

Research

Advanced Materials and Materials Genome—Review

固态照明系统中颜色维持率的研究进展

Maryam Yazdan Mehr^{1,2}, Willem Dirk van Driel¹, 张国旗^{1*}

摘要: 本文全面回顾了固态照明 (SSL) 系统中颜色维持率 (也称颜色漂移) 的研究进展。首先介绍了颜色漂移及实际生产工艺中的颜色漂移实例, 然后阐释了固态照明系统中不同部分的老化机制。通过对 LED 产品中透镜/密封件所用的各种材料的介绍, 探讨了这些材料对颜色漂移的促进作用。本文还就行业对光通维持率的定义标准化、表征描述与预测所做的工作进行了简单的回顾。

关键词: LED, 颜色漂移, 光通量衰减, 流明衰减

1 基本信息

1.1 引言

固态照明 (solid-state lighting, SSL) 技术及其产品正逐步进入人们的日常生活。固态照明系统由一个 LED (light-emitting diode) 引擎与单个或多个电子驱动器构成, 并集成在提供光学功能、温度管理、传感和/或其他功能的壳体中。要实现当前固态照明产品的成功生产与应用, 且深入了解能够改进未来产品生产与应用设计的科学知识, 掌握固态照明系统的知识至关重要。固态照明系统运行失常可能是由任意子系统或界面的故障和/或老化所导致。绝大多数的固态照明系统设计几乎不允许子系统/界面在使用期间出现故障, 而当系统可靠性通过恰当的试验与模拟技术得到充分认识后, 这一要求便能实现, 并且能显著降低成本。

颜色维持率问题是新近出现的一种系统故障。颜色维持的相关问题很棘手, 这是因为人们对这些问题的认识相当缺乏, 而且这些问题常常只在固态照明系统运行

较长时间之后才会出现。本文的目的在于描述当前有关实践, 包括与颜色维持率相关的领域的问题、测试结果与预测能力, 并就固态照明产品中颜色维持率问题的解决方法给出意见。本文将涉及以下几个方面:

- 固态照明领域内出现的颜色维持率问题举例;
- 颜色漂移的原因;
- 当前颜色维持率的预测能力;
- 标准化活动。

1.2 术语与定义

颜色维持率与光通维持率类似, 指的是灯具光源色度相对于其初始照明时色度的变化情况。在国际照明委员会 (CIE) 的彩色坐标系中, 颜色维持率常常以 xy 或 $u'v'$ 来测量表示。色度坐标指明了光的颜色的数值表征。最为常见的三种色度图的坐标为: CIE 1931 (x, y) 、CIE 1960 (u, v) 和 CIE 1976 (u', v') 。 (x, y) 坐标最为常见, 每种颜色都由唯一的 (x, y) 坐标对应。CIE 体系是根据三基色来表征任意颜色构成的最常见的方法 [1, 2]。由 X 、 Y 与 Z 坐标 (也叫做三色激励值) 表征的人工色素可以通过混合 ($X + Y + Z = 1$) 生成真实的光谱颜色。色度坐标 x 、 y 与 z 是光的坐标 X 、 Y 与 Z 同三个三色激励值之和的比值 [1]。由于 (x, y, z) 三个量之和恒为 1, 这样只需要知道两个参考激励值, 就能够定义一种颜色。因此, (x, y) 坐标通常用来代表一种颜色 [1, 2]。

(u', v') 坐标通过以下公式与 (x, y) 相联系:

$$u' = \frac{4x}{-2x + 12y + 3} \quad (1a)$$

¹ Delft University of Technology, Delft 2600 AA, the Netherlands; ² Material Innovation Institute (M2i), Delft 2628 XG, the Netherlands

* Correspondence author. E-mail: G.Q.Zhang@tudelft.nl

Received 9 April 2015; received in revised form 26 June 2015; accepted 30 June 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

英文原文: Engineering 2015, 1(2): 170–178

引用本文: Maryam Yazdan Mehr, Willem Dirk van Driel, G. Q. (Kouchi) Zhang. Progress in Understanding Color Maintenance in Solid-State Lighting Systems.

Engineering, DOI 10.15302/J-ENG-2015035

$$v' = \frac{9y}{-2x \times 12y \times 3} \quad (1b)$$

根据式 (1)，定义任意两点 (0 与 1) 的颜色漂移的 $u'v'$ 坐标可以利用以下公式计算：

$$\Delta u'v' = \sqrt{(u'_1 - u'_0)^2 + (v'_1 - v'_0)^2} \quad (2)$$

美国能源之星标准规定，照明设备在使用 6000 h 后，其颜色维持率在 CIE 的 $u'v'$ 色度图中不可超过 $u'v' = 0.007$ 。

颜色一致性表示在一组照明产品中灯具初始使用时色度的差异程度。例如，一种照明产品中的 LED 元件可能在某一目标色度的麦克亚当三阶分级以内，亦即这些 LED 元件存在三阶颜色一致性。色彩一致性也可用 (x, y) 或 (u', v') 定义。由于温度变化、电流变化或其他因素，带有这些 LED 的灯具的颜色一致性可能会比三阶分级的更差一些。

颜色稳定性描述了整个色谱随着时间变化而变化的情况。尽管它与颜色维持率紧密相关，但颜色稳定性的内涵细节更为丰富。本文采用的术语是“颜色维持率”。

2 颜色漂移的实例

本部分介绍固态照明领域出现的几个与颜色漂移相关的问题。

2.1 L Prize (“点亮明天照明奖”) 竞赛 LED 灯

在 45 °C 温度环境下，对 200 盏 L Prize LED 灯进行了长达 25 000 h 的测试。目前，其中 32 盏 LED 灯仍在受测中，测试时间已经超过了 36 000 h (图 1)。L Prize 灯的测试结果显示，LED 技术使得颜色漂移 (和光通量衰减) 处于较低水平 [3]。在 25 000 h 的测试后，这 200 盏灯的平均光通维持率超过了 100 %。而相对于在 2000 h 达到最大光输出时的光通维持率而言，使用时间在 36 000 h 的 LED 灯的平均光通维持率为 96.5 %。如图 2 所示，LED 灯使用时间在 25 000 h 与 36 000 h 时，其平均颜色维持率 $u'v'$ 稍稍高于 0.001，或者说是麦克亚当一阶分级上下 [3]。(如果光源的颜色均落在麦克亚当一阶分级内，普通观察者将难以区分同时观察到的两种光源。)

