

《半导体发光二极管用荧光粉》标准编制说明

Introduction to the Standard “Phosphors for Light Emitting Diodes”

有研稀土新材料股份有限公司 胡运生 庄卫东

浙江大学三色仪器有限公司 牟同升

摘要 简述了电子行业标准《半导体发光二极管用荧光粉》的编制情况,特别介绍了标准中半导体发光二极管用荧光粉的分类方法及其发光效率、温度特性、光谱性能、色品坐标等关键指标的定义、表征和试验方法。

关键词 半导体发光二极管用荧光粉 外量子效率 温度特性 光谱性能 色品坐标

Abstract: *The standard “Phosphors for Light Emitting Diodes” and its drawing up are introduced; in particular, the classification of phosphors for lighting emitting diodes, and their main performances about luminescent efficiency, temperature characteristics, spectral properties, chromaticity coordinates are defined based on the corresponding characterization and test methods.*

Keywords: *phosphor for light emitting diode; external quantum efficiency; temperature characteristics; spectral properties; chromaticity coordinates*

从目前的发展趋势来看,荧光粉是半导体照明器件中不可或缺的关键材料之一,尤其是广泛应用的黄色荧光粉,其技术已基本成熟,应用量也呈急速上升的趋势,但目前国内的生产厂家并没有统一的产品标准和评价办法,下游应用单位在选用荧光粉时也缺乏规范的依据和指标体系。在此情形下,半导体照明技术标准工作组负责制定了电子行业标准《半导体发光二极管用荧光粉》。

通过调研发现,目前国际上尚未有半导体发光二极管用荧光粉方面的标准可以借鉴,国内荧光粉方面的标准有GB/T 14633-2002《灯用稀土三基色荧光粉》。与灯用稀土三基色荧光粉不同,半导体发光二极管用荧光粉的激发方式为发光二极管,因此在借鉴GB/T 14633时必须对其中的光谱性能、色品坐标等参数的试验方法进行更改;而且,就半导体发光二极管用荧光粉本身的特征来看,这些荧光粉的光谱特性多为宽带吸收、发射,同时作为激发源的半导体发光二极管也是宽带发射,两者之间的匹配关系应该加以定义。更为重要的一点,从GB/T 14633-2002颁布六年来的效果来看,标准中所采用的“标准粉+相对亮度”试验方法及相应指标尚存在操作性较差的问题,主要体现在两方面:首先,采用相对亮度的做法要求必须购买标准荧光粉,且在每次选粉的时候均必须同时与标准粉相比较,操作繁琐;而且对于发光二极管用荧光粉来说,它们的发射波长多为连续可变,而相对亮度的比较不仅需要在相同的激发条件下进行,而且要求标准粉与对比样品具有相同形状的发射光谱,这样就需要众多的标准粉来与之对应,增加了相应标准粉的定义及制作难度。

在编制《半导体发光二极管用荧光粉》标准时我们重点解决了以下难题:

