(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2007-123390 (P2007-123390A)

(43) 公開日 平成19年5月17日 (2007.5.17)

(51) Int.C1.

 \mathbf{F} 1

テーマコード (参考)

HO1L 33/00

(2006, 01)

HO1L 33/00

N

5F041

審査請求 未請求 請求項の数 13 OL (全 16 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日 特願2005-310959 (P2005-310959)

平成17年10月26日 (2005.10.26)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 中川路 藤人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社総合研究所内

|(72)発明者||立野||周一|

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株

式会社総合研究所内

F ターム (参考) 5F041 AA34 AA43 DA09 DA12 DA19

DA36 DA74 FF11

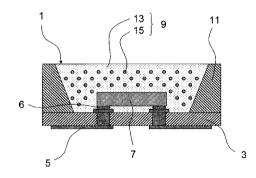
(54) 【発明の名称】発光装置

(57)【要約】

【課題】本発明は、マトリックス層の水分透過を抑制し、発光効率を長期に維持する発光装置を提供することを 目的としている。

【解決手段】基板3上に配設された励起光を発する発光素子7と、該発光素子7を覆うように形成された樹脂13を主成分とするマトリックス層9とを備えた発光装置1であって、前記マトリックス層9が非蛍光性の吸湿剤15を含有することを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に配設された励起光を発する発光素子と、該発光素子を覆うように形成された樹脂を主成分とするマトリックス層とを備えた発光装置であって、前記マトリックス層が非蛍 光性の吸湿剤を含有することを特徴とする発光装置。

【請求項2】

前記マトリックス層に励起光を可視光に変換する蛍光体が分散されてなることを特徴とする請求項1に記載の発光装置。

【請求項3】

前記 蛍 光 体 が 、 半 導 体 ナ ノ 粒 子 で あ る こ と を 特 徴 と す る 請 求 項 2 に 記 載 の 発 光 装 置 。

10

【請求項4】

前記吸湿剤は、前記マトリックス層の表面側で含有量が高いことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちいずれかに記載の発光装置。

【請求項5】

前記蛍光体は、前記マトリックス層の表面側で含有量が低いことを特徴とする請求項2乃至4のうちいずれかに記載の発光装置。

【請求項6】

前記吸湿剤が、シリカゲルであることを特徴とする請求項1乃至6のうちいずれかに記載の発光装置。

【請求項7】

20

前記吸湿剤が、ゼオライトであることを特徴とする請求項1乃至6のうちいずれかに記載の発光装置。

【請求項8】

前記吸湿剤のBET比表面積が、50m²/g以上であることを特徴とする請求項1乃至7のうちいずれかに記載の発光装置。

【請求項9】

前記樹脂がシリコーン樹脂を含有することを特徴とする請求項1乃至8のうちいずれかに 記載の発光装置。

【請求項10】

前記マトリックス層を覆うように該マトリックス層よりも吸水率が低い防湿層が形成されていることを特徴とする請求項1乃至9のうちいずれかに記載の発光装置。

【請求頂11】

前記防湿層の水分の透過率が1g/m²・day以下であることを特徴とする請求項10記載の発光装置。

【請求項12】

前記防湿層の厚みが、1~1000μmであることを特徴とする請求項10又は11に記載の発光装置。

【請求項13】

前記防湿層が、ガラスとセラミックスの複合材料、ガラス、セラミックスおよび単結晶、の群から選ばれる1種からなることを特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載の発光装置。

40

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0 0 0 1]

本発明は、発光素子から発せられる光を利用する発光装置に関し、特に、電子ディスプレイ用のバックライト電源、あるいは蛍光ランプ等に好適に用いられる発光装置に関する ものである。

【背景技術】

[0002]

半導体材料からなる発光素子(以後、LEDチップと言う)は、小型で電力効率が良く 鮮やかに発色する。LEDチップは、製品寿命が長い、オン・オフ点灯の繰り返しに強い 、消費電力が低い、という優れた特徴を有するため、液晶等のバックライト光源や蛍光ラ ンプ等の照明用光源への応用が期待されている。

[0003]

LEDチップの発光装置への応用は、例えば、LEDチップの光の一部を蛍光体で波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されないLEDの光とを混合して放出することにより、LEDの光とは異なる色を発光する発光装置として既に実現されている。

[0004]

具体的には、白色光を発するために、LEDチップ表面に蛍光体を含む波長変換層を設けた発光装置が提案されている。例えば、nGaN系材料を使った青色LEDチップ上に(Y,Gd)₃(Al,Ga)₅О₁₂の組成式で表されるYAG系蛍光体を含むマトリックス層を形成した発光装置では、LEDチップから青色光が放出され、マトリックス層で青色光の一部が黄色光に変化するため、青色と黄色の光が混色して白色を呈する発光装置が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

[0005]

また、このように蛍光体を用いない場合であってもLEDチップの環境からの保護のためにLEDチップの表面を覆うようにマトリックス層を形成することが行われている。

[0 0 0 6]

このマトリックス層には、LEDチップを保護する役割とともにLEDチップからの光をできるだけ遮断することなく外部に取り出す機能が要求されるため、光透過性が高いことが要求されている。

[0007]

そのため、例えば、半導体素子を収納したPKGにおいては、無機粒子を多量に含み耐水性の優れたポッティング剤を用いられてきたが、このようなポッティング剤は光透過性が劣ることから、発光装置のマトリックス層としては不適当である。

[0008]

そのため、エポキシ樹脂やシリコーン樹脂でマトリックス層を形成してはいるものの、 十分に水分を遮断することはできていない。

[0009]

