

YAG 荧光粉-无铅低软化温度玻璃复合浆料的制备与应用

杜振波¹, 杨乐¹, 吴儒雅², 李郎楷^{3,4}, 范尚青⁴

(1. 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 福建省建筑科学研究院, 福建 福州 350025; 3. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 4. 厦门百嘉祥微晶材料科技股份有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: 为优化大功率白光 LED 的封装过程, 提出将 YAG 荧光粉-无铅低软化温度玻璃复合浆料印刷在玻璃基片上, 经热处理制备荧光玻璃片的技术方案。采用热膨胀仪、粉末衍射仪、热重分析仪、荧光光谱仪等研究无铅低软化温度玻璃成分与热学性能的关系, 无铅低软化温度玻璃粉与 YAG 荧光粉的配比、固含量、热处理制度等因素对复合浆料及荧光玻璃片晶型、粘度及发光等性能的影响。结果表明, 复合浆料固含量为 70% 时, 粘度适用于丝网印刷; 印刷后的玻璃基片在 550~650 °C 温度下进行热处理, 可制得荧光玻璃片; 无铅低软化温度玻璃与 YAG 荧光粉质量比在 1.2~4.0 范围调整, 可得到封装后色温在 3500~7000 K 的荧光玻璃片。该荧光玻璃片可适用于大功率白光 LED 的封装。

关键词: 浆料; YAG 荧光粉; 白光 LED; 低熔点玻璃; 丝网印刷; 发光玻璃

doi: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2018.09.009

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-2028(2018)09-0009-06

Preparation and application of YAG phosphor/lead-free low softening temperature glass composite slurry

DU Zhenbo¹, YANG Le¹, WU Ruya², LI Langkai^{3,4}, FAN Shangqing⁴

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian Province, China; 2. Fujian Academy of Building Research, Fuzhou 350025, China; 3. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China; 4. Xiamen Parkathings Amorphous Materials Co., Ltd, Xiamen 361101, Fujian Province, China)

Abstract: To optimize the packaging process of high-power white LEDs, a technical scheme of printing YAG phosphor/lead-free low-softening temperature glass composite slurry on glass substrates by screen printing and heat treatment to produce fluorescent glass was proposed. The relationship between content and thermo performance of lead-free low softening glass was investigated. In addition, the effects of solid content, ratio of phosphors and low softening temperature glass, heat temperature on crystal form, viscosity, luminescent properties of the slurry and fluorescent were studied by thermal dilatometer, powder XRD, TG and fluorescence spectrometer. The results show that the viscosity of composite slurry is suitable for printing when the solid content is 70%. The glass substrates treated between 550 °C and 650 °C after printing can produce a fluorescent glass. The mass ratio of glass to YAG phosphor is from 1.2 to 4.0, and the color temperature can be adjusted between 3500 K and 7000 K. The fluorescent glass is suitable for high-power white light LEDs packaging.

Key words: slurry; YAG phosphor; white light LED; low melting glass; screen printing; luminescent glass

在白光 LED 照明领域, 主要采用铈掺杂钇铝石榴石结构的荧光粉 (YAG 荧光粉, 化学式 $Y_3Al_5O_{12}: Ce$) 与蓝光芯片结合发出白光的方案。典型的 LED 封装工艺是将 YAG 荧光粉与环氧树脂混

基金项目: 华侨大学 2016 年实验教学改革与建设课题(66661601)

收稿日期: 2018-05-02 通讯作者: 杜振波

作者简介: 杜振波 (1986-), 男, 福建泉州人, 助理实验师, 硕士, 从事低熔点玻璃封装材料、发光材料等材料的研发、应用及产业化工作。

合,滴加在蓝光芯片上进行封装,此工艺简单,但封装过程添加剂多,YAG 荧光粉与芯片直接接触,导致散热不良,影响发光效率,甚至发生“热猝灭”。将 YAG 荧光粉与其他材料混合预先制成荧光片,之后固定在芯片之上 1~2 mm 处,由于不接触,既利于散热,也便于组装,是实现荧光粉“元件化”的有效途径。

目前,树脂类荧光片和玻璃/陶瓷类荧光片是两个主要研究方向。树脂类荧光片具有制备简单、柔性可弯曲等优势^[1];但大功率 LED 发热量大,易使树脂类荧光片老化,影响使用寿命。采用玻璃/陶瓷等无机非金属材料替代树脂制作荧光片,可有效地解决树脂老化的问题^[2]。