L Prize LED 灯除使用非接触式荧光粉外，还采用了两种 LED 色光 (红色与蓝色)，因而控制灯的颜色漂移尤为复杂。采用的两种 LED 颜色有着不同的温度依赖性与衰减速率。这两种因素都将使得灯的颜色维持率大大低于采用单一 LED 颜色的光源的颜色维持率。不过，正

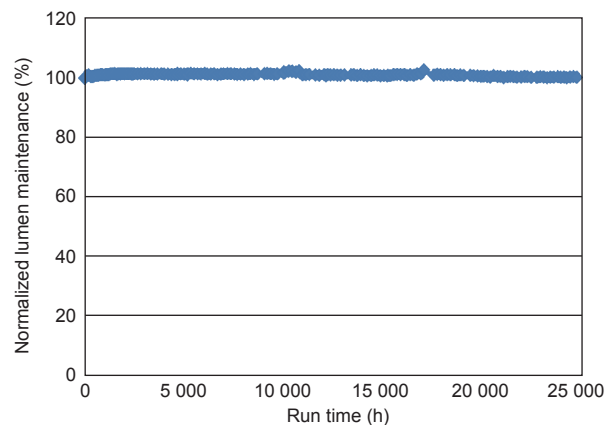


图 1. L Prize 灯测试结果：标准化的光通维持率 [3]。L Prize 灯平均光通维持率，数据截至 2013-04-29。

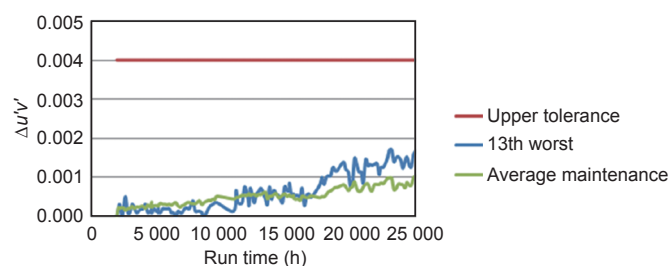


图 2. L Prize LED 灯测试结果：颜色漂移。

如图 2 所示，存在创造稳定的光源的可能。在一些情况下，灯具使用几年之后才出现颜色维持率问题。由于市场有着 LED 灯能“永生”的印象，颜色漂移问题自然也就很难让人接受了。

2.2 来自美国史密森学会的报告

在 2011 年与 2013 年的美国能源部 (DOE) 研讨会上，史密森学会博物馆馆长斯科特·罗森伯格就报告了 LED 灯的颜色一致性 (2011 年) 和颜色维持率 (2013 年) 问题 [4, 5]。从图 3 中可以观察到明显的颜色变化。所报告的 LED 灯在使用 10 000 h 后颜色漂移程度竟达到了

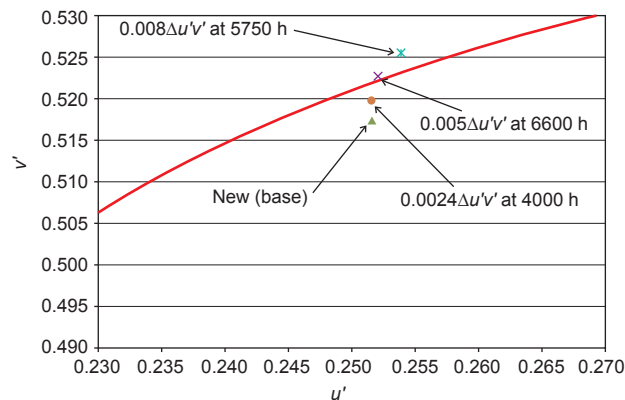


图 3. 美国史密森学会的测试结果 [4, 5]。

$u'v' = 0.027$ (27 阶)。美国能源之星标准规定灯具在使用 6000 h 时的颜色漂移程度应低于 0.007，而所报告的部分灯具的颜色漂移则过大，超出了该标准。

2.3 美国西北太平洋国家实验室 (PNNL)

美国能源部资金支持的西北太平洋国家实验室 [6-8] 就颜色维持率给出了极好的概述。美国史密斯学会开展的一项门户计划研究了来自六个灯型的多个灯具，研究发现其中的许多灯具都未能达到能源之星设定的 $u'v'$ 不超过 0.007 的标准 (6000 h 照明时间内)。图 4 源自参考文献 [6]，其概括了 CALiPER (商用 LED 产品评估与报告) 的多个 LED 产品研究的结果。该图表明，不同种类的 LED 灯具呈现出不同的颜色漂移。一项对 17 盏 A 型灯具在 45 °C 温度环境下使用 8000 h 的研究显示，8 盏能源之星灯具中有 3 盏未能达到能源之星规定的 6000 h 颜色漂移标准。在这种不稳定的颜色漂移情况下，人们也就难以预测颜色维持率。

2.4 CALiPER 零售灯具研究

零售灯具研究评估了在稳定条件下使用的 LED 灯具的光通维持率与色度维持水平 [7]。CALiPER 的第三项研究的对象是零售商店内售卖的 LED A 型灯具，该评估报告记录下了来自研究中的 15 盏灯具的长期使用性能情况。需要明确指出的是，该评估报告侧重研究了 LED 灯相对于标准卤素灯与紧凑型荧光灯 (CFL) 的光通维持率和色度维持水平。表 1 列出了用于研究与测试的商用灯具