その対策として、例えば、シリコーン樹脂に水分の透過性の小さいイソブチレンを混合するなどの改善を行っている(例えば、特許文献 2 参照)。

- 【特許文献1】特開平11-261114号公報
- 【特許文献2】特開2000-136275号公報
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- [0010]

しかしながら、イソブチレンは二重結合を持つため、紫外領域で光を吸収し、光透過性が悪くなったり、樹脂劣化しやすくなる恐れがある。

[0011]

従って、本発明は、マトリックス層の水分透過を抑制し、発光効率を長期に維持する発 光装置を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

[0012]

本発明の発光装置は、基板上に配設された励起光を発する発光素子と、該発光素子を覆うように形成された樹脂を主成分とするマトリックス層とを備えた発光装置であって、前記マトリックス層が非蛍光性の吸湿剤を含有することを特徴とする。

[0013]

また、本発明の発光装置は、前記マトリックス層に励起光を可視光に変換する蛍光体が分散されてなることが望ましい。

1(

20

30

40

20

30

40

50

[0014]

また、本発明の発光装置は、前記蛍光体が、半導体ナノ粒子であることが望ましい。

[0015]

また、本発明の発光装置は、前記吸湿剤は、前記マトリックス層の表面側で含有量が高いことが望ましい。

[0016]

また、本発明の発光装置は、前記蛍光体は、前記マトリックス層の表面側で含有量が低いことが望ましい。

[0017]

また、本発明の発光装置は、前記吸湿剤が、シリカゲルであることが望ましい。

[0 0 1 8]

また、本発明の発光装置は、前記吸湿剤が、ゼオライトであることが望ましい。

[0019]

また、本発明の発光装置は、前記吸湿剤のBET比表面積が、50m²/g以上であることが望ましい。

[0020]

また、本発明の発光装置は、前記樹脂がシリコーン樹脂を含有することが望ましい。

[0021]

また、本発明の発光装置は、前記マトリックス層を覆うように該マトリックス層よりも 吸水率が低い防湿層が形成されていることが望ましい。

[0022]

また、本発明の発光装置は、前記防湿層の水分の透過率が1g/m²・day以下であることが望ましい。

[0 0 2 3]

また、本発明の発光装置は、前記防湿層の厚みが、1~1000μmであることが望ま しい。

[0024]

また、 本 発 明 の 発 光 装 置 は 、 前 記 防 湿 層 が 、 ガ ラ ス と セ ラ ミ ッ ク ス の 複 合 材 料 、 ガ ラ ス 、 セ ラ ミ ッ ク ス お よ び 単 結 晶 、 の 群 か ら 選 ば れ る 1 種 か ら な る こ と が 望 ま し い 。

【発明の効果】

[0 0 2 5]

本発明の発光装置は、発光素子を覆うように形成された樹脂を主成分とするマトリックス層を備えた発光装置であって、マトリックス層に吸湿剤を分散させることにより、外部よりマトリックス層中に進入した水分を吸湿剤でトラップし、マトリックス層を形成する樹脂の劣化や、長時間使用時における電極でのショート、マイグレーション等を防止できる。

[0026]

また、本発明の発光装置によれば、前記マトリックス層に励起光を可視光に変換する蛍光体を分散させることにより、マトリックス層による光ルミネッセンスが可能となり、発光装置としてLEDなどの発光素子の励起光以外の波長を容易に得ることができる。

[0 0 2 7]

また、光透過性に優れた半導体ナノ粒子を蛍光体として用いることで、発光効率を向上させることができる。また、水分により特性が劣化しやすい半導体ナノ粒子を用いた場合であっても本願発明によれば、吸湿剤により水分との接触が回避できるため発光出力低下を防止できることから、発光効率に優れ、しかも長寿命の発光装置となる。

[0028]

また、本発明の発光装置は、マトリックス層の表面側で吸湿剤の含有量を高くすることにより、マトリックス層に侵入した水分を速やかにトラップすることにより、水分と蛍光体の接触を抑制できる。

[0029]

20

30

40

50

また、本発明の発光装置は、マトリックス層の表面側で蛍光体の含有量を低くすることにより、マトリックス表面に侵入した水分と蛍光体の接触をさらに抑制することができ、格段に長寿命の発光装置となる。

[0030]

また、本発明の発光装置は、吸湿剤としてシリカゲルを用いることにより安価で透明性 の高いマトリックス層を形成することができる。

[0 0 3 1]

また、本発明の発光装置は、ゼオライトは分子構造上、水分子が補足できる穴があいており、水分を大量に吸着できる。分子構造上シリカゲルより多くの水分を吸着できることから、吸湿剤としてゼオライトを用いることにより吸湿剤の含有量を少なくした場合であっても十分にマトリックス内部への水分拡散を防止できる。

[0 0 3 2]

また、本発明によれば、特にBET比表面積が50m²/g以上の吸湿剤を用いることにより、マトリックス層に進入した水分吸湿剤内部に取り込み、マトリックス内部への水分拡散を防止できる。

[0 0 3 3]

また、本発明によれば、樹脂としてシリコーン樹脂を含有させることで、光劣化が少なく、しかも耐熱性に優れたマトリックス層となる。

[0034]

また、本発明の発光装置はさらに、マトリックス層の外側に吸水率が低い防湿層を配設することで、表面からの水分の侵入をさらに抑制できる。よって、蛍光体と水分の接触が回避でき発光出力の低下が防止できる。

[0035]

また、本発明によれば、前記防湿層中の水分の透過率を1g/m²・day以下に抑制し、金属箔並みの水蒸気透過率を持つものを防湿層として使用することにより、防湿層の内側のマトリックス層へ到達する水分量を大幅に減少させることができる。

[0036]

