

白光 LED 远程荧光粉技术研究进展与展望

周青超¹, 柏泽龙¹, 鲁路^{2*}, 钟海政^{1*}

(1. 北京理工大学材料学院纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081;
2. 北京宇极芯光光电有限技术公司, 北京 100081)

摘要: 远程荧光粉技术通过将荧光粉与芯片分离, 降低了荧光粉的工作环境温度, 提升了荧光粉的稳定性, 改善了白光 LED 的照明品质和光效, 同时有望降低 LED 眩晕度, 提供大面积平板光源, 在未来照明与显示应用中具有重要意义。远程荧光粉技术的白光 LED 将向多功能化、高性能化和智能化方向发展。本文将综述白光 LED 远程荧光粉技术的研究进展, 主要介绍其封装工艺的优化、评价参数的构建和分析, 以及相关荧光材料的发展现状。

关键词: 远程荧光粉技术; 白光 LED; 封装工艺; 荧光材料; 量子点

中图分类号: TN104.3; TH691.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20150803.0313

Remote phosphor technology for white LED applications: advances and prospects

ZHOU Qing-chao¹, BAI Ze-long¹, LU Lu^{2*}, ZHONG Hai-zheng^{1*}

(1. *Beijing Key Laboratory of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Material Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*
2. *Beijing Yuji Science and Technology Co., Ltd, Beijing 100081, China*)

* *Corresponding author, E-mail: hzzhong@bit.edu.cn; lulu@yujigroup.com*

Abstract: Remote phosphor technology for white LEDs provides new encapsulation construction, which separates the blue chip and color converting materials at a large distance. This technology could potentially reduce the working temperature of phosphors and solve the thermal quenching problems and enable us to fabricate flat panel lighting source with enhanced lighting quality. Therefore, remote phosphor technology has drawn a great of attentions from both of the scientific and industrial communities. White LED applications with remote phosphor technology will be further developed into be more functional, high-performance and intelligent. In this review, we summarize the recent advances in remote phosphor technology for white LED with emphasis on the encapsulation structures, devices evaluation as well as the novel down conversion materials. The prospects of remote phosphor technology are also presented.

Key words: remote phosphor technology; white LED; encapsulation technics; fluorescent materials; quantum dots

1 引言

白光 LED 是新一代固态照明技术,具有高效节能、绿色环保等优点,已经在舞台照明、液晶显示和广告宣传等领域中得到了广泛应用。白光 LED 从产生白光的方式上大致可以分为无荧光粉型和有荧光粉型两类^[1-2]。在无荧光粉的白光 LED 中,白光是由分别发光的三基色 LED 混合得到的,通过调节三基色 LED 的发光比例即可获得不同效果的白光;有荧光粉的白光 LED 是基于蓝光或紫外光的光转换型器件,又称为荧光转换型白光 LED,在这类器件中,荧光粉受到蓝光或紫外光的激发产生对应绿光和红光,或蓝光、绿光、红光等,混合得到白光。荧光转换型白光 LED 具有封装工艺简单成熟、成本较低等特点,是目前照明市场上的主流产品。近年来,随着高亮度蓝光 LED 的进一步发展,以及各方面的政策鼓励,荧光转换型白光 LED 受到了越来越多的关注^[3-4],在各个方面都取得了长足的进步和发展,比如发光效率的进一步提升,在保证产品质量的同时产品价格大幅下降等,这些因素都赋予了荧光转换型白光 LED 更强的市场竞争力。但是要想替代现有市场上的白炽灯和荧光灯,成为真正的照明主体,荧光转换型白光 LED 仍面临着很多问题和挑战,主要表现为提高发光效率、提升发光质量、改善散热结构。

针对上述问题,一方面,研究者从提升发光材料性能的角度出发,除了对现有的荧光粉进行优化之外,科学界和工业界也不断开发和尝试新型发光材料,以实现发光质量和发光效率的提升^[5],主要代表为量子点荧光材料。另一方面,从封装结构设计和封装工艺优化的角度出发改善荧光转换型白光 LED 的散热结构、提高发光效率,同时也能提升荧光转换型白光 LED 的发光质量,实现大面积优质光源,因此人们把目光转到了具有发展潜力的远程荧光粉技术上。本文主要从以下三个方面对远程荧光粉技术的进展进行了概述,并结合作者对荧光材料和 LED 的认识提出了远程荧光粉技术发展中存在的问题和挑战以及未来可能的发展方向。

(1) 白光 LED 远程荧光粉技术的封装结构与封装工艺,包括封装基质的选择和应用、荧光粉封装形状的设计和优化等。

(2) 远程荧光粉技术的白光 LED 评价,包括了电特性、光特性、热特性、颜色特性等方面的内容,从中选取了对应的发光效率、热稳定性、显色性、发光均匀度、色域、成本等关键参数的优化研究进行了总结。

(3) 面向远程荧光粉技术的发光材料研究进展,主要概括了稀土荧光材料和量子点两个方面的内容。

2 远程荧光粉技术

2.1 远程荧光粉技术封装结构简介

白光 LED 远程荧光粉技术是针对荧光转换型白光 LED 存在的问题发展起来的一种新的封装结构,图 1 展示了前面提到的荧光转换型白光 LED 面临的 3 个问题,它们与器件的各方面性能参数息息相关,远程荧光粉技术可以从多方面提供解决方案,期望能够在改善散热结构、提升发光质量和发光效率方面有所突破。

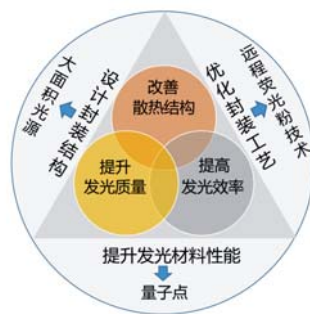
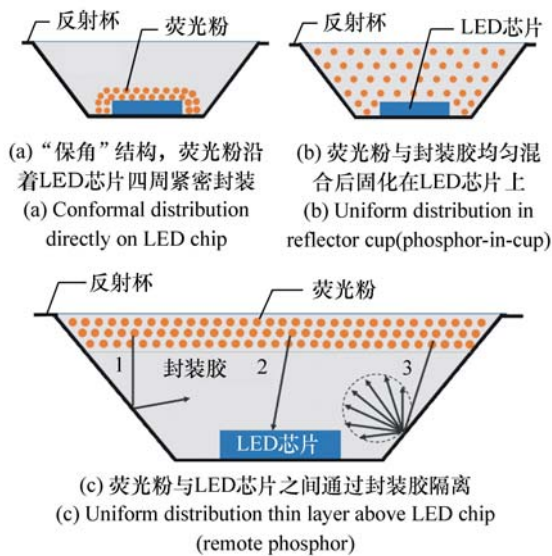


图 1 白光 LED 面临的问题与可能的解决方法

Fig. 1 Problems and solutions for current white LEDs

首先结合荧光转换型白光 LED 的封装结构对远程荧光粉技术进行简单介绍,在荧光转换型白光 LED 中,荧光粉的位置和分布对白光 LED 的发光效率有很大影响。如图 2 所示,根据荧光粉的位置和分布可以将白光 LED 分为以下 3 种常见的封装结构^[5]。

类型 1: 图 2 (a) 中的“保角”型白光 LED (conformal WLED),在这种结构中,荧光粉是沿着

图2 不同封装结构的白光LED示意图^[6]Fig. 2 Arrangements of phosphor in white LED^[6]

LED芯片的轮廓进行封装的,封装后仍然可以看出芯片的方形结构,荧光粉的外侧用封装胶进行密封和保护,常用的封装胶有硅胶和环氧树脂;类型2:图2(b)中的白光LED封装结构,将荧光粉与封装胶混合均匀后分散到LED的反射杯中进行固化,相比于前面的“保角”型白光LED,这种结构的生产工艺更加简单,这两种结构一般统称为白光LED的传统封装结构;类型3:如图2(c)所示,通过白光LED的光学设计即增大荧光粉与LED芯片的封装距离获得了远程荧光粉技术的白光LED,独立的荧光粉在蓝色光线的激发下发光,由于荧光粉已经与光源分离,可制成任意的形状和颜色,单向光、热斑、不一致和设计限制等固态照明应用中的问题将得到解决。此外,这种方法能够提供低眩光的系统,更高的系统效率,提高可靠性以及减小器件随时间变化的色移。