表 1. CALiPER 零售灯具研究中使用的灯具情况 [7]

ID	Brand	Model	Rated lifetime (h)	Energy star qualified
13RT-01	3M	RRA19B3	27 500	
13RT-02	Bulbrite	LED12A19/0/30K/D	50 000	Yes
13RT-03	Cree	BA19-08027OMF-12DE26-1U100	25 000	
13RT-04	EcoSmart	ECS A19 WW 60WE 120	25 000	
13RT-05	Feit Electric	A19/OM800/LED	25 000	Yes
13RT-06	GE Lighting	LED13DA19/830, 65386	25 000	Yes
13RT-07	Insignia	NS-LED60FB	25 000	Yes
13RT-08	LEDnovation	LEDH-A19-60-1-27D-IO-E	50 000	Yes
13RT-09	MaxLite	SKBO10DLED30	25 000	Yes
13RT-10	Philips Lighting	BC11A19/AMB/2700 DIM120V	25 000	Yes
13RT-11	Great Value	GVRAS11W27KND	25 000	
13RT-12	Satco	LED/9.8W/2700K/120V	25 000	
13RT-13	Switch	Switch 60/ A22141FA1-R	25 000	
13RT-14	OSRAM Sylvania	LED12A19/DIM/O/827/HVP/	25 000	Yes
13RT-58	CREE	BA19-08027OMN-12DE26-1U100	25 000	
BK13RT-15	Philips Lighting	EL/mdT2 13W 6/4 (819798)	12 045	Yes
BK13RT-17	Philips Lighting	43A19/EV 120V 6/4	1 000	

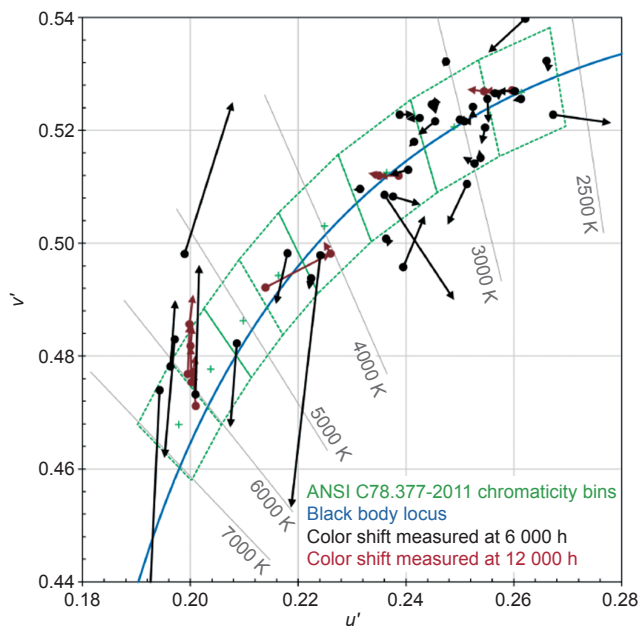


图 4. 美国能源部支持项目的研究结果 [6]。

类型。

研究结果包括 15 盏商用 LED 灯具的光通维持率和同传统灯具相比较下的颜色维持率的有关数据。图 6 显示，从平均颜色维持率的角度来看，采用 LED 技术的灯具与 CFL 和标准卤素灯具并无太大差别。

图 6 反映了各类型灯具的平均色度维持水平。色度维持最差的三种灯具类型是 CREE、MaxLite 与 Great Value 灯。它们均未达到能源之星标准，而 CREE 灯在还未使用到 1000 h 时，其颜色变化就已经超过了 7 阶。

正如图 7 所示，CALiPER 报告还探究了光通维持

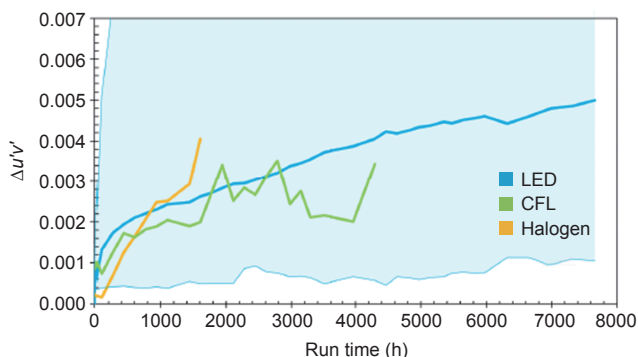


图 5. 每种类型灯具的平均色度变化 (15 盏 LED 灯具的变化范围如阴影部分所示)。平均来看, LED 灯具与采用其他技术生产的灯具在相同使用时间内的颜色漂移程度相当 [7]。

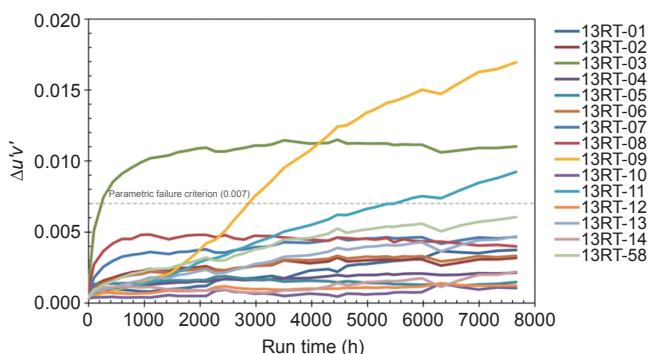


图 6. 每种 LED 灯型的平均色度维持水平。部分 LED 灯具表现出快速的颜色漂移情况, 如 CREE (深绿色曲线)、MaxLite (黄色曲线) 和 Great Value (松石绿色曲线) 灯型, 而其他灯型则保持着相当一致的色度 [7]。