また、本発明の発光装置においては、前記防湿層の厚みを1 μ m 以上にすることにより、仮に、防湿層に欠陥が生じたり、厚みにばらつきが生じたとしても、安定した防湿能力が得られる。また、光を吸収する防湿層の厚みを1000 μ m より薄くすることにより、発光素子あるいは蛍光体からの光を効率よく発光装置の外に取り出すことができる。

[0037]

また、本発明の発光装置においては、防湿層として、ガラスとセラミックスの複合材料、ガラス、セラミックスおよび単結晶、の群から選ばれる1種を使用することにより、例えば、透光性に優れた防湿層を容易に形成することができる。また、これらの材料の熱膨張係数は容易に制御することができるため、発光装置に使用されているマトリックス層や基板と、防湿層との熱膨張差を小さくすることができる。このため、熱膨張差によるクラック、剥離を防止することができる。従って、熱サイクルに曝されたとしても、水分の浸入を十分に抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0038]

本発明の発光装置1は、図1に示すように、例えば、基板3と、基板3の表面あるいは内部に形成された電極5と、基板3の上に配設された励起光を発するLEDなどの発光素子7と、この発光素子7を覆うように形成された樹脂を主成分とするマトリックス層9から構成され、発光素子7と電極5とは、例えば半田や金などのバンプ6によって電気的に接続されている。また、あるいは発光素子7と電極5とを金線やアルミ線で接続してもよい。また、本発明の発光装置1には、発光素子7を取り囲むように発光素子7からの光を反射、集光するための反射体11が形成されていてもよい。

[0039]

本発明によればマトリックス層9は、樹脂13を主成分とし、非蛍光性の吸湿剤15を

30

40

50

含有するもので、この吸湿剤15によりマトリックス層9の水分透過を抑制することができる。そして、その結果、マトリックス層9や電極5、バンプ6や金線、アルミ線が水分の影響を受け劣化することを抑制することができる。

[0040]

また、図2に示すように、マトリックス層9に、発光素子7から発せられる励起光の波長を変換する蛍光体17を含有した場合には、発光素子7の励起光の波長以外の光を発する発光装置1を容易に作製することができ、例えば、白色を発する発光装置1を作製することができる。

[0041]

また、図3に示すように、マトリックス層9のうち発光素子7に近い側のマトリックス層9aよりも、発光素子7から遠い側のマトリックス層9bの吸湿剤15の含有量を高くすることで発光素子7や電極5から遠い領域で効果的に水分をトラップすることができる

[0042]

また、図3に示すように、マトリックス層9のうち発光素子7に近い側のマトリックス層9aよりも、発光素子7から遠い側のマトリックス層9bの蛍光体の含有量を低くすることで発光素子7と蛍光体17との距離を近くすることができるため、発光素子7からの光を蛍光体17に効果的に吸収させることができる。また、蛍光体17が水分により変質しやすい材質の場合には、蛍光体17から遠い領域で効果的に水分をトラップすることができる。

[0043]

また、図4に示すように、マトリックス層9の外側に、さらにマトリックス層9よりも 吸水率が低い防湿層19を設けてもよい。

[0044]

この防湿層19は、ガラスとセラミックスの複合材料、ガラス、セラミックスおよび単結晶、の群から選ばれる1種によって形成することが望ましく、これらのうち、透光性の点で優れ、安価なガラスを用いることが望ましい。

[0045]

また、セラミックス製の防湿層 1 9 を用いる場合には、光の透光性を向上させるために、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Y_2O_3 、MgO、CaO、BeO、 ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 $MgAlO_4$ から選ばれる少なくとも1種を含有させることが望ましい。

[0046]

以上説明した種々の形態を備えた本発明の発光装置 1 に用いる吸湿剤 1 5 としては、シリカゲルやゼオライトの他、水分を吸収する機能を有するものが好適に用いられる。

[0047]

水分を吸収する機能を有する吸湿剤15は、化学吸着タイプと物理吸着タイプに大別することができる。

[0048]

化学吸着タイプとしてはアルカリ土類金属酸化物、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化ストロンチウム(SrO)五酸化リン、無水硫酸ナトリウム、過塩素酸マグネシウム、水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素化アルミニウム、硫酸塩系として硫酸リチウム(Li_2SO_4)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、硫酸カルシウム($CaSO_4$)、硫酸マグネシウム($MgSO_4$)、硫酸コバルト($CoSO_4$)、硫酸ガリウム(Ga_2 (SO_4)。 硫酸チタン($Ti(SO_4)_2$)、硫酸ニッケル($NiSO_4$)等がある。

[0049]

化学吸着タイプは吸水力が強いという特徴を有するが、一般に毒性が強い場合が多かったり、取扱いが困難であったり、また、リサイクル時には危険性を伴うという問題がある。また、潮解性があり、水分を吸湿すると液状となって流れ出すため、電子装置等の小型

の装置等に用いるときには、流れ出すことがないよう封じ込める工夫が必要となるため装置の小型化に制約を受け、また、液状物が漏れると配線等が腐食するという問題がある。 また、膨潤性があるものは、水分を吸水すればするほど体積が大きくなり、スペースを予め確保の必要があり、小型化には向かない。また、アルカリ性が高いことが多く、基材や周辺を腐食する場合もある。

[0050]

また、有機物としてはポリスチレン系、ポリアクリロニトリル系、ポリアクリル酸エステル系、ポリメタクリル酸エステル系のいずれかのビニル系重合体で、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基あるいは、それらの金属塩の少なくとも1種の親水基を有し、かつジビニルベンゼン、トリアリルイソシアネートまたはヒドラジンのいずれかで架橋された架橋重合体が望ましい。

[0051]