在白光LED的传统封装结构中,由于荧光粉受激发出的光会向各个方向传播,在这种情况下,很大一部分的荧光会打到芯片上被芯片吸收,这种现象在“保角”型LED中最为严重。相比之下,在白光LED的远程荧光粉技术中,通过优化荧光粉与芯片之间的距离,可以最大限度地减少荧光粉发出的荧光被芯片吸收,从而提高了LED的光效^[7-8]。如图2(c)所示,图中给出了3种反向传播过来的荧光,2所示的荧光被芯片吸收,1所示

的荧光在反射杯壁发生镜面反射,3所示的荧光在反射杯壁发生漫发射。通过调节荧光粉与芯片的距离,利用反射杯壁的作用增加了出光效率。在白光LED的远程荧光技术中,反射杯是非常重要的一个组成部分,它能够有效地将荧光粉反向发出的荧光反射出器件,从而提高出光效率。KIM^[6]等人通过改变反射杯壁的组成和结构,获得了具有漫反射杯壁的白光LED,新的结构能够显著地提高出光效率,相比具有单纯反射杯壁的结构,出光效率提高了1倍多。PARK^[9]等人对远程荧光粉技术中荧光粉与芯片的距离对发光效率的影响进行了研究,结果表明,在他们研究的器件中,当荧光粉与芯片的距离为0.55 mm时,获得的器件具有最高的流明效率。值得注意的是,这些灯具的优化是在特定的结构和器件上完成的,不能随意推广应用。

2.2 远程荧光粉技术中的封装基质

远程荧光粉技术是白光LED发展过程中的重大技术创新,在这个概念问世以后,国内外的研究者均进行了大量关于封装结构设计和封装工艺优化的研究,以期望获得具有更加优异性能的白光LED。在白光LED远程荧光粉技术中,荧光粉需要一定的载体或基质才能实现与芯片的隔离,所以,采用不同的材料作为荧光粉的载体或基质将赋予白光LED不同的性能,类似于白光LED的传统封装结构,图2(c)中的白光LED远程荧光粉技术可以采用硅胶等有机树脂作为荧光粉的基质,首先在芯片上面封装一层单纯的硅胶树脂作为隔离层,然后再涂覆上荧光粉和硅胶的混合物进行封装,封装工艺比较简单,可以使用传统封装结构的白光LED现有的封装流水线进行生产。

除了采用硅胶等热固性树脂作为荧光粉的基质,在白光LED远程荧光粉技术中,还有很多的封装基质可供选择,还原氧化石墨烯(RGO)就是其中一类^[10-11],它可以提高远程荧光粉技术白光LED的热稳定能。此外,HUANG^[12]等人采用一种热稳定性优异的聚合物PVDF-HFP作为荧光粉的基质,制备的白光LED具有优异的热稳定性,在350 mA工作电流下连续工作1 000 h,光效和色坐标没有发生明显变化,如图3(a)所示,以有机树脂作为荧光粉的基质表现出很好的柔韧性。

热稳定性是限制白光 LED 性能的一个重要参数, 硅胶等有机类树脂作为荧光粉的封装基质, 在白光 LED 工作过程中将长期受到来自芯片释放的热量, 荧光粉和封装基质都会或多或少的发生热降解作用, 产生黄化和光衰减等不良现象。

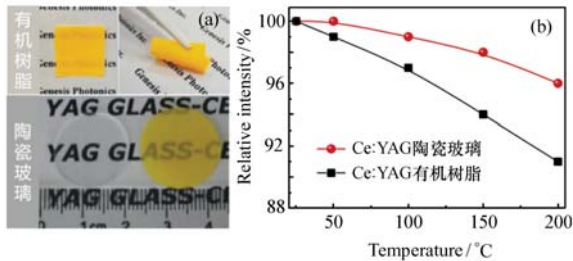


图3 (a) Ce:YAG 荧光粉用有机树脂^[12]和玻璃陶瓷作为基质制作的发光片;(b)两种基质的 Ce:YAG 荧光粉发光片的热稳定性对比^[22]

Fig. 3 (a) Photographs of Ce:YAG glass ceramic^[22] and Ce:YAG phosphor dispersed in organic-resin^[12]. (b) The relative PL intensities of Ce:YAG glass ceramic and Ce:YAG phosphor dispersed in organic-resin in the temperature range of 25 ~ 200 °C^[22]

为了提高基于远程荧光粉技术白光 LED 的稳定性,同时获得一些满足特殊工作条件的白光 LED,比如高温条件,则可以选择无机材料作为荧光粉的载体或基质^[13-15],比如 LEE^[16]等人采用软化温度较低(约 600 °C)的玻璃作为荧光粉的基质,获得了机械强度高、抗氧、抗湿和抗热性能优异的远程荧光粉白光 LED。此外,无机玻璃陶瓷又称微晶玻璃,是经过高温融化、成型、热处理而制成的一类晶相与玻璃相结合的复合材料,采用玻璃陶瓷作为荧光粉的基质可以显著提高白光 LED 的耐热性能。2005 年, FUJITA 和 TANABE^[17-18]首次报道了基于 Ce:YAG 玻璃陶瓷白光 LED 的优异耐热性能,由于这种玻璃陶瓷的量子产率仅为 30% 左右,所以优化后的白光 LED 流明效率也仅为 20 lm/W,但随着这种方法的提出,采用玻璃陶瓷作为荧光粉基质的研究得到了广泛关注^[19-21]。有关方面国内取得重要进展,如图 3 (a) 所示, CHEN^[22]等人使用一种低温共烧结的办法将 Ce:YAG 荧光粉分散在高折射率的 Sb₂O₃ 玻璃陶瓷基质中,获得了量子产率高达 94% 的

Ce:YAG 玻璃陶瓷,如图 3(b) 所示,与蓝光芯片组合得到的白光 LED 具有优异的耐热性能,在同样的工作温度下,荧光强度衰减明显低于有机树脂基质,在 350 mA 的工作电流下,器件的流明效率达到 130 lm/W,色温为 5 298 K,展现出了玻璃陶瓷基质的巨大应用潜力。有关 Ce:YAG 玻璃陶瓷的更多研究内容可以关注 CHEN 等人的综述^[23-24]。

在选取荧光粉的载体或基质时,如果是将荧光粉嵌入材料内部,均匀混合,比如前面提到的硅胶等有机类树脂和软化温度低的玻璃,则称为荧光粉的封装基质;另一种情况是将荧光粉涂敷在透明材料的表面,方法包括电泳沉积、溅射沉积、喷涂、旋涂等,从而获得发光性能优异的远程荧光片,进一步与芯片组合得到远程白光 LED,这样的透明材料称为荧光粉的封装载体。CHOI^[25]等人采用电泳沉积技术在 ITO 玻璃载体上沉积了不同组分的荧光粉,获得了系列的远程荧光片,通过将远程荧光片与紫外光芯片组合获得了基于远程荧光粉技术的白光 LED。YANG^[26]等人采用丝网印刷技术在玻璃载体上镀上不同厚度的 YAG 荧光粉,将厚度为 75 μm 远程荧光片与蓝光芯片组合得到了发光性能良好的白光 LED,在 350 mA 电流下器件的流明效率为 81.24 lm/W,色坐标为 (0.337 7, 0.345 8),很接近标准白光点。HONG^[27]等人将量子点与热塑性树脂混合于溶液中,采用电喷雾的方法制备出发光薄膜,并用于远程荧光粉技术的白光 LED 中,该发光薄膜可以与基底进行分离,而且采用电喷雾的方法可以获得具有高浓度量子点的发光薄膜。

2.3 远程荧光粉技术的封装形状与光学模拟

在白光 LED 远程荧光粉技术中,除了对荧光粉封装基质或载体的种类进行选择和优化之外,由于硅胶等有机类树脂的可加工性强,当它们作为白光 LED 中荧光粉的基质或载体时,容易获得不同的封装形状^[28],比如平面型和曲面型。如图 4(a), LUO^[29]等人优化和改变了远程荧光粉技术中白光 LED 的封装形状,在平面型的远程荧光粉上封装不同形状的环氧树脂,有凸面的和半球形的,该环氧树脂一方面起到隔水隔氧的作用,避免荧光粉与外界直接接触,另一方面起到光学