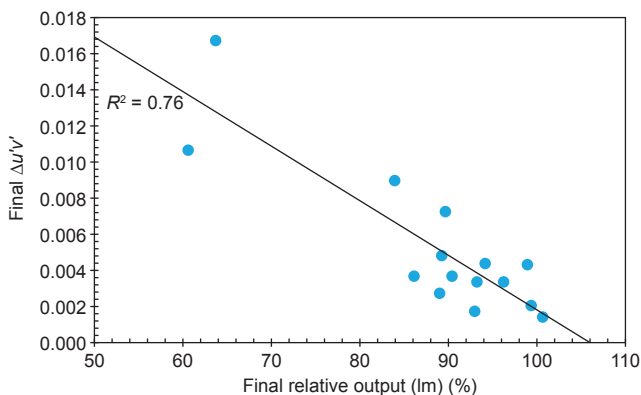


图 7. 最终的平均颜色漂移程度与最终的平均光通维持率的关系 [7]。

率与色度维持水平的关系。总的来说, 光通量衰减与颜色漂移存在相关性, 但却缺少对这种相关机制的详细探究。

3 颜色漂移的原因

由于光输出衰减在整个光谱中并非完全统一地变化, 任何造成光通量衰减的原因也同样可能导致颜色漂移。光谱中不同部分的衰减都将不可避免地造成颜色变化, 即使颜色漂移程度很小。以下描述了 LED 产品出现颜色

表 2. 颜色漂移的原因 [19]

Color-shift root cause	Examples
Material degradation	<ul style="list-style-type: none"> Degradation of the direct optical path from LED die to air Degradation of reflective surfaces within the LED component Degradation of the optical materials within the system, whether MCPET, white solder resist, polycarbonate, or PMMA
External contaminants	<ul style="list-style-type: none"> Contaminations in the direct optical path, such as browning of the optical path due to VOCs or residual flux after reflow on the exterior of the LED package Change in the reflective surface properties of materials within the LED component, including, for example, tarnishing of silver Carbonization due to lack of oxygen Sedation of particles onto any optical surface, such as onto the silicones
Interface delamination	<ul style="list-style-type: none"> Separation between different material interfaces, such as substrate and optical path materials Material cracking, for example, in the MCPET reflector due to brittleness

Notes: MCPET – micro cellular polyethylene terephthalate; PMMA – poly-methyl methacrylate; VOC – volatile organic compounds.

漂移最为共通的原因。表 2 列出了 LED 产品随着时间推移影响 LED 光色的多种机制。

3.1 材料老化

本部分阐释了与密封件和荧光材料相关的老化。

3.1.1 密封件的老化

LED 元件工作在不同温度与湿度的环境中, 包括室内环境与室外环境。潮湿、离子污染物、高温、辐射和机械应力都能给 LED 元件带来不利影响, 甚至导致设备故障。新近生产的超过 99% 的微电子设备都是由塑胶密封的。LED 元件经过密封以防止机械与热应力冲击和因潮湿导致的腐蚀 [8–12]。LED 封装件所使用的密封件包括塑胶、环氧树脂或硅树脂。这些材料在使用一段时间之后就会褪色。图 8 展示了作为远程磷光板衬底的 3 mm 的双酚 A 型聚碳酸酯样品, 可以看到其在接受寿命测试后出现了明显的黄化 [8]。这种黄化必然会导致颜色漂移。以下部分详细描述了用来



图 8. 双酚 A 型聚碳酸酯的褪色现象。

制作密封件和组合透镜的三种重要的高分子聚合物。

环氧树脂。当前较为普遍地用作密封件 / 组合透镜的材料是基于环氧树脂的热固性聚合物。环氧树脂被广泛地用作 LED 封装件的密封材料，原因在于环氧树脂具有低成本、易于加工和极佳的热、电、机械与防潮性能 [13, 14]。环氧树脂也被广泛用作管芯连接的黏合剂、印刷电路板的叠压层、倒装芯片的底部填充胶以及塑料封装微电路 (plastic-encapsulated microcircuits, PEM) 的传递模塑混合物。如图 9 所示，环氧树脂基本构成为环氧基团，该基团具有应变三元碳 - 氧环结构。

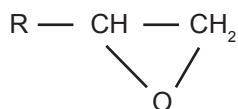


图 9. 环氧官能基团的化学结构。

透明的环氧树脂一般被用作 LED 元件的密封件。不过环氧树脂作为 LED 元件的密封件存在两个缺点。第一个缺点是固化后的环氧树脂由于其不易弯曲的交联结构而常常变得质硬且脆。另一个缺点是环氧树脂在辐射与高温环境下会生成热氧化交联结构而易出现断链和褪色现象。光学系统中的环氧树脂与密封塑胶有着不同的老化机制，而褪色与黄化则是最为常见的导致密封件 / 透镜透明度降低且造成 LED 光输出减少的故障机制 [13]。

硅树脂。硅树脂是一种具有较强光学、坚韧与热稳定特性的材料，可以用来取代环氧树脂。硅树脂因其半有机结构而成为一种独特的聚合物。由于它具有有机基团 (甲基与乙烯基等) 和无机硅氧结构 (Si-O) 基础单元，硅树脂表现了独有的特性，比如极高的纯度、应力缓冲、高低温稳定性以及相比于其他聚合物而言极佳的生物相容性。此外，硅树脂能在高温与潮湿环境下保持出色的电气性能 [15]。图 10 展示了硅树脂在通常情况下的分子结构。

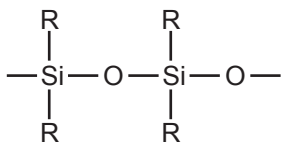


图 10. 硅树脂的化学结构。

不过，硅树脂的缺陷在于其相对较低的玻璃转换温度 (T_g)、较大的热膨胀系数 (coefficient of thermal expansion, CTE) 以及与壳体较差的附着性。改善硅树脂热与机械性能的一个可能方法是使用透明的有机硅改性 LED 密封件。硅氧烷聚合物能够提升高分子链的键能，

