,46(9).
- [2] 张生冬,王凤超,邹军.不同粒径YAG荧光粉对LED封装光源的影响研究[J].光电技术应用,2014,29(4):21-23.
- [3] Nakamura. InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with GaN-AlGaIn modulation-doped strained-layer superlattices[J]. IEEE J Sel Top Quant Electron, 1998, 4(3): 483-489.
- [4] Tsai C C, Hsu Y C, Huang S B, et al. Investigation of Ce:YAG doping effect on thermal aging for high-power phosphor-converted white-light-emitting diodes[J]. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2009, 9(3): 367-371.
- [5] 张延,刘升,许虹杰,等.LED用荧光玻璃的制备及性能研究[J].无机材料学报,2015,30(6):588-591.
- [6] Chen H, Lin H, Xu J, et al. Chromaticity-tunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3: 8080-8089.
- [7] Li H, Xu X J, Li Y, et al. Preparation and luminescent properties of the coating of phosphor in lead-free glass by multilayer screen-printing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 684: 372-378.
- [8] 贾宁,蒋水秀.基于LED的光谱可调光源结构研究[J].光学仪器,2012,34(5):70-74.
- [9] 蔡静.1W大功率蓝光LED和白光LED光电特性研究[J].科学技术与工程,2012,12(38):7165-7169.
- [10] 毕建峰,邹念育,高英明,等.交流LED与高压LED的特性实验研究[J].半导体光电,2013,34(6):975-978.