笔者等^[3]采用“模压-烧结法”制得了具有一定透明度的 YAG 荧光粉/玻璃复合发光片。Chen 等^[2]将 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃与质量分数 3% YAG 荧光粉混合,加热至熔化,形成半透明的发光陶瓷片。贺海平等^[4]采用热处理的方法,使玻璃析出含有激活离子的微小晶体制备发光微晶玻璃。将 YAG 荧光粉制成浆料,通过丝网印刷及热处理制备发光玻璃,也是一种有潜力的方案。该方案涉及到 YAG 荧光粉、低软化温度玻璃(以下简称玻璃)体系及有机载体等几个主要部分。

杨亮^[5]采用 YAG 荧光粉与 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 体系低熔点玻璃制成浆料,并用丝网印刷的方法涂覆在玻璃基板上,与蓝光芯片结合实现白光发光;但其原料含铅,应用范围受限^[6]。在玻璃体系的选择上,首先,为符合环保要求,不应含有铅、六价铬、镉、汞等有害成分;其次,在热处理过程中,玻璃不应与 YAG 荧光粉反应;最后,为了便于加工,应选用具有较低软化温度的玻璃体系。研究表明^[7],在无铅低软化温度玻璃体系中,磷酸盐系与亚锡系低熔点玻璃因耐水性差、难于制备等因素不适用于户外;仅氧化铋(Bi_2O_3)系玻璃等少数体系具有应用潜力。罗世永等^[8]对有机载体做了优化,提出二乙二醇丁醚醋酸酯(质量分数,28.5%)—松油醇(57.0%)—邻苯二甲酸二丁酯(9.5%)—乙基纤维素(5%)的组合。笔者^[9]对乙二醇乙醚醋酸酯—混合醇体系有机载体进行了研究,并制备了无铅低软化温度玻璃浆料。

本文主要研究制备 YAG 荧光粉- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系玻璃复合浆料制备过程中,玻璃成分与热学性能关系,玻璃与 YAG 荧光粉的配比、固含量、

热处理制度等因素对复合浆料及荧光玻璃片晶型、粘度及发光等性能的影响,初步确定了复合浆料的白光发光范围。

1 实验

1.1 有机载体的配制

结合已有研究报道^[8]及前期实验经验^[9],本文采用的有机载体配比为(质量分数,下同):二乙二醇丁醚醋酸酯 28.6%、松油醇 57.1%、邻苯二甲酸二丁酯 9.5%及乙二醇乙醚醋酸酯 4.8%;乙基纤维素含量为有机溶剂总量的 5%。

1.2 低软化温度玻璃的制备及热学性能检测

将氧化铋(Bi_2O_3)、硼酸(H_3BO_3)、氧化锌(ZnO)、碳酸钡(BaCO_3)、碳酸钙(CaCO_3)、氧化镁(MgO)等按表 1 比例混合,其中 MO 为 BaO 、 CaO 和 MgO (质量比 5:1:1), Bi_2O_3 、 BaO 、 CaO 分别以 H_3BO_3 、 BaCO_3 和 CaCO_3 引入。混合物在 1000 °C 熔制,澄清均化 2 h,取出浇注成棒备用。

使用热膨胀系数仪(湖南湘仪,PZY1)测定热膨胀系数(Coefficient of Thermal Expansion, CTE),同时确定低软化温度玻璃的转变温度(T_g)和软化温度(T_f)。使用影像烧结仪(SJY,湖南湘仪)获取低软化温度玻璃在不同温度下的影像。使用激光粒度仪(LS 1320, Beckman Coulter)测试粉碎后玻璃粉的粒度。

表 1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃配比

Tab. 1 Composition of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass

编号	质量分数/%			
	Bi_2O_3	ZnO	B_2O_3	MO
BL1	68.4	10.5	15.8	5.3
BL2	65.0	10.0	15.0	10.0
BL3	61.9	9.5	14.3	14.3