从而通过增加聚合物交联点密度来减小断链的可能 [14]。

聚碳酸酯。基于聚碳酸酯的热塑性塑料是广泛用作 LED 密封件的第三大材料。双酚 A 型聚碳酸酯 (BPA-PC) 是一种热塑性工程塑料，具有高冲击强度、高耐热性以及高弹性模量。双酚 A 型聚碳酸酯被应用于多种用途，而在最近几年里，其在不同领域的应用程度得到了极大提高 [15-17]。图 11 展示了双酚 A 型聚碳酸酯在通常情况下的分子结构。

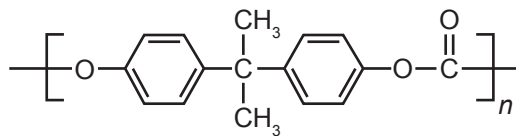


图 11. 双酚 A 型聚碳酸酯的化学结构。

同环氧树脂和硅树脂一样，聚碳酸酯的主要缺点在于其遭受高温辐射后产生黄化与褪色现象。这种缺点将由于密封件 / 透镜透明度的降低而造成光输出减弱。聚碳酸酯的老化是一个氧化过程，这种氧化过程明显受到确切的聚碳酸酯构成、抑制剂 (减轻紫外线照射下的黄化作用) 以及荷载 (如温度与光照) 的影响。更多相关信息见参考文献 [18-27]。

3.1.2 荧光材料的老化

荧光材料 (用于所有的白光 LED 灯中) 能随着时间发生老化，从而导致颜色漂移。在一些情况下，并非是荧光材料而是荧光材料相对于 LED 元件的位置会随着时间而发生变化，从而允许或多或少的蓝光发射出来。黏接荧光材料至 LED 管芯的黏结剂的变质可能造成荧光颗粒脱落，从而造成散射的增加以及相关的颜色漂移现象。

3.2 污染

LED 元件极易遭受多方面来源的污染。令人特别关注的来源就是含硫化合物，其能导致用于 LED 元件之下来提升封装光学效率的银色镜面的黑化。更多相关内容请见参考文献 [21]。

3.3 界面脱层

图 12 (参考文献 [6]) 反映了高功率 LED 封装件中荧光粉涂层的脱落效果。在图 12(a) 中，荧光层在 LED 元件的边缘处向上剥离，从而允许更多的蓝光逸出，使得整个光源颜色向蓝色漂移。这种情况还可能导致发光的空间不均匀现象。这样的 LED 元件将通过其侧面发出更多的蓝光，在光轴位置发出更多的黄光。在图 12(b) 中，荧光粉涂层在 LED 元件的非边缘部位耸起。在这种情况

下,蓝色光子经荧光层逸出的平均路径长度增加。更长的路径长度使得荧光层吸收蓝光光子的概率加大,而更多的蓝光被荧光层吸收后转化为更短的光波波长,使得颜色漂移向黄色。

中等功率的LED封装件也会出现脱层现象。中等功率的封装件常常使用金属、硅树脂与环氧树脂这些具有不同材料性质(如不同的热膨胀系数)的组合物。这些材料的附着性能很大程度上取决于加工处理方式和像湿度与温度一类的环境条件。如果任一界面出现了脱层现象,封装内的散射将发生变化,而颜色漂移也将可能出现。

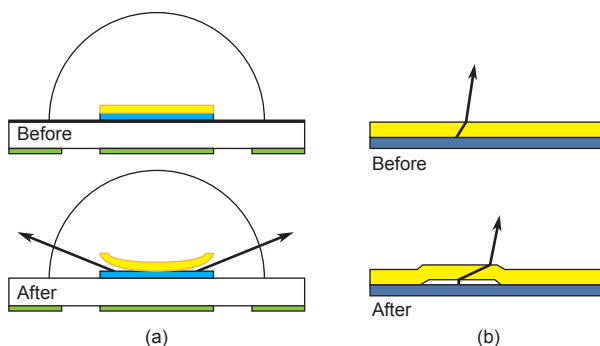


图 12. LED 封装件荧光粉涂层的 (a) 卷边现象和 (b) 脱层现象。

3.4 系统层面的老化

在系统层面上,其他部分也可能起反射或传播光的作用,因而这些部分一旦出现老化,也就会明显地造成颜色漂移。例如,沉积于印刷电路板上的白色阻焊剂就有可能随着时间推移而发生黄化。用在散光器中的微发泡聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄片,或微发泡反射板(MCPET)可能会变得质脆。随着时间推移,这种材料可能会出现裂痕,从而也将改变光的衍射。如果运用了不当的材料或热设计,LED光源中的二次光学器件也能发生老化,导致颜色漂移。参考文献[6]所研究的灯具由于二次光学器件并未发生明显的颜色漂移。而二次光学器件移除前后的测量结果也未表明存在较大的颜色差异,这说明二次光学器件并不会造成颜色漂移。但该研究结果并不意味着所有的灯具不会产生由二次光学器件老化所导致的颜色漂移。因此,整个光学路径的设计要求谨慎细致,以避免出现塑料光学器件、反射箔片或其他部件的老化。而在灯具的户外应用中,光学器件将受到太阳紫外线、天气与昆虫的侵扰,从而使得二次光学器件容易出现老化现象。

4 加速因素

上述诸多变化机制都与LED产品中所使用的材料的

实际应力状态紧密相关。特别值得提出的是,升高工作温度结合高光子/辐射能将对白色LED元件的长期颜色稳定性产生重要的影响。

4.1 温度与电流的作用

以上所有老化过程都受到了温度与其他应力的影响。电流偏大与温度偏高都将加速颜色漂移。例如,图13就反映了LED接点温度升高后颜色漂移速率出现急剧增加的现象[25]。在该特殊情况下,颜色漂移在15 000 h时才开始出现,也就是说这样的LED灯具在安装使用2年(如果每天24 h连续使用的话)之后才会出现较明显的颜色漂移情况。可以预见,这些灯具在使用的前几千个小时里都不会出现颜色漂移的现象。