第一,发光效率的表征和试验方法。以往的荧光粉标准对发光效率的评价采用的是“相对亮度”,即在规定的激

基金项目:“信息产业部2007年第一批电子行业标准科研计划”中“半导体发光二极管用荧光粉”项目(项目代号:S07008-T)。

发条件下, 荧光粉试样与同牌号标准样品的亮度之比。采用“标准粉+相对亮度”的试验方法对于半导体发光二极管极为不适用, 且可操作性差; 行业专家建议采用“量子效率”来表征, 尽管这一定义能简单明了地体现荧光粉的发光效率, 但“量子效率”绝对值是很难直接测定的, 目前国内外也没有成熟的该类技术。本标准首次引入“外量子效率”的概念及其试验方法, 所谓“外量子效率”, 即指荧光粉在一定波长的光激发下, 发射的荧光光子数与激发光的光子数之比, 它是表征荧光粉发光效率的一个特征值。其试验方法为: 激发光源经激发单色仪分光, 出射的单色光进入试样室光学系统, 一部分经过分光器反射到参考探测器上, 如图1所示。经单色光激发的荧光粉发射光被传输到发射光谱分析仪中, 从而测得荧光粉在某一波长激发下的发射光谱功率分布。将发射光谱功率分布转换为发射光子数, 再除以激发光子数, 即得到荧光粉在选定激发波长下的外量子效率。不难发现, “外量子效率”指标的采用, 不仅不再需要引入“标准粉”, 而且在测试比较荧光粉时也无须每次通过与标准荧光粉比较来评价其优劣, 这样简化了选粉工作。而且, 从GB/T 14633推荐的标准荧光粉实行多年来仍然没有被行业所接受的现实不难发现, 本标准采用的“外量子效率”比标准荧光粉方案的可操作性更强。经过测试比较发现, 目前半导体发光二极管用铝酸盐荧光粉的外量子效率要较硅酸盐偏高, 这反映在应用产品上, 也就是采用铝酸盐荧光粉封装出来的白光LED的光效要较硅酸盐荧光粉高。

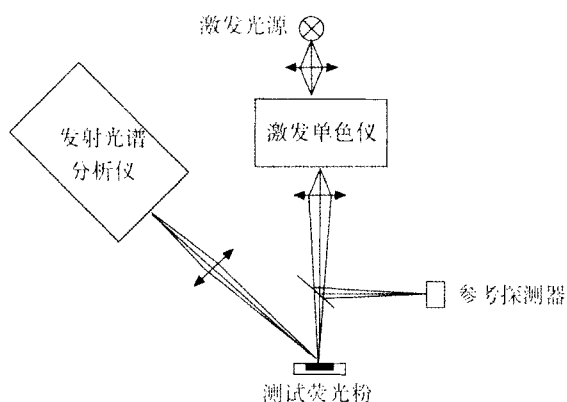


图1 外量子效率测试原理图

第二, 荧光粉的温度特性。荧光粉在LED中工作时由于热传导作用而具有一定温升, 这个温升的存在使得荧光粉的光谱性能与色品坐标等与室温时相比会发生一定程度的改变, 因此必须对它们的变化加以要求, 以更好地指导

应用。标准中将这些性能的改变量称为荧光粉的温度特性, 根据目前LED的封装工艺, 标准中选择120℃来考核荧光粉的温度特性, 包括发光亮度、激发波长、发射主峰及色品坐标等相对于室温下的改变量。给出这些指标不仅有利于封装客户选用高性能的荧光粉, 同时还让他们在实际选用时能够预计封装后LED的光色性能的变化, 这样可以更好地控制目标封装产品的性能。

同时, 标准还对半导体发光二极管用荧光粉的光谱性能(发射光谱和激发光谱)和色品坐标的试验方法进行了规定。

在光谱性能(发射光谱和激发光谱)方面, 标准中采用分光光度计法, 其原理为: 连续光谱激发光源发出的光进入激发单色仪后, 经过分光产生不同波长的激发光, 根据需要采用某一波长的激发光激发样品室里的荧光粉样品, 用荧光分光光度计测得荧光粉发出的发射光谱曲线; 同理, 固定荧光粉样品的某一发射波长, 采用不同波长的激发光激发荧光粉样品, 用荧光分光光度计测得荧光粉发出的该发射波长的光的强度, 则可以绘制出该荧光粉的激发光谱曲线。从该原理不难看出, 这种方式适合于任何光致发光材料光谱性能的表征, 因而也适合于半导体发光二极管用荧光粉。其操作步骤为先选定一个激发波长, 作发射光谱扫描, 读出发射光谱的发射主峰; 然后根据这个发射主峰作激发光谱扫描即可得到荧光粉的激发光谱及其峰值波长。