1.3 复合浆料的粘度、热失重性能的检测

将具有低软化温度玻璃粉与 YAG 荧光粉的混合物(按表 2 配比)加入有机载体,经分散、匀浆等制成复合浆料。使用旋转粘度计(NDJ 5,上海恒平)测定粘度,使用热重分析仪(DTG 60, Simadzu)分析热失重信息,确定热处理制度。

1.4 热处理对印刷后荧光粉涂层的影响

通过丝网印刷(丝网厚度约 0.2 mm)的方式将浆料印在玻璃基板(以下简称基板)上,并在 150~200 °C 的烘箱中干燥 12 h,取出后在马弗炉中进行

热处理, 制得荧光玻璃片。使用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Smartlab, Rigaku) 确定荧光玻璃片的晶型; 采用偏光显微镜 (DM2500 P, Leica) 拍摄荧光玻璃片表面照片。用螺旋测微器测量未印刷基板与印刷处理后基板的厚度, 取差值, 得到近似的处理后的涂层厚度数据。

表 2 低软化温度玻璃粉与 YAG 荧光粉的配比

Tab. 2 Mass fraction of YAG phosphor and low softening temperature glass

编号	质量分数 / %	
	低软化温度玻璃	YAG 荧光粉
Y5	95	5
Y20	80	20
Y30	70	30
Y45	55	45
Y95	5	95

1.5 荧光玻璃的光学性能

用全功能荧光光谱仪 (FSL920, Edinburgh) 测定荧光玻璃片的发射光谱。用荧光粉综合测试系统 (EX-1000, 杭州远方) 检测荧光玻璃片封装后的色温与显色指数。

2 结果与讨论

2.1 低软化温度玻璃的成分与热学性能的关系

图 1 为 BL1~BL3 样品的热膨胀曲线。由图 1 可知, 随着 MO 含量的增多, T_i 和 T_g 逐渐降低, 但 CTE 变化较小。在成分中, 作为玻璃网络生成体氧化物的 B_2O_3 和作为网络中间体氧化物的 Bi_2O_3 共同参与结构框架的形成, MO 作为玻璃网络外体氧化物, 起到破坏网络的作用, 导致结构松散, 引起 T_i 和 T_g 逐步下降^[10]。由于 B_2O_3 和 Bi_2O_3 含量占本系统玻璃的 70% 以上, 玻璃的 CTE 主要取决于主体结构, 故 CTE 变化较小。

图 2(a)~(d) 为 BL3 样品的坯体在不同温度下的影像, 在 450 °C 时坯体明显软化摊开, 到 500 °C 时已平铺在基板之上; 500 °C 时与玻璃基板润湿角小于 10°, 属完全润湿; 图 2(e) 为 500 °C 热处理后样品表面的显微镜照片, BL3 样品熔化后表面无明显裂纹, 且与玻璃基板结合紧密。

BL3 样品 T_i 为 370.3 °C, 一般在 T_i 以上玻璃便具有宏观可见的软化, 随着温度升高逐渐摊开, 在 500 °C 时完全摊开。作为用于与基板粘结的玻璃相,

一般应与基板有相匹配的 CTE 或其差不超过 10%^[10], 本文制得的样品, CTE 较普通硼硅酸盐玻璃的 CTE ($(8.0\sim 8.7)\times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, RT~300 °C) 大。但经分析可知, 高温下低软化温度玻璃涂层熔化与玻璃基板紧密结合, 降温后, 玻璃涂层逐渐凝固, 由于二者间存在 CTE 的差别, 低软化温度玻璃涂层收缩较玻璃基板大, 在涂层内形成压应力^[10], 由于玻璃抗压强度大, 故未出现明显的裂纹。