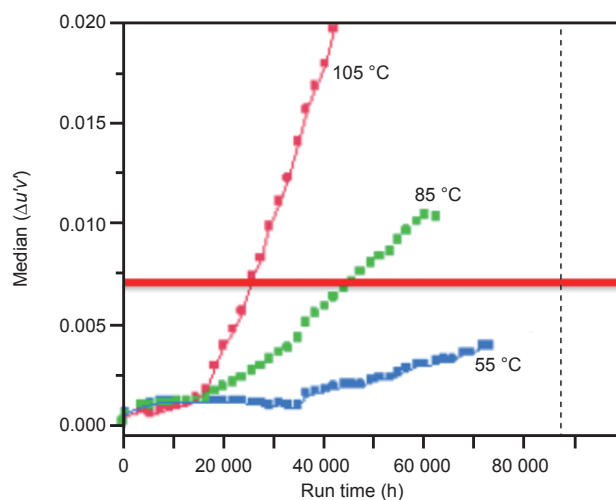


图 13. 高功率LED封装件的颜色漂移[8]。

采用非接触式荧光粉的灯具较为不易受到上述诸多因素的影响,因为这种灯具不存在荧光层脱层问题,而且与嵌入LED封装件中的荧光粉相比,非接触式荧光粉一般处于较低的温度下。蓝光吸收光子与荧光粉释放光子的能量差以热量形式放射在荧光粉中。如果非接触式荧光粉的热管理效率低下的话,非接触式荧光粉与其衬底就可能因过热而出现损坏。也可能存在诸多其他温度变化来源。例如,将LED元件黏合在子基板上的黏合剂可能出现老化,使得热阻增加,从而提高LED接点温度。或者是将LED封装件的电触点与热触点焊接至印刷电路板的焊接剂可能出现疲劳与开裂,使得接触区域减小,从而增加热阻与LED温度。当电流或温度变化时,LED光的颜色也能出现逆向变化。驱动电路中(不论是有意为之还是由于电路老化的缘故)导致形成不同LED驱动波形的变化也能够导致颜色漂移。环境温度的变化一般造成逆向的颜色漂移。对于包含不只一种LED颜色的光源,温度与电流变化尤为引人关注,因为不同的LED

光的颜色可能有着不同的温度与电流依赖性。在这种情况下，即使单个 LED 光的颜色在温度 / 电流变化下不会发生明显的变化，不同 LED 元件发出的光会出现不同变化的事实将可能使得合成的光出现较大的颜色漂移。

LM-80 是由照明工程学会 (IES) 研发的用于测量光通量衰减与光通维持率的方法，使不同生产商的 LED 元件的对比成为可能。LM-80 数据包括了颜色量度数据。因而，任何有资格用于符合能源之星标准产品的 LED 元件的颜色维持率数据所涵盖的时间至少为 6000 h。该数据可能有助于确定某 LED 封装件是否可能存在颜色维持率问题。图 14 绘制了两种典型的 85 °C 环境下高功率封装件的 LM-80 数据。在电流低于 1000 mA 时，颜色维持率表现合理。不过，当电流为 1000 mA 时，封装件出现了强烈的颜色漂移。像这样的 LM-80 数据能够用于预测颜色维持率问题吗？以下数据只涵盖至 85 °C 的情况，而 85 °C 是一个相对较低的温度，并且该数据本身可能只是起到警示作用 (其他 LED 生产商报告数据的温度达到了 105 °C、120 °C 甚至更高)。更高温度下的数据将可能更加清晰地反映这些 LED 元件的颜色维持率。

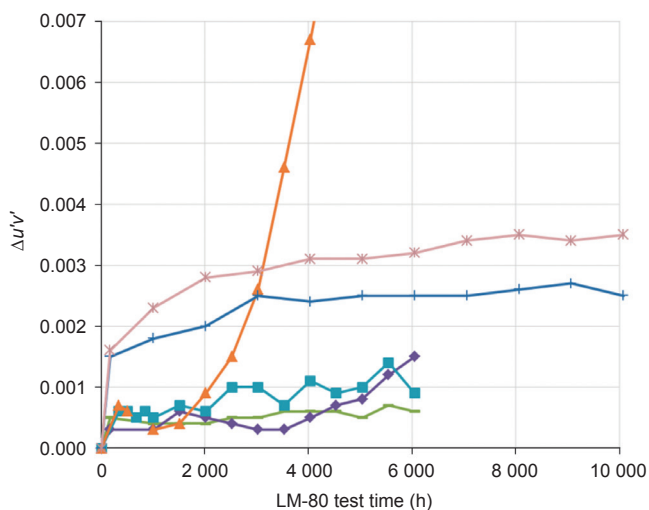


图 14. 高功率 LED 封装件的数据 [8].

4.2 光子能的作用

除热效应外，LED 系统中的光学材料出现褪色与黄化的一个重要原因在于其持续地遭受波长辐射 (蓝光 / 紫外线辐射)。由于增加了聚合物的分子流动性和 / 或将色层以添加剂形式引入分子中，LED 元件采用的聚合材料常常发生光降解。聚合物分子流动性的增加与色层的引入都将使得母体聚合物不存在吸收带的区域达到吸收峰值 [25]。光降解还取决于辐射时间与辐射量。在过

去的几十年间，聚碳酸酯老化的化学过程得到了广泛的研究 [26–28]。双酚 A 型聚碳酸酯光降解的化学过程描述分为两种不同的变化机制：光致弗赖斯重排与光致氧化。这两种机制的相对重要性取决于辐射波长的长短。此前的调查研究显示，光致弗赖斯重排反应在辐射波长 < 300 nm 的情况下更可能发生，而光致氧化反应则在更长辐射波长 (> 340 nm) 的情况下更为明显 [26–28]。据悉，当所使用的 LED 光的波长 > 340 nm 时，光降解反应的主要机制是侧链氧化 [27]。