在色品坐标的试验方法方面, 标准采用的原理为: 根据需要选定激发光源的发射波长, 使其垂直激发样品室里的荧光粉样品, 荧光粉发出的光在与荧光粉样品法线45°方向被收集, 并通过光谱分析仪测得荧光粉的相对发射光谱功率分布, 然后按CIE推荐的公式求出色品坐标。当激发荧光粉发光的半导体发光二极管发光为可见光时, 它的存在将影响到对荧光粉本身色品坐标的把握和量化, 在计算时必须加以处理以除去其对荧光粉色品坐标的影响。

此外, 标准还对荧光粉的密度、粒度、比表面积、电导率与pH值等的试验方法和要求进行了规定, 这些指标均直接影响到荧光粉的涂覆等应用性能。

总之, 《半导体发光二极管用荧光粉》电子行业标准不仅规定了半导体发光二极管用荧光粉的光色和其他物理性能的试验方法, 而且还对目前市场上较为成熟的铝酸盐和硅酸盐两类半导体发光二极管用荧光粉产品, 针对它们的发射波长均连续可调的特点, 按发射波长的不同, 将铝酸盐及硅酸盐荧光粉各分成了数档; 规定了铝酸盐和硅酸盐荧光粉的发射波长、激发波长、半宽度、色品坐标、外量子效

率、温度特性、密度、粒度性能、pH 值等主要性能指标。

半导体发光二极管用铝酸盐荧光粉的分档和主要性能指标如表 1 所示，硅酸盐荧光粉的分档和主要性能指标如表 2 所示。铝酸盐荧光粉根据其发射波长不同，分为 5 档，硅酸盐荧光粉的发射波长的变化范围更宽，分为 7 档，这

些荧光粉都根据 GB/T 4073《荧光粉牌号》的规定给出了牌号。由表 1、2 可知，两类荧光粉各具特点，适用于不同的发光二极管制作的需要。目前，国内硅酸盐荧光粉的外量子效率均低于铝酸盐荧光粉，因此，表中对二者的要求也有所区别。

表 1 半导体发光二极管用铝酸盐荧光粉主要性能指标

牌 号		G36-YG1	G36-YG2	G36-YG3	G36-Y1	G36-Y2
光谱性能	激发波长 λ_{ex} (nm)	430~470				
	发射主峰 λ_{em} (nm)	515~525	526~535	536~545	546~555	556~565
	半宽度(nm)	>100	>105	>110	>115	>120
	外量子效率(激发波长, nm)	>0.6(440)	>0.7(450)	>0.8(460)	>0.75(460)	>0.75(460)
色品坐标	x	0.34~0.38	0.38~0.42	0.42~0.46	0~46~0.48	0.48~0.51
	y	0.58~0.56	0.56~0.55	0.55~0.52	0.52~0.50	0.50~0.48
温度特性 (粉体在加 热到 120 °C 并稳定 10 min 时)	$HS_{\lambda_{ex}}$ (nm)	± 5				
	$HS_{\lambda_{em}}$ (nm)	± 5				
	HS_{Br} (%)	<15				
	Δx	± 0.01				
	Δy	± 0.01				
密度(g/cm ³)		4.2~4.8				
中心粒径 d_{50} (μm)		3~16				
粒度分布离散度($d_{90}-d_{10}$)/ d_{50}		≤ 1.5				
比表面积(cm ² /g)		>2 500				
pH 值		6~8				
电导率($\mu S/cm$)		<10				
参考化学组成(不作验收依据)		(Y,Gd) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Ce				

表 2 半导体发光二极管用硅酸盐荧光粉主要性能指标

牌 号		G36-YG4	G36-YG5	G36-YG6	G36-YG7	G36-Y3	G36-Y4	G36-Y5
光谱性能	激发波长 λ_{ex} (nm)	400~470						
	发射主峰 λ_{em} (nm)	505~515	516~525	526~535	536~545	546~555	556~565	566~575
	半宽度(nm)	> 60	> 60	> 70	> 80	> 90	> 80	> 70
	外量子效率(激发波长 450 nm)	> 0.5	> 0.5	> 0.5	> 0.5	> 0.5	> 0.5	> 0.5
色品坐标	x	0.20~0.25	0.25~0.32	0.32~0.37	0.37~0.42	0.42~0.46	0.46~0.49	0.49~0.52
	y	0.69~0.65	0.65~0.61	0.61~0.58	0.58~0.55	0.55~0.52	0.52~0.50	0.50~0.46
温度特性 (粉体在加 热到 120 °C 并稳定 10 min 时)	$HS_{\lambda_{ex}}$ (nm)	± 5						
	$HS_{\lambda_{em}}$ (nm)	± 5						
	HS_{Br} (%)	<20						
	Δx	± 0.01						
	Δy	± 0.01						