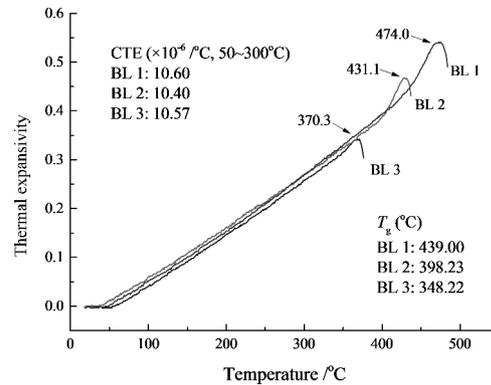


图 1 BL1~BL3 样品的热膨胀曲线

Fig. 1 Thermal expansion curves of sample BL1, BL2 and BL3

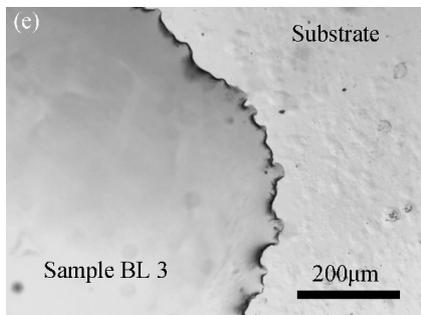
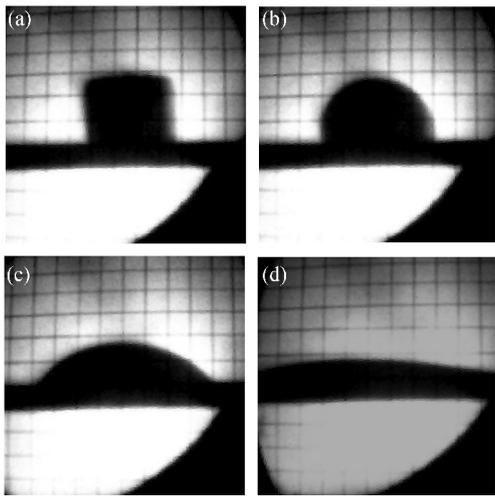
2.2 浆料的粘度与热失重分析

将玻璃加蒸馏水在球磨机中粉碎 1.5 h, 测得其 D_{50} 为 8.957 μm 。图 3 为具有不同固含量的复合浆料样品与参照商品化浆料样品粘度图。由图 3 可知, 随固含量的增大, 浆料粘度呈增大趋势。其原因在于, 浆料的粘度由液相载体体间的粘滞力和固相间的摩擦力组成, 随着固含量提高时, 浆料的固相间距变小, 相互摩擦变大, 宏观上表现为浆料的粘度提高^[11]。虚线为外购介质浆料的粘度值 (固含量约 80%)。在本研究中, 固含量在 65%~75% 之间的粘度值与商品化介质浆料较为接近。

将固含量 70% 配置的浆料样品进行热失重分析, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 样品在 230 °C 之前有约 29% 的失重, 230~300 °C 有约 3% 的失重。230 °C 之前 29% 的失重应主要为有机溶剂及少量乙基纤维素; 后续的 3% 失重为剩余的乙基纤维素; 300 °C 后余下的 68% 左右固体与本样品理论固含量相当, 表明在 300 °C 之前可排除全部有机物。

2.3 热处理制度对荧光粉涂层的影响

表 3 为 650 °C 热处理后荧光玻璃的涂层厚度与光学性能。由表 3 可知, 热处理后各样品涂层厚度均有所下降, 且荧光粉含量高的下降幅度小。从烧



(a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 450 °C; (d) 500 °C
图 2 BL3 样品在玻璃基板上, 不同温度下的影像 (a)~ (d) 和 500 °C 处理后样品表面的显微镜照片 (e)

Fig. 2 Images of sample BL3 on the glass substrate (a)~ (d) at different temperatures and (e) surface of the sample heated at 500 °C

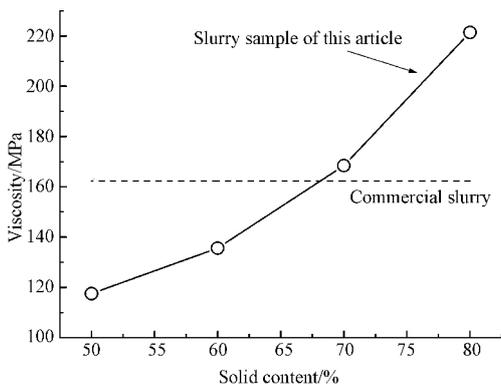


图 3 具有不同固含量的复合浆料样品 (实线) 与参照商品化浆料样品 (虚线, 固含量约 80%) 粘度图
Fig. 3 Viscosity of slurry samples with different solid contents (solid line) and reference commercial slurry (dotted line, solid content about 80%)