一方、物理吸着タイプとしては、ゼオライト、活性炭、シリカゲル、グラフトデンプン等がある。物理吸着タイプのなかで、水に対する吸着力が高いのはシリカゲル、ゼオライトである。発光装置用としては、物理タイプを用いることが安定性の点から望ましい。

[0.052]

特に、シリカゲルは比較的安価で入手しやすく、しかも優れた吸湿性に加え、光透過性にも優れていることから、吸湿剤 1 5 として非常に優れている。

[0053]

また、ゼオライトは質量あたりの吸湿性能が非常に高いことに加え、高温雰囲気でも高い吸水能力を維持できる。そのため、発熱量の高いパワー系のLEDにはゼオライトが適し、LEDの発熱が小さいマトリックス層 9 にはシリカゲルが適している。吸湿剤 1 5 の比表面積が大きくなると吸湿能力が向上することから吸湿剤 1 5 の比表面積は 5 0 m² /g以上が望ましく、特に、100 m² /g以上、さらに200 m² /g以上とすることが望ましい。

[0054]

蛍光体17は、例えば、(Ba,Eu)MgAl_{1 0} 〇_{1 7} などの平均粒径が1~20 μm程度の酸化物系あるいはZnS系の蛍光体を用いることができる。

[0055]

また、蛍光体17として、半導体ナノ粒子、例えば、CdSeを用いた場合には半導体ナノ粒子が光の通過を妨げないために、光透過性に優れたマトリックス層9となり、発光効率が高くしかも水分による特性劣化が抑制された発光装置1となる。この半導体ナノ粒子は、平均粒径が10nm以下の粒径を用いることが発光効率の点から望ましい。この半導体ナノ粒子は量子効果によりそれぞれのサイズのバンドギャップエレルギーにて発光波長が制御できる。半導体ナノ粒子により励起された光の波長が合成され、幅広い範囲で発光波長をカバーし、演色性が大幅に向上することができる。この半導体ナノ粒子は、平均粒径が10nm以下の粒径を用いることが発光効率の点から望ましい。

[0056]

マトリックス層9に含まれる蛍光体17としての半導体ナノ粒子は、周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物、周期表第13族元素と周期表第13族元素と周期表第13族元素と周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物、周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、周期表第11族元素と周期表第10族元素との化合物、周期表第116族元素との化合物、周期表第16族元素との化合物、周期表第16族元素との化合物、周期表第16族元素との化合物、周期表第16族元素との化合物、

周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、周期表第4族元素との周期表第16族元素との化合物

10

20

40

30

50

,

30

50

周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、カルコゲンスピネル類等が挙げられる。

[0057]

具体的には、半導体ナノ粒子は、周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物 として酸化錫(IV)(SnO₂)、硫化錫(II,IV)(Sn(II)Sn(IV) S₃)、硫化錫(IV)(SnS₂)、硫化錫(II)(SnS)、セレン化錫(II) (SnSe)、テルル化錫(II)(SnTe)、硫化鉛(PbS)、セレン化鉛(Pb Se)、テルル化鉛(PbTe)等、周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合 物として、窒化ホウ素(BN)、リン化ホウ素(BP)、砒化ホウ素(BAs)、窒化ア ルミニウム(A1N)、リン化アルミニウム(A1P)、砒化アルミニウム(A1As) 、アンチモン化アルミニウム(A1Sb)、窒化ガリウム(GaN)、リン化ガリウム(GaP)、砒化ガリウム(GaAs)、アンチモン化ガリウム(GaSb)、窒化インジ ウム(InN)、リン化インジウム(InP)、砒化インジウム(InAs)、アンチモ ン化インジウム(InSb)等、周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物と して、硫化アルミニウム(A1,Sa)、セレン化アルミニウム(A1,Sea)、硫化 ガリウム (G a ₂ S ₃) 、セレン化ガリウム (G e ₂ S e ₃) 、テルル化ガリウム (G a 2 T e 3)、酸化インジウム(In 2 O 3)、硫化インジウム(In 2 S 3)、セレン化 インジウム(In₂Se₃)、テルル化インジウム(In₂Te₃)等、 周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物として、塩化タリウム(I)(T1 C 1)、臭化タリウム(I)(T 1 B r)、ヨウ化タリウム(I)(T 1 I)等、周期表 第12族元素と周期表第16族元素との化合物として、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(Z n S) 、セレン化亜鉛(Z n S e) 、テルル化亜鉛(Z n T e) 、酸化カドミウム(C dO)、硫化カドミウム(CdS)、セレン化カドミウム(CdSe)、テルル化カドミ ウム(CdTe)、硫化水銀(HgS)、セレン化水銀(HgSe)、テルル化水銀(H g T e)等、周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物として、硫化アンチモ ン (I I I) (S b ₂ S ₃)、セレン化アンチモン (I I I) (S b ₂ S e ₃)、テルル 化アンチモン(III)(Sb₂Te₃)、硫化ビスマス(III)(Bi₂S₃)、セ レン化ビスマス(III)(Bi₂Se₃)テルル化ビスマス(III)(Bi₂Te₃) 等、周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物として、酸化銅(I)(Cu ₂ 〇)等、周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物として、塩化銅(I)(CuC1)、臭化銅(I)(CuBr)、ヨウ化銅(I)(CuI)、ヨウ化銀(AgI)、塩化銀(AgC1)、臭化銀(AgBr)等、周期表第10族元素と周期表第16族 元素との化合物として、酸化ニッケル(II)(NiO)等、周期表第9族元素との周期 表第16族元素との化合物として、酸化コバルト(II)(CoO)、硫化コバルト(I I)(СоS)等、周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物として、四酸化三 鉄(FeaOa)、硫化鉄(II)(FeS)等、周期表第7族元素と周期表第16族元 素との化合物として、酸化マンガン(II)(MnO)等、周期表第6族元素と周期表第 16族元素との化合物として、硫化モリブデン(IV)(MoS₂)、酸化タングステン (IV)(WO₂)等、周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物として、酸化 バナジウム(II)(VO)、酸化バナジウム(II)(VO₂)、酸化タンタル(V) (T a 2 O 5) 等、周期表第 4 族元素との周期表第 1 6 族元素との化合物として、酸化チ タン(Ti〇₂ 、Ti₂ О₅ 、Ti₂ О₃ 、Ti₅ О₉ 等)等、周期表第2族元素と周期 表第16族元素との化合物として、硫化マグネシウム(MgS)、セレン化マグネシウム (M g S e) 等、カルコゲンスピネル類として、酸化カドミウム(II)クロム(III) (CdCr₂O₄)、セレン化カドミウム(III)クロム(III)(CdCr₂Se 4)、硫化銅(III)クロム(IIII)(CuCr₂ S₄)、セレン化水銀(III)クロ ム(III)(HgCr₂Se₄)等