透镜的作用。半球形的封装结构加上蓝光芯片得到的白光LED出光效率相比传统结构提高了15.4%,若换成紫外光芯片则出光效率可提高27%。Allen^[30-31]等人采用内部反射的远程荧光粉技术封装结构获得了蓝光到白光近乎完全转化的白光LED,损失仅为1%左右。如图4(b),KUO^[32]等人使用双层的远程荧光粉,两层之间用很薄的硅胶树脂填充,通过调节两层荧光粉中荧光粉的浓度,相比于单层荧光粉的白光LED光通量提高了5%。BRINKLEY^[33]等人将红色的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉与硅胶树脂混合制成帽子形状,然后扣在一般的直插型白光LED上,可以改善原有白光LED的发光性能。

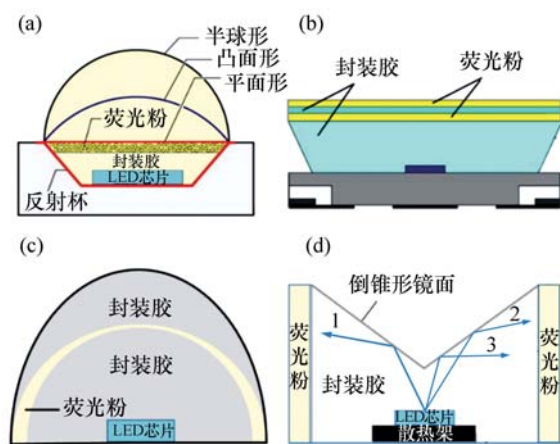


图4 (a) 远程荧光粉技术白光LED中3种不同的外封装胶形状^[29]; (b) 使用一层很薄的封装胶进行隔离的双层荧光粉结构示意图^[32]; (c) 采用不同厚度的曲面远程荧光粉形状优化白光LED发光均匀性^[35]; (d) “倒锥形”的远程荧光粉技术结构示意图^[43]

Fig. 4 Schematic cross-sectional view of different encapsulation shapes. (a) Three different geometries of the encapsulation dome^[24]; (b) dual-layer remote phosphor structures^[32]; (c) optimized phosphor layer with ellipsoidal surface^[35]; (d) ring-remote phosphor structure^[43]

针对白光LED远程荧光粉技术封装形状的研究,很多研究者从光线追踪模拟的角度出发,从理论上分析了很多封装结构优化的可行性。YU^[34]等人采用光线追踪模拟的方法对5种不同的远程荧光粉形状进行了分析,模拟结果表明当

远程荧光粉的形状为上凸下凹的曲面时,所得器件的光通量最大。如图4(c),ZHENG^[35]等人采用蒙特卡罗光线追迹法研究了荧光粉的封装形状对颜色分布均匀性的影响,通过在远离芯片的位置先封装一层半球形的荧光粉,紧接着再封装一层椭圆形的荧光粉,这样就形成了两边厚中间薄的远程荧光粉形状,基于这种远程荧光粉技术的白光LED可以明显提高白光的颜色分布均匀性。颜色分布均匀性定义为从垂直于荧光粉平面的角度对发光面的不同位置进行测量,所测得的白光LED的颜色参数的差异性,一般用所测得的白光中黄光与蓝光的强度比大小来表示。LIU^[36]等人采用蒙特卡罗光线追迹法对远程荧光粉的形状和位置对器件的色温和效率的影响进行了分析研究,模拟结果表明曲面的远程荧光粉形状与平面形状相比有更高的出光效率和相对较高的色温,色温的变化其实就是白光中黄光和蓝光的强度比发生了变化,色温升高即蓝光比例增大。

光线追踪模拟和理论计算的方法在研究白光LED远程荧光粉技术的封装工艺和封装结构上有着非常重要的应用^[37-42],应用模拟的方法从理论上对结构设计的可行性进行分析,从而获得最佳的结构设计进行后续的实验验证,减少了实验工作量。远程荧光粉技术中白光LED的出光效率、发光均匀度等参数都可以通过光线追踪模拟的方法得到,模拟中涉及到了光线经过物体表面时产生的反射和漫反射过程,以及光线透过物体时产生的折射和散射等过程,这些过程在白光LED远程荧光粉技术中显得非常重要。此外,反射杯和封装胶等材料的光学性质也都是远程荧光粉技术封装设计中需要考虑的关键问题。

前面提到的各类封装工艺优化和封装结构设计都是基于图2(c)中的远程荧光粉技术进行的,主要包含了反射杯、远程荧光粉、芯片和支架部分。除了这一大类的远程荧光粉技术之外,如图4(d)所示,在报道的文献中还有一类叫做“倒锥形”的远程荧光粉技术^[43-44],通过调整倒锥形面的角度,LED芯片发出的蓝光一部分被反射一部分发生折射,反射的蓝光激发两侧的荧光粉发出荧光,荧光再从倒锥形面射出,与原有的蓝光混合得到白光。来自同一研究小组的LIN^[45]等人

对该远程荧光粉技术进行了进一步优化,在倒锥形镜面的底部又加上一个小锥形,调整了被反射和折射的蓝光比例,提高了蓝光的利用率,器件在 20 mA 电流下流明效率达到了 145 lm/W。这些关于封装形状的研究展现了白光 LED 远程荧光粉技术在结构设计上的无限自由性。

3 远程荧光粉技术的白光 LED 的评价与优化

如图 5 所示,评价远程荧光粉技术的白光 LED 的参数大致分为,电特性参数、热特性参数、光特性参数、颜色特性参数和其它参数五大类。每类参数中又包含不同的具体参数。电特性参数包含 LED 的灯功率、功率因数,稳定电压电流等,这些参数与白光 LED 器件中的芯片、支架结构有关,对于不同功率和不同类型的 LED 厂商都有着系列的标准参数,本文在此不进行关注。在光特性参数中,包含了白光 LED 的光强分布、初始输出能效(光效)/光通量、光强/照度^[46]等,与一般

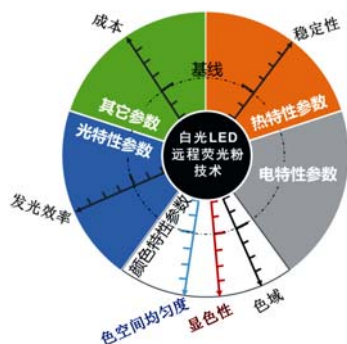


图 5 远程荧光粉技术的白光 LED 的评价参数组成
Fig. 5 Evaluation scheme of remote phosphor white LED

的白光 LED 相比,远程荧光粉技术的白光 LED 在光特性参数中有一个参数比较特别,那就是发光效率,在远程荧光粉技术的白光 LED 结构中,反向发射的荧光被芯片吸收的概率和比例降低,从而可以提高器件的光通量和发光效率。图中给出的基线与不同参数坐标轴的交点代表了能够满足应用要求的参数值,比如一般而言发光效率应该大于 80 lm/W。关于远程荧光粉技术的白光 LED 发光效率的研究可以归结为通过对不同结

构和组元进行设计和优化来提高器件的整体发光效率^[44,47-51],比如 XIAO^[49]等人调换了远程荧光粉技术的白光 LED 中散光板与荧光板的位置,在提高器件发光均匀性的同时获得流明效率高达 162.3 lm/W 的器件,LUO^[29]等人对外部封装胶的形状进行优化后,远程荧光粉技术的白光 LED 的光转换效率达到 86.2%,TRAN^[52]等人研究了荧光粉粒径对发光效率的影响,当 YAG:Ce 荧光粉的粒径为 ~20 μm 时,器件具有最高的流明输出。

热特性参数主要包括热阻和结温还有荧光粉的工作温度,在传统的白光 LED 封装结构中,荧光粉与芯片的距离很近,工作过程中芯片释放的热量很容易被荧光粉吸收,但白光 LED 自身体积很小,不能和外界发生良好的热交换,所以如果没有外部的散热结构,很容易因为长期的热作用而损坏。因此,现有的白光 LED 在使用时需要添加一个很大的散热结构,相比之下,远程荧光粉技术的白光 LED 中荧光粉与芯片距离增大,理论上可以降低荧光粉受到芯片的热辐射作用,期望可以降低荧光粉的温度从而提高白光 LED 的稳定性。对此有人对远程荧光粉技术的白光 LED 的热效应进行了探究^[53-56],但是实验结果并不是和预想的一样。在工作过程中,荧光粉的温度很容易上升到 60 °C 以上,而且与传统封装结构的白光 LED 相比荧光粉的温度并没有降低,反而有略微升高,原因是 LED 芯片产生的热量绝大部分是通过荧光粉→铝基底→空气的路径散失的,将荧光粉远离芯片之后,增加了热交换的距离,而荧光粉部分与空气直接的热交换作用很弱,所以导致吸收的热量难以散失。这说明远程荧光粉技术在白光 LED 应用中的结构设计需要从光学和热学两个方面来考虑。比如,NARENDRAN^[57]等人在远程荧光粉技术的白光 LED 结构中加入了一层多孔的金属薄板作为荧光粉的基底,增强了荧光粉的散热能力,从而降低了荧光粉在工作过程中的温度。为了更好地评价远程荧光粉技术的白光 LED 中荧光粉温度对器件性能的影响,LAGO^[58-59]等人使用聚碳酸酯材料作为荧光粉的基质,将其置于不同的温度下持续受热 1 000 h,然后再进行发光性能测试,实验结果表明,当温度