结原理^[12]可知, 低软化温度玻璃软化 (甚至熔化) 后, 进入荧光粉颗粒之间的间隙中, 与其表面紧密接触并粘结合在一起, 使得整体孔隙率下降呈致密化, 宏观上表现为收缩; 同时, 因玻璃在高温下流动性增强, 在重力作用下, 将沿着空隙向基板流动, 在基板上散开, 故主要表现为高度下降。图 5 (a) 为荧光粉含量较高样品的显微镜照片, 其颗粒的堆积程度较固含量较低的样品 (图 5 (b)) 高, 且因荧光粉在烧结过程中不熔化, 不易向下摊开, 是造成荧光粉含量高厚度下降较小的可能原因。

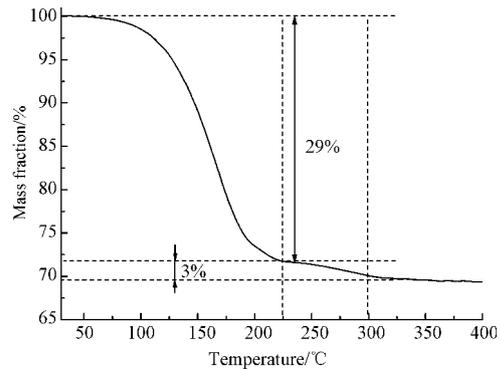


图 4 固含量为 70% 的复合浆料样品热重图谱
Fig. 4 Thermo-gravimetric curves of slurry sample which solid content is 70%

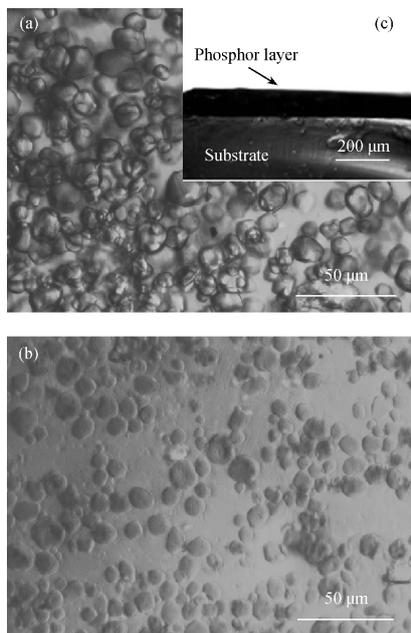
图 6 为荧光玻璃在不同热处理温度下的 XRD 谱。由图 6 可知, 荧光玻璃片在 550 °C 和 650 °C 温度下热处理, 与未处理图谱的峰位相比, 无新峰出现, 且峰形基本无变化, 从 XRD 基本分析原则^[13]可知, 在该热处理温度下 YAG 荧光粉的晶相组成无明显变化。从峰强上看, 在 550 °C 下热处理后, 峰强降低, 但在 650 °C 下热处理后, 峰强又有所上升。以 XRD 基本分析方法^[13]的角度出发, 峰强主要取决于样品的结晶度和晶态物质的含量; 未进行热处理时, YAG 荧光粉 (晶态) 与玻璃粉 (非晶态) 比例固定, 且均处于独立的混合状态; 经过热处理后, 低软化温度玻璃发生软化现象, 可能包覆在荧光粉外侧, 即晶态物质被非晶态物质包裹, 事实上相当于晶体的“结晶度”下降, 从而导致 XRD 信号减弱; 随着热处理温度的进一步上升, 玻璃流动性增强, 由于重力的原因, 玻璃主要流向基板, 在荧光粉上包覆厚度可能减少, 从而造成信号增强。由于低软化温度玻璃具有较好的透光性, 其包覆荧光粉的厚度, 对发光效果的影响应在整体效果的角度进行考虑。从本文的研究目的出发, 可认为该热

处理温度对 YAG 荧光粉无影响。

表 3 650 °C 热处理后荧光玻璃的涂层厚度与光学性能

Tab. 3 Thickness and optical properties of fluorescent glass after heat treatment at 650 °C

编号	热处理后涂层厚度/mm	光学性能	
		色温/K	显色指数
Y5	≈0.03	>10000	39.1
Y20	≈0.04	6925	70.3
Y30	≈0.06	5057	63.6
Y45	≈0.11	3672	57.7
Y95	≈0.14	3333	46.2



(a) YAG 荧光粉添加量为 45 %; (b) YAG 荧光粉添加量为 20 %; (c) YAG 荧光粉添加量为 45 % 样品的剖面图
图 5 不同 YAG 荧光粉含量的荧光玻璃在 650 °C 热处理后的偏光显微镜照片