が挙げられる。 【 0 0 5 8 】

上述した中でも特に、AgI等の第11-17族化合物半導体、CdSe、CdS、Ζ

20

30

40

50

n S、 Z n S e 等の第12-16族化合物半導体、 I n A s、 I n P 等の第13-15族 化合物半導体を主体とする化合物半導体のいずれかである。なお、本発明で使用する周期 表は、 I U P A C 無機化学命名法1990年規則に従うものとする。

[0059]

本発明の半導体ナノ粒子の粒径は、量子効果等を有効的に活用できることから、 1 0 nm以下、特に 2 nm ~ 8 nm であることが好ましい。

[0060]

さらに、本発明の半導体ナノ粒子は、可視光の発光を得ることが可能となることから、これを構成する半導体組成物のバルク状態での化合物半導体のバンドギャップエネルギーが、温度300Kで1.5から2.5eVの範囲であることが好ましい。

[0061]

また、本発明における蛍光体17は、内核(コア)と外殻(シェル)からなるいわゆるコアシェル構造であってもよい。コアシェル型半導体ナノ粒子では、エキシトン吸発光帯を利用する用途に好適な場合がある。この場合、シェルの半導体粒子の組成として、禁制帯幅(バンドギャップ)がコアよりも大きなものを起用することによりエネルギー的な障壁を形成せしめることが一般に有効である。これは、外界の影響や結晶表面での結晶格子欠陥等の理由による望ましくない表面準位等の影響を抑制する機構によるものと推測される。

[0062]

シェルに好適に用いられる半導体材料の組成としては、コア半導体結晶のバンドギャップにもよるが、バルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.5eV以上であるもの、例えばBN、BAs、GaNやGaP等のIII・V族化合物半導体、ZnO、ZnS等のII・VI族化合物半導体、MgSやMgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等が好適に用いられる。

[0063]

また、本発明における蛍光体17は、有機配位子からなる表面修飾分子で覆われていても良い。表面分修飾分子覆うことにより、半導体ナノ粒子の凝集を抑制し、半導体ナソプチの機能を最大限に発現することができる。表面修飾分子は、n・プロピル基、n・ペンチル基、シクロペンチル基、n・ペンチル基、シクロペンチル基、n・オクチル基、デシル基、ドデシル基、ベンジル基、n・オクチル基、デシル基、ボンジル基、ナフチル基、カクチル基、デシル基、ガクチル基、ガクチル基、ガクチル基、ガクチル基、ガクチル基、ガクチル基、ガクチル基、カルボニル基、ボスカインでものである。また、メルカプト基、ジスルフィドも10元を関係の流黄原子含有官能基、アミノ基、ピリジン環、アミド結合、ニトリル基を原子含有官能基、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスフィン酸基等のの酸素原子含有官能基、ホスフィン基やホスフィンオキシド基等のリン原子含有官能基、あるい酸系原子含有官能基等が好ましい。

[0064]

また、本発明における蛍光体 1 7 は、一般的な製造方法によって製造させる。火炎プロセス・プラズマプロセス・電気加熱プロセス・レーザープロセス等の気相化学反応法、物理冷却法、ゾルゲル法・アルコキシド法・共沈法・ホットソープ法・水熱合成法・噴霧熱分解法等の液相法、さらにメカノケミカルボンディング法、マイクロリアクター法、マイクロ波加熱法等が用いられる。

[0065]

マトリックス層 9 に含まれる蛍光体 1 7 は、 4 0 0 ~ 9 0 0 n m の範囲の光を発する材料であれば特に限定されない。蛍光体 1 7 は、一般的に用いられる蛍光体も採用できる。

[0066]

例えば、ZnS:Ag、ZnS:Ag,Al、ZnS:Ag,Cu,Ga,Cl、Zn

 $S:Al+In_2O_3$ 、 $ZnS:Zn+In_2O_3$ 、(Ba,Eu)MgAl $_{10}O_{17}$ 、(Sr,Ca,Ba,Ba,Mg) $_{10}$ (PO $_{4}$) $_{6}$ Cl $_{17}$:Eu、Sr $_{10}$ (PO $_{4}$) $_{6}$ Cl $_{117}$:Eu、Sr $_{10}$ Cl $_{117}$ Cl $_{117$

[0067]

また、マトリックス層 9 内の蛍光体 1 7 は、蛍光スペクトルの異なる複数の粒子からなってもよい。半導体組成が異なるものであってもよく、さらに同一組成で粒径が異なるものであっても良い。

[0068]