超过 100 °C 时,远程荧光粉技术的白光 LED 的光通量和色温等参数受到很大影响。因此,为了提高远程荧光粉技术的白光 LED 的热稳定性,除了注重提升荧光粉和有机树脂自身的耐热性能以外,优化和改善散热结构也显得尤为重要。

颜色特性参数主要包括:相关色温、显色指数、色域、色品坐标、色品容差、颜色分布不均匀性等,对白光 LED 颜色特性要求与其应用领域密切相关。比如显色性和色域这两个参数就分别决定了远程荧光粉技术的白光 LED 能否在照明和显示中得到应用。显色性是评价一个光源对物体真实颜色的复原能力,一般能够满足室内照明需求的白光 LED 要求显色指数超过 80。色域是衡量显示器背光源品质的一个重要参数,它直接影响到显示器对色彩的呈现能力,以目前普遍使用的 NTSC 色域标准来说,光源的 NTSC 色域定义为在 CIE 色品坐标中围成的三角形面积与标准三角形面积的比例,光源的 NTSC 色域可以超过 100%,现在一般的显示器具有 70 ~ 80% 的 NTSC 色域,好的也仅在 90% 出头。关于显色性和色域在远程荧光粉技术的白光 LED 的研究中,CHOI^[60] 等人将 4 种颜色的荧光粉沉积到透明玻璃片上,通过与紫外光芯片组合获得了显色指数超过 90 的远程荧光粉技术的白光 LED。LEE^[61] 等人采用红绿双层荧光粉结构与蓝光芯片组合获得了 87% NTSC 色域的远程荧光粉技术的白光 LED。基于远程荧光技术的白光 LED 的特殊性,研究者期望从这种结构中获得类似 OLED 的平面光源^[62],因此,器件的颜色和色温的空间分布不均匀性衡量显得非常重要。这方面的研究结果主要分为两大类,一类是通过发光光谱中黄光与蓝光的比率(YBR)对颜色分布均匀性进行评价^[63-66],从不同角度进行测量,会获得不同的 YBR 值;另外一类是直接不同的角度测量远程荧光粉技术的白光 LED 的色温,通过色温在空间的分布来评价发光的均匀度^[67-68]。

在评价远程荧光粉技术白光 LED 的其它参数中,必不可少的就是其生产成本。PARK^[9] 等人在研究中发现,在实现相近参数(包括发光效率、色温)的前提下,远程荧光粉技术的白光 LED 可以减少大约 25% 的荧光粉使用量,从荧光粉的

角度降低了生产成本。远程荧光粉技术的白光 LED 的外观颜色也是一个评价参数,可以说市面上几乎所有的荧光灯和白光 LED 的外观都是白色的,因为白色最符合人眼的视觉体验,但是荧光粉大多有颜色,在远程荧光粉技术的白光 LED 中多呈现出橙黄色,影响到灯具的美感,EDWARDS^[69] 等人通过使用一个多层的远程荧光粉,使得远程荧光粉技术的白光 LED 的外观颜色尽可能地接近了白色。

4 远程荧光粉技术中的荧光材料

远程荧光粉技术的白光 LED 的性能主要受到封装结构和荧光材料的影响,关于封装结构的研究在前面的内容中已经进行了详细介绍,这部分内容将围绕远程荧光粉技术的荧光材料进展展开。荧光材料是白光 LED 远程荧光粉技术的关键,与器件的发光质量和发光效率等方面息息相关,比如荧光材料的光转换效率直接关系到白光 LED 的流明效率,荧光材料的热稳定性和光稳定性直接影响到白光 LED 的稳定性和寿命。稀土荧光粉具有发光亮度高、物理化学性质稳定、耐高温性能优异、可承受大功率的电子束、高能辐射和强紫外光的作用等优点,是现在白光 LED 中使用最多的荧光材料^[70-72],也是远程荧光粉技术的首选。关于稀土荧光粉的远程荧光粉技术研究主要集中在两个方面,在前面的封装工艺介绍中也有提到,一方面是荧光粉与有机树脂混合制备各种形状的远程荧光板及衍生产品^[73],这类产品与远程荧光粉和白光 LED 灯具密切相关,也是工业界关注的重点,很多国内外的公司均对其进行了很详尽的基础研究和技术储备,但是这方面的报道较少,限于作者的知识,未能进行综述,故做如下简单介绍:根据专利与技术市场研究机构的调研,Intematix 和 Cree 两个公司在远程荧光粉技术领域占有强势地位,Cree 比 Intematix 拥有更多的专利,并且它的一些关键专利的授权更早,但 Intematix 在倡导它的远程荧光粉技术上作出了巨大努力,在 2012 年推出了新的 ChromaLit XT 远程荧光照明解决方案并获得成功,这种光学设计整合了创新性的远程荧光粉技术,生产的材料可以承受

的温度高达 270 °C,可以增加 LED 的系统效率高达 30%^[73],同时 ChromaLit 系列产品还为广泛的照明应用提供了 110 种具有最佳形状的标准选项。此外,Philips 和 Oree 这类注重照明灯具研发的企业,也相继推出了各自的 Master LED bulb 系列和 White Light Cell™ 远程荧光粉白光 LED 灯具,前者是球泡灯,后者是平面光源。

虽然稀土荧光粉在远程荧光粉技术的白光 LED 中得到了应用,但是稀土荧光粉由于颗粒尺寸较大,在微米级别,和有机树脂混合形成的远程荧光板等衍生产品光透过率差,这会在一定程度上影响器件的发光效率。通过稀土荧光粉与玻璃陶瓷的烧结工艺研究,可以获得透明性很好的远程荧光片,在远程荧光粉白光 LED 中有很大的应用前景,但是目前这种荧光粉与陶瓷的烧结工艺尚未成熟,并没有得到广泛的应用。

表 1 稀土荧光粉与量子点荧光材料对比

Tab.1 Comparisons between rare earth phosphors and quantum dot materials

对比参数	稀土荧光粉	量子点	远程应用优势
波长范围	400 ~ 700 nm	400 ~ 700 nm	波长调制方便
量子产率	60 ~ 90%	60 ~ 90%	
颗粒尺寸	微米量级	< 10 nm	易加工散射小
合成方法	高温固相	溶液化学	

量子点材料是纳米尺度的半导体晶体,具有波长可调、量子产率高、溶液加工等特点,已成为重要的纳米发光材料。如表 1 所示,量子点的发光波长范围在整个可见光波段可调,荧光量子产率也已经和稀土荧光粉相当,有希望改变传统荧光粉材料选择的局限,提高现有白光 LED 的发光性能,成为白光 LED 荧光粉的候选材料之一。近年来,纳米荧光材料受到广泛关注,取得了很多研究进展^[74-78]。南京工业大学陈苏教授在 2014 年写的一篇综述中详细介绍了关于纳米荧光材料在白光 LED 中的应用进展,并指出了纳米荧光材料在走向市场应用中需要关注的 3 个主要问题^[79]: (1) 提高纳米荧光材料的光稳定性和热稳定性^[80]; (2) 提高纳米荧光材料的产率和产量; (3) 现有的纳米荧光材料合成工艺复杂,需设计和优化材料合成工艺。

现在研究较多的量子点材料主要有三类:以 CdSe 为主的 II-VII 族量子点、以 InP 为主的 III-VI 族量子点和以 CuInS₂ 为主的 I-III-VII 族量子点,它们均具有各自的特点和发展优势。从应用领域来说,前两类量子点均具有很窄的发射光谱,经常被用于宽色域的白光 LED 研究中,并且已经在显示器中得到了应用,后一类量子点具有非常宽的发射光谱,有望在高质量的照明光源中得到应用;从环境友好的角度来说,后两类材料不含镉元素,符合绿色照明的要求。近年来,IV 族元素中的碳量子点和石墨烯量子点由于其低毒性、光稳定性好等特点,发展迅速,在白光 LED 中有广泛的应用前景^[81-83]。