Fig. 5 Microscope photo of fluorescent glass with various YAG phosphor concentrations, which treated at 650 °C

2.4 荧光玻璃的光学性能

调节 YAG 荧光粉与玻璃的比例, 可调节荧光粉发光量, 实现发射白光的目的。从微观上看, 650 °C 热处理后, 图 5(a) 表面有大量的棱角较为清晰的荧光粉颗粒; 图 5(b) 荧光粉含量少, 其颗粒在基板表面分布较为松散, 由于玻璃熔化包裹荧光粉颗粒致表面棱角不甚分明。不同荧光粉添加量的荧光玻璃的照片如图 7 所示, 从宏观上看, 随着玻璃/荧光粉比例的增加, 样品透光性逐渐增加。荧光粉本身不透光, 其含量增大, 将使整体透光性下降^[14]。

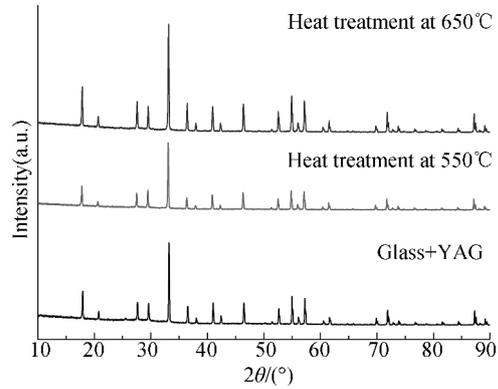
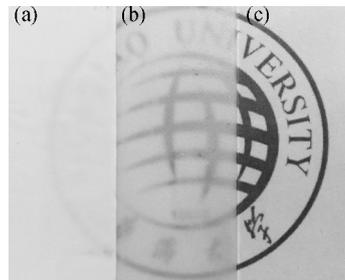


图 6 荧光玻璃在不同热处理温度下的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of fluorescent glass treated at different temperatures

图 8 为不同荧光粉含量荧光玻璃的发射光谱。由图 8 可得, 随着荧光粉含量的增加, 荧光玻璃发射强度逐渐增强, 发射波长均在 555 nm 左右 (黄光)。发光主要取决于荧光粉, 荧光粉含量高则发光强度大, 且由于热处理过程未影响荧光粉的晶体结构, 故其发光仍然为黄光。

将荧光玻璃片与蓝光芯片 (450 nm) 组合 (涂覆荧光粉一侧与芯片接触), 获得其色度坐标 (CIE)、色温、显色指数等参数, 如表 3 及图 9 所示。



(a) YAG 荧光粉添加量为 95%; (b) YAG 荧光粉添加量为 45%; (c) YAG 荧光粉添加量为 20%

图 7 不同荧光粉添加量的荧光玻璃的照片

Fig. 7 Pictures of fluorescent glass with various phosphor concentrations

图 9 表明, 随着 YAG 荧光粉含量的增加, 样品色温逐步降低, 样品 Y20、Y30 及 Y45 在黑体辐射线 (图 9 中虚线, 其附近为白光区域) 附近, 色温从 7000 K 降低到 3500 K; 表 3 中, 各样品显色指数 57.7~70.3, 且在白光线附近显色指数大, 远离黑体辐射线显色指数降低。

YAG 荧光粉含量增大, 将导致透光性下降, 芯

片发出的蓝光逐渐难于透出荧光玻璃片^[14], 导致整体发出的混合光偏黄, 其后果是既降低了色温, 又使混合光偏离白光范畴。由于 YAG 荧光粉缺乏红光和绿光成分, 导致其整体显色指数不高。在下一步的研究中, 可添加红色或绿色荧光粉, 组成混合荧光粉浆料, 实现高显色指数。

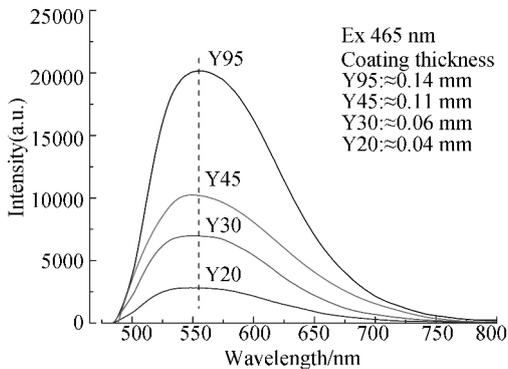


图 8 不同荧光粉含量荧光玻璃的发射光谱 (465 nm 激发)