マトリックス層 9 の製造にあたっては、先に示した蛍光体 1 7 、吸湿剤 1 5 を高分子樹脂に分散して形成することが好ましい。

[0069]

高分子樹脂は、蛍光体17および吸湿剤15を均一に分散、担持することが容易で、蛍光体の光劣化を抑制することが可能な構造が望ましく、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、ポリアリレート、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、さらにこれら材料の誘導体が用いられる。

[0070]

特に、350nm以上の波長域において95%以上の光透過性を有していることが好ましい。このような光透過性に加え、耐熱性の観点から、シリコーン樹脂がより好適に用いられる。シリコーンの樹脂の場合、直鎖状であっても架橋構造であっても特に限定されない。また、珪素上の置換基は、メチル基、エチル基、n・プロピル基、イソプロピル基、n・ブチル基、イソブチル基、n・ペンチル基、シクロペンチル基、n・ヘキシル基、シクロペキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の炭素数1~20程度のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ナフチル基、チル基等の芳香族炭化水素基を含有する炭化水素基等が例示され、中でもメチル基、エチル基等の炭素数の少ない直鎖状アルキル基が好ましい。

[0071]

また、本発明のマトリックス層 9 の厚みは、各マトリックス層における変換効率および 紫外および可視光の透過率の観点から、 0 . 5 ~ 1 0 mm、特に 1 . 0 ~ 5 mmが好まし い。この範囲であれば、発光素子から発せられる励起光を高効率で出力光に変換すること ができ、さらに変換された出力光を外部に高効率で透過させることができる。

[0072]

また、発光素子 7 は、中心波長が 4 5 0 n m 以下、特に 3 8 0 ~ 4 2 0 n m の光を発することが好ましい。この範囲の波長域の励起光を用いることにより、蛍光体の励起を効率的に行なうことができ、出力光の強度を高め、より発光強度の高い発光装置を得ることが可能となる。

[0073]

20

30

30

40

50

以下に、本発明の発光装置の製造方法について例示する。

[0074]

まず、必要に応じ、蛍光体17及び吸湿剤15と未硬化の樹脂13の原料を分散混合し、ペーストを作製する。

[0075]

そして、例えば、図1に示すように発光素子7を直接マトリックス層9が覆うような形態の発光装置1を作成する場合には、発光素子7を実装した基板3に、発光素子7を覆うようにペーストを配設する。

[0076]

その後、150~250 、0.5~4時間加熱して、ペーストを硬化させ、マトリックス層9とする。

[0077]

また、例えば、図3に示すように発光素子7を直接マトリックス層9が覆い、マトリックス層9が2層以上となるような形態の発光装置1を作成する場合には、発光素子7を実装した基板3に、発光素子7を覆うようにペーストを配設し、さらに蛍光体17や吸湿剤15の含有量を変化させたペーストを、発光素子7を覆っているペーストを覆うように配設し、その後、150~250、0.5~4時間加熱して、ペーストを硬化させてペーストを硬化させ、2層以上のマトリックス層9とする。

[0078]

また、他の製造方法として、ドクターブレード法やダイコーター法、押し出し法、スピンコート法、ディップ法などシート成形ができる成形法でペーストをテープ成形して作製したシートを発光素子7を覆うように配設してもよい。

[0079]

また、蛍光体17と吸湿剤15が分散した複数のシートをBステージの状態で積層し、 さらに硬化温度より低い温度で熱圧着し、このシートを発光素子7を覆うように配設して もよい。

[0 0 8 0]

また、ガラスやセラミックからなる防湿層19をマトリックス層9を覆うように配設することもできる。

[0081]

以上説明した製造方法では、樹脂 1 3 の原料に対して蛍光体 1 7 及び吸湿剤 1 5 の添加量を適宜変化させ、蛍光体 1 7 が多く、吸湿剤 1 5 の少ないペースト、テープ、逆に蛍光体 1 7 が少なく、吸湿剤 1 5 が多いペースト、テープを用い、これらのペースト、テープを 2 層以上用いることで容易に蛍光体 1 7 と吸湿剤 1 5 の任意の分布を実現できる。

[0082]

さらに、本発明の発光装置において、防湿層 1 9 は、マトリックス層 9 よりも透湿性が低く、水分がマトリックス層 9 や発光素子 7 に到達することを抑制する機能を有するものである。

[0083]

この防湿層19は、高い信頼性を確保するために水分の透過率が1g/m²・day以下のものを用いることが望ましく、特に、0.5g/m²・day以下、さらに0.3g/m²・day以下とすることで発光装置の特性劣化を格段に抑制することができる。なお、水分の透過率の測定は、例えば、JIS К 0208に記述されているカップ法に基づき測定することができる。

[0084]

また、防湿層 1 9 は欠陥や厚みのばらつきによる防湿能力のばらつきを抑制するために、厚みを 1 μ m以上、特に 1 0 0 μ m以上、さらに 2 0 0 μ m以上とすることが望ましい。また、透光性を有する防湿層 1 9 を用いたとしても、防湿層 1 9 が光を吸収することを完全に防ぐことは困難であるため、防湿層 1 9 による出力光の目減りを抑制するために防湿層 1 9 の厚みは 1 0 0 0 μ m以下にすることが好ましく、特に、 5 0 0 μ m以下、さら

に200µm以下にすることが望ましい。

[0085]

以上、説明した防湿層19を構成する材料としては、マトリックス層9よりも吸湿性が低い材料であることが必須要件であるが、更に加えて水分透過防止能力の高さ、耐熱性の高さ、LEDチップやパッケージとの熱膨張率差が小さいことが望ましいことから、ガラスとセラミックスの複合材料、ガラス、セラミックス、単結晶、の群から選ばれる1種を用いることで、上記の特徴を備えた防湿層19を容易に形成することができる。