除光效应外，LED 封装材料的黄化与老化还在很大程度上取决于温度，包括接点温度、环境温度与 LED 元件自发热 [9]。Narendran 等 [11] 曾发表报告称，材料老化受到接点温度与短波辐射量的影响。相比于短波辐射，热效应对黄化的影响更大。图 15 反映了在不同荷载条件下测试样本 ($u'v'$) 的颜色漂移情况。在潜伏期，并不存在明显的颜色漂移，而在材料老化阶段的颜色漂移程度与测试时间呈线性关系 [22]。

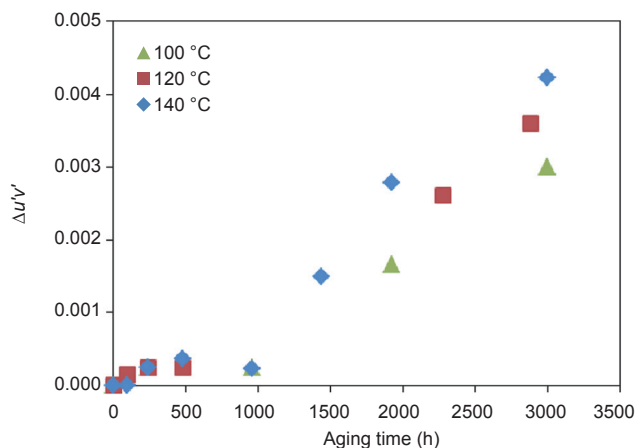


图 15. 双酚 A 型聚碳酸酯板分别在 100 °C、120 °C 和 140 °C 下不同老化时间的颜色漂移情况 [22]。

如图 16 所示，双酚 A 型聚碳酸酯板的黄化指数 (YI，旨在显示褪色程度) 也是在热应力和热 + 蓝光应力作用下辐射时间的函数。该图反映了在 140 °C 无蓝光辐射条件下的样本与光降解 (140 °C) 样本的黄化指数情况。明显地，温度本身就能够导致黄化。不过我们可以看出，蓝光辐射造成黄化的效果尤为突出。为阐明双酚 A 型聚碳酸酯材料颜色变化的化学原理，本次老化测试中的样本为几近纯净的双酚 A 型聚碳酸酯，其主要用作 LED 元件中的透镜与非接触式荧光粉的衬底；而测试的具体情况与结果已经发表 [19]。在商用样本中，由于采用了热稳定剂，光辐射对褪色的影响较小。而黄化的主要原因在于热老化，因此热老化在颜色漂移研究中被用来加速老化过程。已经有研究指出，通过增加温度，可以加快材

料褪色速率 [19–23]。在接下来的研究中，我们将深入探究光辐射对非接触式荧光粉的老化、颜色漂移和降低颜色漂移速率的可能方法。

我们还对用作二次光学器件的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 展开了 85 °C 温度环境下测试时间超过 3000 h 的黄化研究。研究显示，在 85 °C 温度环境且测试时间超过 3000 h 的老化应力作用下，聚甲基丙烯酸甲酯材料没有表现出明显的老化 [28]。

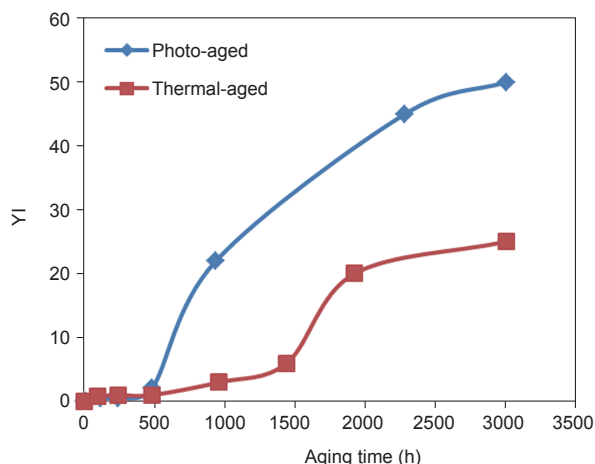


图 16. 双酚 A 型聚碳酸酯板在蓝光辐射下不同老化时间里的黄化指数变化。

5 标准化活动

尽管对光通维持率的表征描述与预测投入了巨大精力，并形成了 LM-80 与 TM21 标准，但对解决颜色维持问题所做的工作还远远不够。LED 封装件生产商很少（或没有）就 (LED) 颜色维持提供担保。部分光源制造商提供了颜色维持担保，但其担保期限多半仅局限于 LM-80 的测试时间之内（由于缺乏对颜色维持率的预测，长期的担保未必有意义）。为避免消费者面临上述各种问题，需要提出一种预测颜色维持率的方法（如果这种方法可以被确定）。美国照明工程学会成立了多个有关的工作组，以期研究、评估并报告颜色效应，以及照明中与艺术、科学相关的颜色渲染。此外，学会还成立了一个工作组来明确预测颜色维持率的工作流程。该工作小组（名为 SO412SC，“LED 封装的色点长期稳定性预测”）还未启动其研究工作。学会主席解释称，耽搁的原因之一是 LED 生产商并不愿意分享颜色维持率数据。该工作小组所确定的目标是，使用 LM-80 数据只对白色 LED 封装的色点长期稳定性展开预测。它并未包括对彩色 LED、有机 LED 和远程荧光粉系统的预测研究。而欧洲的国际电

子技术委员会 (IEC) 或者中国的国际固态照明联盟 (ISA) 目前也未开展类似的研究。

致谢

本课题由荷兰 M2i 材料创新协会 (www.m2i.nl) 研究计划中的 M71.9.10380 项目实施。本文作者感谢 M2i 提供资金支持，以及荷兰“为生活而创新”国家应用科学研究组织 (TNO) 提供的 SPD 测量支持。

Compliance with ethics guidelines

Maryam Yazdan Mehr, Willem Dirk van Driel, and G. Q. (Kouchi) Zhang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