Fig. 8 Photoluminescence spectra of fluorescent glass with various phosphor concentrations (Ex. 465 nm)

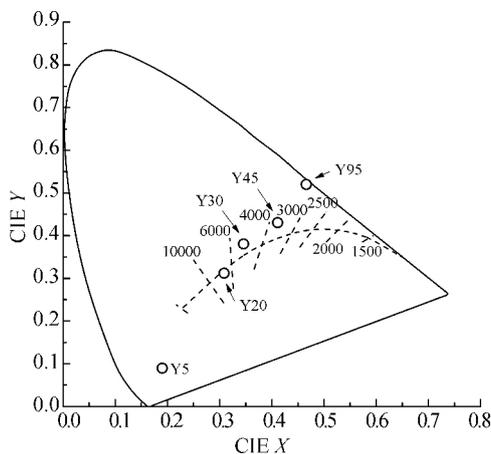


图 9 不同荧光粉添加量的荧光玻璃在白光 LED 模块中的色度坐标图 (激发波长 465 nm)

Fig. 9 Chromaticity color coordinates of the white LED modules employing fluorescent glass with various phosphor concentrations (Ex. 465 nm)

3 结论

(1) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系无铅低软化温度玻璃, 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理不会对 YAG 荧光粉产生影响。

(2) YAG 荧光粉浆料的固含量控制在 $65\%\sim 70\%$, 可达到与商品化浆料接近的粘度, 便于使用现有设备进行大规模印刷。

(3) 调节玻璃粉与荧光粉质量比从 4.0 下降到

1.2, 可使荧光玻璃片与芯片结合后色温从 7000 K 变化到 3500 K 。

(4) 本研究的样品, 因缺少红、绿光部分, 显色指数普遍在 70% 以下。在此基础上进一步添加红色和/或绿色荧光粉制成浆料, 以获得高显色指数的荧光玻璃片。

参考文献:

- [1] HUANG K C, LU W J, LIAO K Y, et al. White LED featuring remote phosphor with poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) [J]. Mater Lett, 2014, 122 (5): 265-268.
- [2] CHEN D Q, CHEN Y. Transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ glass ceramic for organic-resin-free white-light-emitting diodes [J]. Ceram Int, 2014, 40(9): 15325-15329.
- [3] 杜振波, 范尚青, 刘燕华, 等. 一种半透明的荧光粉/玻璃复合发光陶瓷片及其制备方法: CN104193346B [P]. 2017-11-17.
- [4] 贺海平, 邓宏, 陈金菊. 白光 LED 封装用 Ce: YAG 荧光微晶玻璃的研究 [J]. 电子元件与材料, 2010, 29 (5): 60-63.
- [5] 杨亮. 荧光粉玻璃复合材料的制备、表征及其在大功率 LED 中的应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [6] 崔三川, 陈国华, 姚乐琪, 等. 白光 LED 用新型 YAG: Ce 玻璃陶瓷的制备与发光性能 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(9): 1890-1895.
- [7] 杜振波, 郜盛夏, 曾人杰. 高膨胀系数、低软化温度、高电阻率无铅微晶封接玻璃的研发 [J]. 陶瓷学报, 2011, 32(2): 256-268.
- [8] 罗世永, 庞远燕, 郝燕萍, 等. 电子浆料用有机载体的挥发性能 [J]. 电子元件与材料, 2006, 25 (8): 49-51.
- [9] 杜振波. 富含氧化铋无铅微晶封接玻璃的制备、性能与应用 [D]. 厦门: 厦门大学, 2012.
- [10] 王承遇, 陶瑛. 玻璃成分设计与调整 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 10-11, 453-456.
- [11] 江成军, 张振忠, 赵芳霞, 等. 浆料成分对银导体浆料性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28 (10): 804-806.
- [12] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. 陶瓷导论 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 379-433.
- [13] 吴刚. 材料结构表征及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 246-253.
- [14] 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): 588-592.