[0086]

[0087]

また、防湿層19として用いるセラミックスとしては、例えば、透光性セラミックスとして知られているA 1_2 O $_3$ 、SiO $_2$ 、 Y $_2$ O $_3$ 、 MgO、CaO、BeO、ZrO $_2$ 、 HfO $_2$ 、 ThO $_2$ 、 Dy $_2$ O $_3$ 、 Ho $_2$ O $_3$ 、 Er $_2$ O $_3$ 、 MgAlO $_4$ から選ばれる少なくとも1種をふくむことが好ましい。これらの水分透過防止能力ならびに透光性に優れたセラミックスを用いた場合には、水分による特性の劣化が抑制され、しかも、マトリックス層9から発せられた光を効率よく外部に取り出すことができる。

[0088]

このようなセラミックスを使用した防湿層19は、例えば、直接、マトリックス層9の表面にセラミック膜を形成するCVD法により、均一で強固な膜を一つの工程で形成することができる。また、他の基板上にCVD法にてセラミックス膜を形成したあと、基板を除去し、セラミック膜をマトリックス層9に接着して形成することが出来る。この方法は膜形成するために高温、特殊な雰囲気を必要とする材料でも膜を簡単に形成できる。また、原料をバインダー樹脂と混合後ドクターブレード、機械プレス等によりシート状に成形し、焼結させる方法により、セラミック膜を得ることが可能である。

[0089]

さらに、前記ガラスと前記セラミックスをボールミル等でバインダーと混合後シート状に成形し焼成して形成したものも防湿層 1 9 として利用できる。

【実施例】

[0090]

まず、Wを主成分とする電極 5 が形成され、反射体 1 1 を備えたアルミナ製の基板 3 に、バンプ 6 を介して発光素子 7 を搭載した。

[0091]

次に、この発光素子7と電極5を覆うように、表1に示す組成のマトリックス層9を配設した。

10

20

【表1】

シート No.	シリカの 含有量 (質量%)	比表面積 40m ² /gの シリカゲルの 含有量 (質量%)	比表面積 50m ² /gの シリカゲルの 含有量 (質量%)	比表面積 40m ² /gの ゼオライトの 含有量 (質量%)	比表面積 50m ² /gの ゼオライトの 含有量 (質量%)	蛍光体 CdSeの 含有量 (質量%)
1	10	0	0	0	0	0
2	5	0	0	0	0	5
3	3	0	0	0	0	10
4	0	0	0	0	0	20
5	. 0	10	0	0	0	0
6	0	5	0	0	0	5
7	0	3	0	0	0	10
8	0	0	0	0	0	20
9	0	0	10	0	0	0
10	0	0	5	0	0	5
11	0	0	3	0	0	10
12	0	0	0	0	0	20
13	0	0	0	10	0	0
14	0	0	0	5	0	5
15	0	0	0	3	0	10
16	0	0	0	0	0	20
17	0	0	0	0	10	0
18	0	0	0	0	5	5
19	0	0	0	0	3	10
20	0	0	0	0	0	20

[0092]

マトリックス層 9 の樹脂 1 3 として信越シリコーン社の熱硬化型シリコーン樹脂 X - 3 5 - 1 4 0 を用いた。蛍光体 1 7 としてはナノ半導体粒子として粒径が約 3 n m の C d S e を用いた。なお、C d S e はホットソープ法にて実験室で作製したものを用いた。吸湿剤 1 5 として、市販の試薬であるシリカゲルを用い、ゼオライトとしては東ソー(株)製ゼオラム A - 3 を用いた。吸湿剤 1 5 はそのままでは粒径が大きいので、トルエン溶媒中にてビーズミルを用いて粉砕を行った。粉砕後の平均粒径は約 0 . 3 μ m となった。

[0093]

粉砕後の吸湿剤 1 5 は 3 0 0 、 5 時間熱処理を行ない、吸湿材 1 5 から工程で吸湿した水分を取り除いた。

[0094]

シリコーン樹脂 1 3 と蛍光体 1 7 、吸湿剤 1 5 を混合分散させペーストとした。このペーストをドクターブレード方式で成形し厚み 2 0 0 μ m のテープを作製した。成形する際に熱を 5 0 ~ 8 0 、 5 ~ 6 0 分加熱しシートの硬化状態を B ステージとした。

[0095]

表 1 に作製したシートの組成を示す。各シートは充填剤の種類と充填量を変化させて作製した。シートNo.1 ~ 4 に用いたシリカは平均粒径 0 . 5 μ mのアドマファインSOC- 2 シリカを用いた。シートNo.5 ~ 1 2 は市販の比表面積が 4 0 m 2 / g と 5 0 m 2 / g のシリカゲルを用いた。シートNo.1 3 ~ 2 0 は比表面積が 4 0 m 2 / g と 5 0 m 2 / g の上記ゼオライトを用いた。

[0096]

表2に示すような組合せで、発光素子7側の1層目は、ポッティングして形成し、さら

10

20

30

40

に 2 ~ 4 層目は予め作製したシートを 3 枚重ねて、この積層体を 1 層目の上に積層した。 【表 2 】

			比表面積	比表面積			絶縁	試験					
試料 No.	シート No.	シリカの 含有量 (質量%)	50m²/gの シリカゲルの	50m ² /gの ゼオライトの 含有量 (質量%)	経過時間 (時間)								
					0	100	250	500	750	1000			
*1	1	10	0	0	0/20	0/20	0/20	1/20	10/20	18/20			
2	5	0	10	0	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20			
3	13	0	0	10	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20			

*印の試料は、本発明の範囲外である。

[0097]