量子点不同于传统的荧光粉,采用现有的封装工艺时,由于固化温度相对较高(> 120 °C),量子点表面配体会脱离或者与封装树脂发生副反应,导致量子点的表面遭到不同程度的破坏,部分量子点还会产生团聚^[84-85],带来偶极之间的共振能量转移,这些负面效应将使得量子点在封装结束后不能保持原有的荧光性能,最终限制了器件的发光效率。此外,典型的长链烃作为量子点的表面配体也阻碍了树脂的充分聚合(固化)^[86],其结果是,即使经过了充分的热固化处理,含有量子点的封装树脂还是显得稍微柔软,从而使封装树脂的力学稳定性下降,气体的渗透性增强,影响器件的正常使用。因此,量子点在白光 LED 中的应用需要解决的首要问题就是量子点在封装基质中的均匀分散。

白光 LED 远程荧光粉技术的封装结构灵活性为量子点的封装基质提供了更多的选择,量子点可以先与合适的封装基质进行复合,获得远程发光薄片,然后再与芯片组合得到远程荧光粉技术的白光 LED。从表 1 的信息中可以看出,与稀土荧光粉相比,量子点还具有可以通过溶液化学法制备、颗粒小、容易分散等特点,与封装基质复合时可以通过表面改性等手段提升复合发光薄片的综合性能,比如透光性、柔韧性和机械强度等,还可以在在一定程度上提高量子点本身的稳定性,由此可见,量子点在远程荧光粉技术中的应用优势更加明显。在封装基质的选择上,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)因其在可见光区具有较高的透光

率被广泛使用^[87-89],来自韩国的一个研究组采用PMMA作为CuInS₂/ZnS量子点的封装基质,一方面采用PVA/PVP的混合物作为连接层,通过溶剂挥发法制备了双层的远程发光薄膜^[90],另一方面在得到的复合发光薄膜加上一层PVP和SiO₂,增强了该复合发光薄膜在工作过程中的稳定性^[58]。

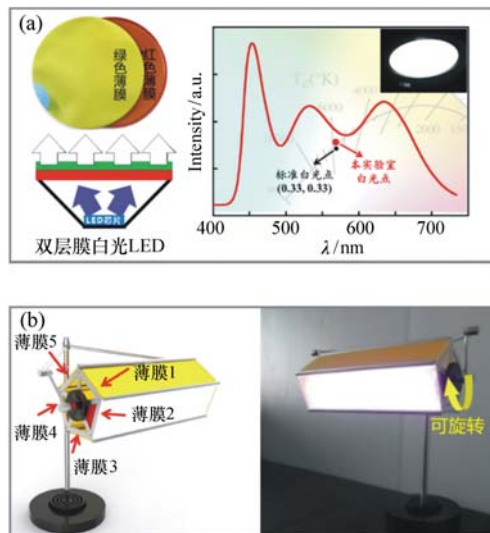


图6 (a)基于双层发光薄膜的白光LED远程荧光粉技术;(b)基于白光LED远程荧光粉技术的色温可调节台灯^[91]

Fig. 6 (a) High-quality remote phosphor white LED was achieved by using bilayered QD films. (b) A remote phosphor-based white LED lamp with turntable color temperature ^[91]

近年来,北京理工大学钟海政研究组一直从事量子点材料及其照明和显示应用研究^[92]。其中CuInS₂/ZnS量子点是该研究组发展很成熟的一类发光材料^[93],除了对其发光性能进行优化之外,还突破了量子点大批量合成的难题,可以实现100 g量级的一次性合成。在与PMMA基质的复合研究方面,系统地研究了量子点在不同分子量的PMMA基质中的分散和发光性能,获得了发光波长在530~700 nm之间可调节的发光薄膜,并用于远程荧光粉技术的白光LED中。如图6(a)所示,选用发光波长为535和625 nm两层发光薄膜,得到了显色指数超过95的高质量白光光源,光源的发光直径为7.5 cm。此外,从远程荧光粉

技术的白光LED灯具设计的角度出发,设计并开发了一款色温可调的多功能台灯^[91],如图6(b)所示,左边是模拟效果图,右边是实物发光及发光效果。在空心棱柱里面放置有矩形的蓝光芯片阵列作为背光源,棱柱5个面上的发光薄膜尺寸为30 cm×7 cm,色温的调节是通过发光薄膜的更换实现的。

以上在PMMA中封装的量子点均是油溶性的,它只能分散在氯仿等非极性溶剂中,选择PMMA作为封装基质除了它的透光率高之外,还有一个原因就是它能溶解于氯仿等非极性溶剂中形成高分子溶液,然后在溶剂存在的情况下与油溶性的量子点均匀混合。除了PMMA之外,还有种类繁多的此类聚合物可供选择,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)就是其中之一,LEE^[61]等人分别将绿色和红色的油溶性InP/ZnS量子点混合到PVP基质中,获得了远程发光薄膜,通过与蓝光芯片组合封装,得到了87% NTSC色域的远程荧光粉技术的白光LED。MIN^[94]等人将PVK基质与CdSe/CdS/ZnS量子点溶解于苯乙烯中形成混合溶液,采用静电纺丝技术代替一般的模具法制备了远程发光薄膜,与蓝光芯片组合后获得了色坐标为(0.367, 0.367)的白光。

量子点的溶解性取决于量子点表面配体的种类和数量,除了油溶性的量子点外,还有醇溶性和水溶性之分。目前,油溶性量子点的合成工艺最为成熟,发光性能也最好,大多数的醇溶性和水溶性量子点都是由油溶性量子点通过配体交换的方法得到的。关于这两类量子点与封装基质复合的研究有很多,SOHN^[95]等人采用配体交换的方法获得了红色的醇溶性CuInS₂/ZnS/SiO₂量子点,然后与乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯混合通过光引发反应得到远程发光薄膜,再与一层混有YAG荧光粉的玻璃组合封装在蓝光芯片上,获得了显色指数为91的器件。JUN^[76]等人选用6-巯基己醇取代了油溶性CdSe/CdS/ZnS量子点表面的一部分配体,增强了量子点的亲水性,然后将量子点混合在SiO₂的溶胶-凝胶前驱体中,通过碱催化的缩合反应制备了量子点-SiO₂荧光片,该荧光片具有优异的抗氧抗湿性能。此外,YANG^[96]等人同样采用了一种溶胶-凝胶SiO₂作为水溶性量

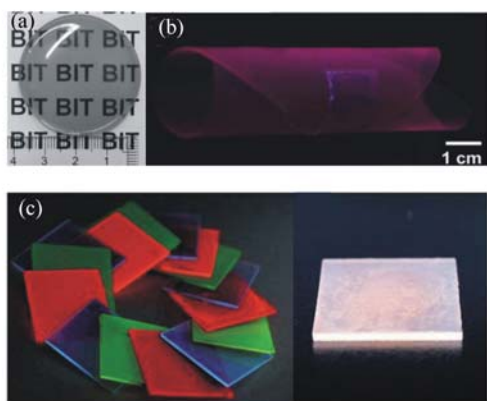


图7 (a)掺杂有量子点的光学玻璃^[98]; (b)卷曲的红色复合发光薄膜^[99]; (c)红绿蓝3种纯色的复合薄膜发光片以及混合量子点的白光发光片^[100]

Fig. 7 Photographs of (a) an optical glass doped quantum dot^[98]; (b) composite film with rolled-shape under UV light^[99]; (c) composite films with pure color and white light under UV-365 nm light^[100]

子点的封装基质,将水溶性的量子点与此溶胶-凝胶混合均匀,通过旋转和浸渍的方法涂敷在透明基底表面,形成均匀的远程发光薄膜,采用红绿蓝3种量子点制成的薄膜与紫外芯片组合后获得了色坐标为(0.29,0.39)的白光。北京化工大学的WEI^[97]等人将直接合成的水溶性CdTe量子点和经过配体交换后形成的水溶性CdSe/ZnS量子点与PVA、层状的双氢氧化物(LDH)结合,形成了LDH层间填充量子点和PVA的复合薄膜,具有很高的透明性,将该薄膜置于市面上购买的白光LED上,显著地改善了原有白光LED的显色指数和色温。可见,醇溶性和水溶性量子点的封装基质有了更多的选择。在关于这方面的研究中,北京理工大学钟海政课题组发展了一种量子点掺杂光学玻璃的制备方法^[98],当量子点的含量达到50%时,所制备的发光玻璃仍具有很高的透光率,在远程荧光粉技术的白光LED中有广泛的应用前景。在关于水溶性量子点的研究中,该课题组一方面将部分配体交换后的CuInS₂/ZnS量子点嵌入到氰乙基纤维素基质中获得了柔性的透明发光薄膜^[99];另一方面采用纤维素纳米纤维作为水