(下转第 24 页)

表3 WSRM 和 WSR 和其他规范关系对比

规范名称	WSRM	WSR
SOAP 1.1/1.2	支持	支持
WSDL	支持 WSDL 1.1	支持 WSDL 1.1 的部分 MEPs
WS-Addressing	支持	未说明
WS-Security	支持	支持
WS-Policy	支持	未说明
ebXML Message Service Specification 2.0	借鉴了此技术规范	未说明
WS-I Basic Profile 1.1	依照 WS-I Basic Profile 1.1 使用可靠性	未说明

5 结语

WSRM和WSR规范都是为了满足消息传递可靠性而先后制定的。两项规范所定义的可靠消息传递机制比较相近,定义的主要功能点也差别不大,因此这两项规范在一定程度上是能相互转换的,能进行互操作。

从实现两项规范的项目或产品上来看,WSRM规范得到了各主流厂商的支持,并在一些开源项目或产品上实现,比如 Apache Sandesha; Apache CXF; 微软 WCF; Sun公司的 WSIT; IBM WebSphere 系列的部分产品等。从制定时间上看,WSR规范制定于2003年,2004年年底成为 OASIS 标准,之后没有版本更新;WSRM的最新版本更新于2008年2月,两项规范的最新版本制定时间有五年的跨度。这也从一定程度上说明了 WSRM 规

范更能符合IT技术的发展方向,而WSR规范日渐淡出人们的视野。

参考文献

- [1] Paul Fremantle. Web Services Reliable Messaging Version 1.2[S/OL].(2008-11-29)[2008-12-23] <http://docs.oasis-open.org/ws-rx/wsrn/200702/wsrn-1.2-spec-cs-02.html>.
- [2] Kazunori Iwasa. WS-Reliability 1.1[S/OL].(2004-11-15)[2008-12-26] http://docs.oasis-open.org/wsrn/ws-reliability/v1.1/wsrn-ws_reliability-1.1-spec-os.pdf.
- [3] Eric Newcomer. Understanding SOA with Web Services[M]. 北京: 电子工业出版社. 2006.

(收稿日期: 2009-03-02)

(上接第20页)

表2 半导体发光二极管用硅酸盐荧光粉主要性能指标

续表2

牌 号	G36-YG4	G36-YG5	G36-YG6	G36-YG7	G36-Y3	G36-Y4	G36-Y5
密度(g/cm ³)	4.3~5.3						
中心粒径 d ₅₀ (μm)	3~16						
粒度分布离散度(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	≤1.5						
比表面积(cm ² /g)	>2 500						
pH值	6~8						
电导率(μ S/cm)	<10						
参考化学组成(不作验收依据)	(Mg、Ca、Sr、Ba) ₂ SiO ₄ :Eu 或者 (Mg、Ca、Sr、Ba) ₃ SiO ₅ :Eu						

荧光粉是白光LED封装的关键材料,它的性能决定了白光LED的光色性能。本标准对当前广泛应用的半导体发光二极管用铝酸盐和硅酸盐两类荧光粉的主要性能参数进行了规定和要求,这些指标不仅可以为荧光粉供应商的生产提

供指导,规范国内LED荧光粉的市场,而且还有利于下游封装客户合理选用荧光粉。因此,本标准的制定和执行必将推动我国荧光粉产业和下游封装产业链的合理发展。

(收稿日期: 2009-02-05)