これらの試料に対して、信頼性テストとして、温度 8 5 、相対湿度 8 5 %の高温高湿環境下で放置し、表 2 に示す経過時間で電気的不良を確認した。

[0098]

いずれの試料においても初期不良は発生しなかったが、吸湿性のないシリカを用いた試料 No.1では不良が早期に発生した。また、吸湿性のある充填剤を用いた試料 2、3では1000時間経過後も不良は発生しなかった。

[0099]

また、表1の各シートを表3に示す組合せで4枚組み合わせて、マトリックス層9の表面側に吸湿剤が多いサンプル、少ないサンプル、等を作製し、これらの試料に対して、温度85 、相対湿度85%の高温高湿環境下で放置し、表3に示す経過時間で初期の発光強度と85 、85RH%環境下1000h後の発光強度、発光強度の低下率を測定した

[0100]

なお、発光強度はLabsphere社の積分球(全光束測定システム:DAS-2100)を用いて測定した。また、各サンプルの初期発光強度が異なるのは蛍光体の充填量の影響である。

【表3】

試料 No.	表面側←		→ 素	子側			能光強/ (Im/w			発	絶縁試験			
	シート	シート	シート	シート No.		ñ	経過時間 (時間)				経過時間 (時間)			
	110.		'''		0	250	500	750	1000	250	500	750	1000	1000
4	5	6	7	8	29.5	28.3	27.2	26.7	25.8	4.1	7.8	9.5	12.5	0/20
5	13	14	15	16	30	29	28.2	27.4	26.9	3.3	6.0	8.7	10.3	0/20
6	11	11	10	10	20.1	19.3	18.8	17.9	17.1	4.0	6.5	10.9	14.9	0/20
7	12	11	10	9	26.9	25.6	24.7	23.1	22	4.8	8.2	14.1	18.2	1/20
8	9	10	11	12	30	29.6	29.1	28.5	27.1	1.3	3.0	5.0	9.7	0/20
9	17	18	19	20	29.5	29.2	29	28.7	28.5	1.0	1.7	2.7	3.4	0/20

[0101]

表 3 に示すように、シリカゲルとゼオライトと比較すると、ゼオライトの方が良い結果となった。また、比表面積 4 0 m 2 / g より比表面積 5 0 m 2 / g の吸湿剤の方が性能が良く、シリカゲル、ゼオライト共に比表面積 5 0 m 2 / g 以上で低下率 1 0 % 未満となっている。また、試料 N o . 6 、 7 に示すように表面側に蛍光体を多くし、吸湿剤を少なくしたサンプルは発光強度の低下が大きく、性能を満たさない。表面側において、吸湿剤が

10

20

30

多く、蛍光体が少ない方が逆の蛍光体が多く、吸湿剤が少ないサンプルより性能が良い。 蛍光体の周囲の水分が性能低下につながる。

[0102]

次に、防湿層の影響について試験を行った。

【表4】

試料 No.	表面	面側←	→素・	子側		発光強度 (Im/w) 経過時間 (時間)					発光強度の低下率 (%)				絶縁試験
	シート	シート	シート No.	シート No.	防湿層							経過(時	経過時間 (時間)		
	NO.	No.				0	250	500	750	1000	250	500	750	1000	1000
10	7	7	7	7	無し	17.2	16.4	15.8	15.2	14.6	4.7	8,1	11.6	15.1	0/20
11	17	17	20	20	無し	17,3	16.7	16.3	15.9	15.7	3.5	5.8	8.1	9.2	0/20
12	7	7	7	7	ガラス*	17.6	17.6	17.5	17.4	17.2	0.0	0,6	1,1	2.3	0/20
13	7	7	7	7	セラミック**	17.5	17,5	17.4	17.3	17.2	0.0	0,6	1,1	1.7	0/20

ガラス*: SiO₂-BaO-Al₂O₃系ガラス 厚みO. 3mm

セラミック**: Al₂O₃ 厚み0, 3mm

[0103]

表 4 に示すように、防湿層のない試料No.10は信頼性試験において10%以上の低下となった。試料No.11は層構成より10%未満となった。

[0104]

防湿層として、光学用のSiO₂ - BaO - Al₂ O₃ 系ガラス(試料No.12)とAl₂ O₃ セラミック(試料No.13)を用いた。ガラスとセラミックは全く水分を透過させないので、残留水分のみが性能低下に寄与する。表 4 に示すように、防湿層を設けることにより非常に高い性能を維持できる。

【図面の簡単な説明】

[0105]

- 【図1】本発明の発光装置を説明する断面図である。
- 【図2】本発明の発光装置を説明する断面図である。
- 【図3】本発明の発光装置を説明する断面図である。
- 【図4】本発明の発光装置を説明する断面図である。

【符号の説明】

[0106]

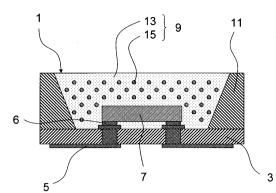
- 1 ・・・発光装置
- 3 ・・・基板
- 5 ・・・電極
- 6・・・バンプ
- 7・・・発光素子
- 9・・・マトリックス層
- 1 1 ・・反射体
- 13・・樹脂
- 15・・充填剤
- 17・・蛍光体
- 19・・吸湿層

10

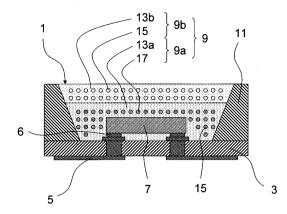
20

30

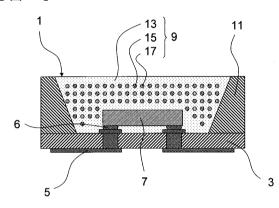
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