溶性的ZnSe和Cd_xZn_{1-x}Te量子点的封装基质^[100],在玻璃基底上制备了不同发光波长的复合薄膜,由于纤维素纳米纤维存在的固有的纳米相分离,因此可以填充高含量的量子点而不发生团聚。当量子点含量为50wt%时,仍然具有80%左右的透光率,能够满足在远程荧光粉技术的白光LED中的应用要求。这些进展为发展白光LED远程应用提供了新的材料和研究思路。

5 结束语

作为一种新颖的封装结构,白光LED远程荧光粉技术在提升LED照明品质和改善光效等方面具有潜在的应用价值,引起了人们的极大兴趣。从科学理论研究的角度来说,远程荧光粉技术这个概念是广义上的,对器件的尺寸、LED芯片与荧光粉的距离都没有明确的界定,只要满足荧光粉与LED芯片隔离封装即可。从工业应用的角度来说,远程荧光粉技术更趋向于照明灯具这个概念,由LED芯片组、混光室和远程荧光粉元件组成,它为固态照明产品和系统提供了前所未有的设计自由,简化了灯具供应和生产。从这方面来说,远程荧光粉技术的确拥有不可比拟的优势,特别是在实现平面光源方面。然而相比于目前传统的白光LED,专利壁垒和价格因素应该是限制它推广和应用的障碍,前面提到Intematix和Cree两大国外荧光粉公司几乎垄断了远程荧光粉技术,想要进行远程荧光粉技术的白光LED的生产很难避开专利限制。在价格方面,假如要使一个白光LED器件实现20%的光通量提升,那么有两种方式可供选择,一种是采用远程荧光粉技术,另外一种是在额外添加几颗蓝光LED芯片。在目前的市场环境和技术条件下,采用添加LED芯片的方法明显成本会更低,因此对于工业界来说,无论是从荧光粉、灯具设计还是其它角度出发,工程师和研发人员需要解决的根本问题在于寻求重大的技术革新来降低白光LED远程荧光粉技术的成本。

至于广义上的远程荧光粉技术,它的发展对于科学研究和工程应用研究同样具有十分重大的意义。近年来,量子点材料首先在显示器背光源

中得到了应用,但是量子点在传统封装结构中 with 硅胶树脂的不兼容导致了目前量子点大多以溶液的方式封装在器件中,溶液封装会在一定程度上限制其应用范围。广义上的远程荧光粉技术能够为量子点的封装提供更多的可能性,主要表现为以下三个方面:(1)从封装基质选择的角度出发,在透明有机树脂和无机陶瓷的研究基础上进一步开发新的封装基质材料,比如借助高分子合成工艺定性合成所需的封装基质;(2)从量子点表面改性的角度出发,增强它与封装基质的兼容性,通过表面和界面的微观调控获得发光性质与量子点溶液相当的复合发光材料,然后再利用白光LED的传统封装工艺对剪裁后复合发光材料进行封装,最终获得高性能的远程荧光粉技术的白光

LED;(3)从新的封装结构设计角度出发,使白光LED的散热问题、发光效率和发光质量得到更大的改善和提升,特别是对于量子点白光LED来说,散热性能显得更加重要,如果能够从封装结构的角度出发获得具有优异散热性能的远程荧光粉技术,将对量子点的应用产生巨大促进作用。总之,与白光LED密切相关的量子点材料、复合材料加工工艺、量子点薄膜技术特别是柔性薄膜技术将成为未来的研究热点。随着近年来新型发光材料的不断涌现,3D打印、照明控制等加工技术的发展,以及远程荧光粉技术在结构设计上的无限自由性,远程荧光粉技术的白光LED将向多功能化、高性能化和智能化方向发展,成为市场的主流产品。

参考文献:

- [1] BOOK B E D. *US Department of Energy*[M]. Silver Spring, MD, USA, 2006.
- [2] SETLUR A. Phosphors for LED-based solid-state lighting[J]. *The Electrochemical Society Interface*, 2009, 16(4):32.
- [3] SCHUBERT E F, KIM J K. Solid-state light sources getting smart[J]. *Science*, 2005, 308(5726):1274-1278.
- [4] LIU Z, LIU S, WANG K, *et al.*. Status and prospects for phosphor-based white LED packaging[J]. *Frontiers of Optoelectronics in China*, 2009, 2(2):119-140.
- [5] LIN C C, LIU R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes[J]. *J. Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(11):1268-1277.
- [6] KIM J K, LUO H, SCHUBERT E F, *et al.*. Strongly enhanced phosphor efficiency in GaInN white light-emitting diodes using remote phosphor configuration and diffuse reflector cup[J]. *Japanese J. Applied Physics*, 2005, 44(5L):L649.
- [7] QIU Y Y, ZHANG B J. Optical properties of remote phosphorconverted white LEDs[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2012, 33(2):168-178.
- [8] LIU Z, LIU S, WANG K, *et al.*. Optical analysis of phosphor's location for high-power light-emitting diodes[J]. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2009, 9(1):65-73.
- [9] PARK S C, BAE H, RHEE I, *et al.*. Separation distance dependence of luminous efficiency in phosphor-converted white-light-emitting diodes fabricated using open remote method[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2013, 583(1):148-155.
- [10] SONG Y H, HAN G S, MANG S R, *et al.*. Design of a thermally stable rGO-embedded remote phosphor for applications in white LEDs[J]. *J. Materials Chemistry C*, 2015, 3(2):235-238.
- [11] HAN N, CUONG T V, HAN M, *et al.*. Improved heat dissipation in gallium nitride light-emitting diodes with embedded graphene oxide pattern[J]. *Nature Communications*, 2013, 4:1452.
- [12] HUANG K C, LU W J, LIAO K Y, *et al.*. White LED featuring remote phosphor with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)[J]. *Materials Letters*, 2014, 122:265-268.
- [13] LIN H, WANG B, XU J, *et al.*. Phosphor-in-glass for high-powered remote-type white AC-LED[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23):21264-21269.
- [14] CHEN L Y, CHENG W C, TSAI C C, *et al.*. Novel broadband glass phosphors for high CRI WLEDs[J]. *Optics Express*, 2014, 22(103):A671-A678.
- [15] WANG F, LIN Y, SHI H, *et al.*. Introduction on the fabrication technique of phosphor in glass by tape-casting and investigation on the chromaticity property[J]. *Optics Express*, 2014, 22(105):A1355-A1362.