1. G. R. Jones, A. G. Deakin, J. W. Spencer. *Chromatic Monitoring of Complex Conditions*. London: Taylor & Francis Group, 2008
2. D. L. MacAdam. *Color Measurement: Theme and Variations*. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1985
3. K. L. Gordon, R. P. Hafen, J. E. Hathaway, J. J. McCullough. *Lumen Maintenance Testing of the Philips 60-Watt Replacement Lamp L Prize Entry, PNNL-21594*. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory, 2013. http://www.lighting-prize.org/pdfs/lprize_60w-lumen-maint-testing.pdf
4. S. Rosenfeld. Lighting art with LEDs at the Smithsonian American Art Museum (brief summary). In: *2011 DOE Solid-State Lighting R&D Workshop*. San Diego, CA, 2014. <http://energy.gov/eere/ssl/transformations-lighting-eighth-annual-solid-state-lighting-rd-workshop>
5. S. Rosenfeld. Lighting art at the Smithsonian American Art Museum. In: *2013 DOE Solid-State Lighting R&D Workshop*. Long Beach, CA, 2013. http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/rosenfeld_smithsonian_longbeach2013.pdf
6. M. Royer, R. Tuttle, S. Rosenfeld, N. Miller. *Color Maintenance of LEDs in Laboratory and Field Applications, PNNL-22759*. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory, 2013. http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/2013_gateway_color-maintenance.pdf
7. US Department of Energy. *Retail Lamps Study 3.2: Lumen and Chromaticity Maintenance of LED A Lamps Operated in Steady-State Conditions, PNNL-SA-23984*. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory, 2014. <http://energy.gov/eere/ssl/downloads/retail-lamps-study-32-lumen-and-chromaticity-maintenance-led-lamps-operated>
8. US Department of Energy. *Solid State Lighting Technology Fact Sheet: LED Color Stability, PNNL-SA-101828*. Washington, DC: US Department of Energy, 2014. http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/color-shift_fact-sheet.pdf
9. M. H. Chang, D. Das, P. V. Varde, M. Pecht. Light emitting diodes reliability review. *Microelectron. Reliab.*, 2012, 52(5): 762–782
10. CIE. International commission on illumination. 2015-03-18. <http://www.cie.co.at/index.php/Technical+Committees>
11. N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssinier-Nova, Y. Zhu. Extracting phosphor-scattered photons to improve white LED efficiency. *Phys. Status Solidi A*, 2005, 202(6): R60–R62

12. J. J. Licari. *Coating Materials for Electronic Applications: Polymers, Processes, Reliability, Testing*. New York: William Andrews, Inc., 2003
13. S. Tanabe, S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto, S. Yamamoto. YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II): Luminescence characteristics. In: I. T. Ferguson, J. C. Carrano, T. Taguchi, I. E. Ashdown, eds. *SPIE Proceedings Vol. 5941: Fifth International Conference on Solid State Lighting*. San Diego, CA, USA, 2005: 594112
14. Dow Corning Corporation. Silicone chemistry overview. Midland, MI: Dow Corning Corporation, 1997. <https://www.dowcorning.com/content/publishedlit/01-4027-01.pdf>
15. D. G. LeGrand, J. T. Bendler. *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000
16. H. Krimm, H. Schnell, L. Bottenbruch. Thermoplastic aromatic polycarbonates and their manufacture: US, 3028365A. 1962-04-03
17. D. W. Fox. Polycarbonates of dihydroxyaryl ethers: US, 3148172A. 1964-09-08
18. W. D. van Driel, X. J. Fan. *Solid State Lighting Reliability: Components to Systems*. New York: Springer, 2012
19. M. Yazdan Mehr, W. D. van Driel, K. M. B. Jansen, P. Deeben, G. Q. Zhang. Lifetime assessment of bisphenol-A polycarbonate (BPA-PC) plastic lens, used in LED-based products. *Microelectron. Reliab.*, 2014, 54(1): 138–142
20. M. Yazdan Mehr, W. D. van Driel, G. Q. Zhang. Accelerated life time testing and optical degradation of remote phosphor plates. *Microelectron. Reliab.*, 2014, 54(8): 1544–1548
21. M. Yazdan Mehr, W. D. van Driel, S. Koh, G. Q. Zhang. Reliability and optical properties of LED lens plates under high temperature stress. *Microelectron. Reliab.*, 2014, 54(11): 2440–2447
22. M. Yazdan Mehr, W. D. van Driel, H. Udono, G. Q. Zhang. Surface aspects of discoloration in Bisphenol A Polycarbonate (BPA-PC), used as lens in LED-based products. *Opt. Mater.*, 2014, 37: 155–159
23. M. Yazdan Mehr, W. D. van Driel, K. M. B. Jansen, P. Deeben, M. Boutelje, G. Q. Zhang. Photodegradation of bisphenol A polycarbonate under blue light radiation and its effect on optical properties. *Opt. Mater.*, 2013, 35(3): 504–508
24. Solais Lighting, Inc. LED color shift—Causes and management. Stamford: Solais Lighting, Inc., 2014. <http://www.solais.com/download.php?f=/var/chroot/home/content/19/10197719/html/uploadedFiles/download/pdf/LEDColorshift.pdf>
25. A. Rivaton. Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation. *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, 49(1): 163–179
26. A. Rivaton, D. Sallet, J. Lemaire. The photochemistry of bisphenol-A polycarbonate reconsidered. *Polym. Photochem.*, 1983, 3(6): 463–481
27. J. Lemaire, J. L. Gardette, A. Rivaton, A. Roger. Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes—A short review. *Polym. Degrad. Stab.*, 1986, 15(1): 1–13
28. G. Lu, et al. Color shift investigations for LED secondary optical designs: Comparison between BPA-PC and PMMA. *Opt. Mater.*, 2015, 45: 37–41