- [16] LEE J S, ARUNKUMAR P, KIM S, *et al.* Smart design to resolve spectral overlapping of phosphor-in-glass for high-powered remote-type white light-emitting devices[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(4):762-765.
- [17] FUJITA S, YOSHIHARA S, SAKAMOTO A, *et al.* YAG glass-ceramic phosphor for white LED(I); background and development[J]. *Optics & Photonics*, 2005, 2005:594111-594111-594117.
- [18] TANABE S, FUJITA S, YOSHIHARA S, *et al.* YAG glass-ceramic phosphor for white LED(II); luminescence characteristics[J]. *Optics & Photonics*, 2005, 2005:594112-594112-594116.
- [19] LEE Y K, LEE J S, HEO J, *et al.* Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(15):3276-3278.
- [20] LU S, YANG Q, WANG Y, *et al.* Luminescent properties of Eu:Y_{1.8}La_{0.2}O₃ transparent ceramics for potential white LED applications[J]. *Optical Materials*, 2013, 35(4):718-721.
- [21] NISHIURA S, TANABE S, FUJIOKA K, *et al.* Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED[J]. *Optical Materials*, 2011, 33(5):688-691.
- [22] CHEN D, CHEN Y. Transparent Ce³⁺:Y₃Al₅O₁₂ glass ceramic for organic-resin-free white-light-emitting diodes[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9):15325-15329.
- [23] CHEN D, XIANG W, LIANG X, *et al.* Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes-a review[J]. *J. European Ceramic Society*, 2015, 35(3):859-869.
- [24] ZHANG R, LIN H, YU Y, *et al.* A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce³⁺:YAG phosphor-in-glass[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2014, 8(1):158-164.
- [25] CHOI J, ANC M, PIQUETTE A, *et al.* Electrophoretic deposition of phosphors for white solid state lighting using near UV-emitting LEDs[J]. *ECS J. Solid State Science and Technology*, 2013, 2(7):R153-R159.
- [26] YANG L, CHEN M, LV Z, *et al.* Preparation of a YAG:Ce phosphor glass by screen-printing technology and its application in LED packaging[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(13):2240-2243.
- [27] HONG S P, PARK H Y, OH J H, *et al.* Fabrication of wafer-scale free-standing quantum dot/polymer nanohybrid films for white-light-emitting diodes using an electrospray method[J]. *J. Materials Chemistry C*, 2014, 2(48):10439-10445.
- [28] YING S P, FU H K, TU H Z. Curved remote phosphor structure for phosphor-converted white LEDs[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(29):H160-H164.
- [29] LUO H, KIM J K, SCHUBERT E F, *et al.* Analysis of high-power packages for phosphor-based white-light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(24):243505.
- [30] ALLEN S C, STECKL A J. A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(14):143309.
- [31] ALLEN S C, STECKL A J. ELIXIR-Solid-state luminaire with enhanced light extraction by internal reflection[J]. *J. Display Technology*, 2007, 3(2):155-159.
- [32] CHEN K J, CHEN H C, SHIH M H, *et al.* Enhanced luminous efficiency of WLEDs using a dual-layer structure of the remote phosphor package[J]. *J. Lightwave Technology*, 2013, 31(12):1941-1945.
- [33] 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.
- [34] YU R, JIN S, CEN S, *et al.* Effect of the phosphor geometry on the luminous flux of phosphor-converted light-emitting diodes[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2010, 22(23):1765-1767.
- [35] ZHENG H, FU X, HU R, *et al.* Angular color uniformity improvement for phosphor-converted white light-emitting diodes by optimizing remote coating phosphor geometry[C]. *Electronic Packaging Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP)*, 2012 13th International Conference on. IEEE, Guilin, China, 13-16 Aug., 2012:1483-1486.
- [36] LIU Z, LIU S, WANG K, *et al.* Effects of phosphor's location on LED packaging performance[C]. *Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP)*, 2008 International Conference on. IEEE, Shanghai, China, 28-31 July, 2008:1-7.
- [37] ZHU Y, NARENDRAN N, GU Y. Investigation of the optical properties of YAG:Ce phosphor[J]. *SPIE*, 2006, 63370S:

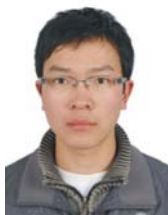
63378.

- [38] KANG D Y, WU E, WANG D M. Modeling white light-emitting diodes with phosphor layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(23):231102.
- [39] ZHU Y, NARENDRAN N. Optimizing the performance of remote phosphor LEDs[J]. *J. light & Visual Environment*, 2008, 32(2):115-119.
- [40] SHUAI Y, TRAN N T, SHI F G. Nonmonotonic phosphor size dependence of luminous efficacy for typical white LED emitters[J]. *IEEE*, 2011, 23(9):552-554.
- [41] LIU Z Y, LIU S, WANG K, *et al.*. Studies on optical consistency of white LEDs affected by phosphor thickness and concentration using optical simulation[J]. *IEEE*, 2010, 33(4):680-687.
- [42] DING X, LI J, CHEN Q, *et al.*. Improving LED CCT uniformity using micropatterned films optimized by combining ray tracing and FDTD methods[J]. *Optics Express*, 2015, 23(3):A180-A191.
- [43] LIN M T, YING S P, LIN M Y, *et al.*. Ring remote phosphor structure for phosphor-converted white LEDs[J]. *IEEE*, 2010, 22(8):574-576.
- [44] LIN M T, YING S P, LIN M Y, *et al.*. Design of the ring remote phosphor structure for phosphor-converted white-light-emitting diodes[J]. *Japanese J. Applied Physics*, 2010, 49(7R):072101.
- [45] LIN M T, YING S P, LIN M Y, *et al.*. Inverted cone lens encapsulant with gradient surface for ring remote phosphor structure[J]. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2014, 14(1):358-364.
- [46] FALICOFF W, CHAVES J, PARKYN B. PC-LED luminance enhancement due to phosphor scattering[J]. *Optics & Photonics*, 2005, 2005, 59420N:59415.
- [47] LEE T X, TSAI M C, JHANG Y H, *et al.*. Miniaturization of remote phosphor LED packages[J]. *SPIE*, 2013, 86411W:1-8.
- [48] MOON K M, AN S H, KIM H K, *et al.*. Phosphor concentration and geometry for high power white light emitting diode [C]. OPTO. International Society for Optics and Photonics, San Francisco, California, USA, January 23, 2010:76171Y-76171Y-8.
- [49] XIAO H, LU Y J, SHIH T M, *et al.* Improvements on remote diffuser-phosphor-packaged light-emitting diode systems[J]. *IEEE*, 2014, 6(2):1-8.
- [50] TRAN N T, YOU J P, SHI F G. Effect of phosphor particle size on luminous efficacy of phosphor-converted white LED [J]. *J. Lightwave Technology*, 2009, 27(22):5145-5150.
- [51] LUO H, KIM J K, XI Y A, *et al.*. Trapped whispering-gallery optical modes in white light-emitting diode lamps with remote phosphor[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(4):041125.
- [52] TRAN N T, YOU J P, SHI F G. Effect of phosphor particle size on luminous efficacy of phosphor-converted white LED [J]. *J. Lightwave Technology*, 2009, 27(22):5145-5150.
- [53] CHEN K J, LIN B C, CHEN H C, *et al.*. Effect of the thermal characteristics of phosphor for the conformal and remote structures in white light-emitting diodes[J]. *IEEE*, 2013, 5(5):8200508-8200508.
- [54] YAN B, YOU J P, TRAN N, *et al.*. Influence of phosphor configuration on thermal performance of high power white LED array[C]. 2013 IEEE International Symposium on Advanced Packaging Materials (APM), Irvine, CA, Feb. 27 2013-March 1, 2013:274-289.
- [55] HU R, LUO X, ZHENG H. Hotspot location shift in the high-power phosphor-converted white light-emitting diode packages[J]. *Japanese J. Applied Physics*, 2012, 51(9S2):09MK05.
- [56] LUO X, FU X, CHEN F, *et al.* Phosphor self-heating in phosphor converted light emitting diode packaging[J]. *International J. Heat and Mass Transfer*, 2013, 58(1):276-281.
- [57] PERERA I U, NARENDRAN N. Thermal management of the remote phosphor layer in LED systems[J]. *SPIE*, 2013, 883504-883507.
- [58] MENEGHINI M, DAL LAGO M, TRIVELLIN N, *et al.*. Thermally activated degradation of remote phosphors for application in LED lighting[J]. *IEEE*, 2013, 13(1):316-318.

- [59] DAL LAGO M, MENEGHINI M, TRIVELLIN N, *et al.* Phosphors for LED-based light sources: thermal properties and reliability issues[J]. *Microelectronics Reliability*, 2012, 52(9):2164-2167.
- [60] CHOI J, ANC M, PIQUETTE A, *et al.* White-emitting solid state lighting by electrophoretic deposition of phosphors[C]. Photonics Conference (IPC), 2012 IEEE, Burlingame, CA, 23-27 Sept., 2012:903-904.
- [61] LEE S H, LEE K H, JO J H, *et al.* Remote-type, high-color gamut white light-emitting diode based on InP quantum dot color converters[J]. *Optical Materials Express*, 2014, 4(7):1297-1302.
- [62] HUANG H T, HUANG Y P, TSAI C C. Planar lighting system using array of blue LEDs to excite yellow remote phosphor film[J]. *J. Display Technology*, 2011, 7(1):44-51.
- [63] RAO H, WANG W, WAN X, *et al.* An improved slurry method of self-adaptive phosphor coating for white pc-LED packaging[J]. *J. Display Technology*, 2013, 9(6):453-458.
- [64] KEPPENS A, DENIJS S, WOUTERS S, *et al.* Modelling the spatial colour distribution of phosphor-white high power light-emitting diodes[J]. *SPIE*, 2010, 77170J:77110.
- [65] CHEN C C, CHEN C Y, CHIEN W T, *et al.* Optical performance as a function of phosphor particle number in white LED[J]. *SPIE*, 2010, 778606:778605.
- [66] CHEN D C, LIU Z G, DENG Z H, *et al.* Optimization of light efficacy and angular color uniformity by hybrid phosphor particle size for white light-emitting diode[J]. *Rare Metals*, 2014, 33(3):348-352.
- [67] CHEN K J, CHEN H C, LIN C C, *et al.* An investigation of the optical analysis in white light-emitting diodes with conformal and remote phosphor structure[J]. *J. Display Technology*, 2013, 9(11):915-920.
- [68] HUANG K C, LAI T H, CHEN C Y. Improved CCT uniformity of white LED using remote phosphor with patterned sapphire substrate[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(30):7376-7381.
- [69] EDWARDS C O, WANG G, YUAN X, *et al.* Novel multi-layer remote phosphor linear optics for solid state lighting[J]. *SPIE*, 2013, 88340N:88310.
- [70] SMET P F, PARMENTIER A B, POELMAN D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes[J]. *J. Electrochemical Society*, 2011, 158(6):R37-R54.
- [71] 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.
- XIAO H, LI Y J, XU Y X, *et al.* The difference of luminous performance between traditional phosphor packaging LED and remote phosphor LED[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2014, 35(1):66-72. (in Chinese)
- [72] 何锦华, 符义兵, 梁超, 等. 微量元素掺杂对 LED 用红色荧光粉 (Sr, Ca) AlSiN₃:Eu²⁺ 长期性能的影响[J]. *发光学报*, 2015, 36(3):257-261.
- HE J H, FU Y B, LIANG C, *et al.* Effects of trace elements doping on the long-term performance of red phosphor (Sr, Ca) AlSiN₃:Eu²⁺ used for WLED[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2015, 36(3):257-261. (in Chinese)
- [73] Making LED Lighting Solutions Simple. [EB/OL]. [2015-02-15]. http://cn.futurelightingsolutions.com/zh/technologies/Pages/remote_phosphor.aspx.
- [74] JANG E, JUN S, JANG H, *et al.* White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(28):3076-3080.
- [75] WOO J Y, KIM K, JEONG S, *et al.* Enhanced photoluminance of layered quantum dot-phosphor nanocomposites as converting materials for light emitting diodes[J]. *J. Physical Chemistry C*, 2011, 115(43):20945-20952.
- [76] JUN S, LEE J, JANG E. Highly luminescent and photostable quantum dot-silica monolith and its application to light-emitting diodes[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2):1472-1477.
- [77] CHEN B K, ZHOU Q C, LI J F, *et al.* Red emissive CuInS₂-based nanocrystals: a potential phosphor for warm white light-emitting diodes[J]. *Optics Express*, 2013, 21(8):10105-10110.
- [78] CHEN B K, ZHONG H Z, WANG M X, *et al.* Integration of CuInS₂-based nanocrystals for high efficiency and high colour rendering white light-emitting diodes[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8):3514-3519.
- [79] ZHANG Q, WANG C F, LING L T, *et al.* Fluorescent nanomaterial-derived white light-emitting diodes: what's going on

- [J]. *J. Materials Chemistry C*, 2014, 2(22): 4358-4373.
- [80] CHANG M H, DAS D, VARDE P V, *et al.*. Light emitting diodes reliability review[J]. *Microelectronics Reliability*, 2012, 52(5): 762-782.
- [81] HAO Y, GAN Z, XU J, *et al.*. Poly(ethylene glycol)/carbon quantum dot composite solid films exhibiting intense and tunable blue-red emission[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311: 490-497.
- [82] KWON W, DO S, LEE J, *et al.*. Freestanding luminescent films of nitrogen-rich carbon nanodots toward large-scale phosphor-based white-light-emitting devices[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(9): 1893-1899.
- [83] WANG F, XIE Z, ZHANG H, *et al.*. Highly luminescent organosilane-functionalized carbon dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(6): 1027-1031.
- [84] WOO H, LIM J, LEE Y, *et al.*. Robust, processable, and bright quantum dot/organosilicate hybrid films with uniform QD distribution based on thiol-containing organosilicate ligands[J]. *J. Materials Chemistry C*, 2013, 1(10): 1983-1989.
- [85] JANG E P, SONG W S, LEE K H, *et al.*. Preparation of a photo-degradation-resistant quantum dot polymer composite plate for use in the fabrication of a high-stability white-light-emitting diode[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(4): 045607.
- [86] ZIEGLER J, XU S, KUCUR E, *et al.*. Silica-coated InP/ZnS nanocrystals as converter material in white LEDs[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4068-4073.
- [87] YOON H C, OH J H, DO Y R. High color rendering index of remote-type white LEDs with multi-layered quantum dot-phosphor films and short-wavelength pass dichroic filters[J]. *SPIE*, 2014, 919013: 919018.
- [88] MUTLUGUN E, HERNANDEZ-MARTINEZ P L, EROGLU C, *et al.*. Large-area (over 50 cm × 50 cm) freestanding films of colloidal InP/ZnS quantum dots[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(8): 3986-3993.
- [89] CHUNG W, PARK K, YU H J, *et al.*. White emission using mixtures of CdSe quantum dots and PMMA as a phosphor[J]. *Optical Materials*, 2010, 32(4): 515-521.
- [90] KIM J H, SONG W S, YANG H. Color-converting bilayered composite plate of quantum-dot-polymer for high-color rendering white light-emitting diode[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(15): 2885-2888.
- [91] ZHOU Q C, CHEN B K, BAI Z L, *et al.*. P-80: Intelligent remote light-emitting systems using PMMA and CuInS₂ nanocrystals composite films[J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2014, 45(1): 1285-1287.
- [92] ZHONG H ZH. [EB/OL]. [2015-02-15]. http://scholar.google.com.hk/citations?user=AD_HhKkAAAAJ&hl=zh-CN.
- [93] CHEN B K, ZHONG H Z, ZHANG W Q, *et al.*. Highly emissive and color-tunable CuInS₂-based colloidal semiconductor nanocrystals: Off-stoichiometry effects and improved electroluminescence performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(10): 2081-2088.
- [94] MIN S Y, BANG J, PARK J, *et al.*. Electrospun polymer/quantum dot composite fibers as down conversion phosphor layers for white light-emitting diodes[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(23): 11585-11589.
- [95] SOHN I S, UNITHRATTIL S, IM W B. Stacked quantum dot embedded silica film on a phosphor plate for superior performance of white light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(8): 5744-5748.
- [96] YANG P, CHEN H S, WANG J, *et al.*. Magic sol-gel silica films encapsulating hydrophobic and hydrophilic quantum dots for white-light-emission[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(39): 20358-20363.
- [97] LIANG R, YAN D, TIAN R, *et al.*. Quantum dots-based flexible films and their application as the phosphor in white light-emitting diodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(8): 2595-2600.
- [98] 钟海政, 柏泽龙, 樊世成, 等. 一种纳米晶掺杂光学玻璃的制备方法: 中国, CN 104016590 A [P]. 2014-09-03.
ZHONG H Z, BAI Z L, FAN S C, *et al.*. Preparation of an optical glass doped nanocrystalline; China, CN 104016590 A [P]. 2014-09-03. (in Chinese)
- [99] WANG H Q, SHAO Z Q, CHEN B K, *et al.*. Transparent, flexible and luminescent composite films by incorporating CuInS₂ based quantum dots into a cyanoethyl cellulose matrix[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(7): 2675-2677.
- [100] ZHU M, PENG X Q, WANG Z W, *et al.*. Highly transparent and colour-tunable composite films with increased quantum dot loading[J]. *J. Materials Chemistry C*, 2014, 2(46): 10031-10036.

作者简介:



周青超 (1992—), 男, 云南腾冲人, 硕士研究生, 2014 年于北京理工大学获得学士学位, 主要从事量子点白光 LED 器件方面的研究。E-mail: 1120102160@bit.edu.cn



鲁路 (1981—), 男, 湖北宜昌人, 博士, 2003 年于武汉大学获得学士学位, 2008 年于中国科学院理化技术研究所获得博士学位, 主要从事白光 LED 生产方面的研究。E-mail: lulu@yujigroup.com



柏泽龙 (1989—), 男, 河北石家庄人, 博士研究生, 2011 年于北京理工大学获得学士学位, 主要从事量子点复合材料的研究。E-mail: bz11989@foxmail.com



钟海政 (1981—), 男, 河北清河人, 教授、博士生导师, 2003 年于吉林大学获得学士学位, 2008 年于中国科学院化学研究所获得博士学位, 主要从事量子点材料及其照明显示应用方面的研究。E-mail: hzzhong@bit.edu.cn