I821629

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I821629 B**

(45)公告日： 中華民國 112 (2023) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：110101385 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 01 月 14 日

(51)Int. Cl.： ***C09D11/02 (2014.01)*** ***H01L33/46 (2010.01)***

(30)優先權：2020/01/20 日本 JP 2020-007148

(71)申請人：日商岡本硝子股份有限公司 (日本) OKAMOTO GLASS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：武島延仁 TAKESHIMA, NOBUHITO (JP) ；山田件二 YAMADA, KENJI (JP)

(74)代理人：林志青

(56)參考文獻：

TW 201806755A TW 201910409A

CN 101263201A CN 102893417A

審查人員：林君燕

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：5 共 17 頁

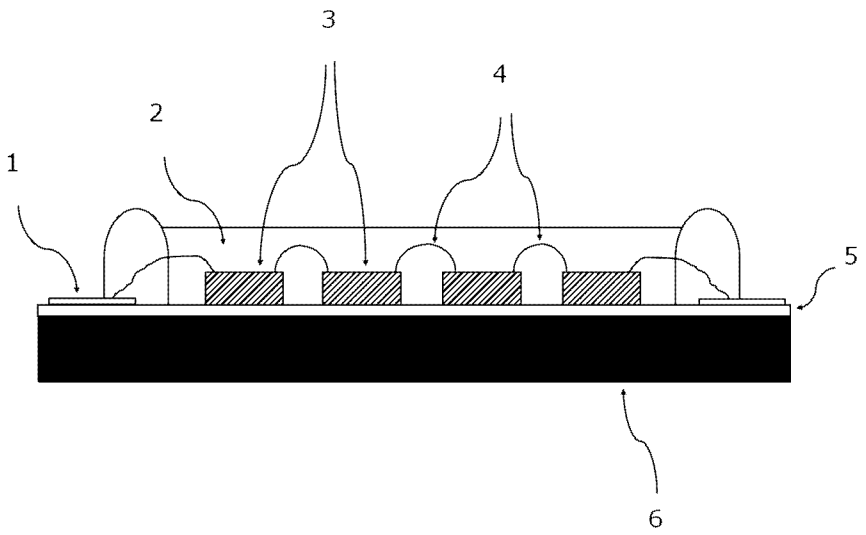
(54)名稱

光阻墨水

(57)摘要

本發明提供一種深紫外線所致的劣化小，且能夠作為對深紫外線的反射率高的 COB 封裝用基板的保護膜的光阻墨水，其中包含矽酮以及 32wt%以上至 50wt%以下且平均粒徑 D50 為 1μm 以下的氧化鋯粉，該光阻墨水以 30μm 以上的膜厚度塗佈於基材上而交聯硬化時，於 250nm 至 280nm 的波長區域的擴散反射率為 85%以上。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:電極

2:封裝樹脂

3:深紫外線 LED 晶片

4:金線

5:保護膜

6:金屬基板

圖 1

公告本

I821629

【發明摘要】

【中文發明名稱】光阻墨水

【中文】

本發明提供一種深紫外線所致的劣化小，且能夠作為對深紫外線的反射率高的COB封裝用基板的保護膜的光阻墨水，其中包含矽酮以及32wt%以上至50wt%以下且平均粒徑D50為1μm以下的氧化鋯粉，該光阻墨水以30μm以上的膜厚度塗佈於基材上而交聯硬化時，於250nm至280nm的波長區域的擴散反射率為85%以上。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1　電極

2　封裝樹脂

3　深紫外線LED晶片

4　金線

5　保護膜

6　金屬基板

【發明說明書】

【中文發明名稱】光阻墨水

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種能夠作為深紫外線LED用基板的保護膜(高反射絕緣膜)的光阻墨水，特別是關於一種將深紫外線效率良好地漫反射的光阻墨水。

【先前技術】

【0002】相較於波長為320nm至400nm的所謂UVA光及波長為280nm至320nm的所謂UVB光，波長為250nm至280nm以下的深紫外線的能量非常高，作為能夠透過大腸桿菌、噬菌體、綠膿桿菌等細菌或病毒的殺菌而淨化水或空氣的光線受到高度期待(非專利文獻1)。特別是先前研究中揭露了265nm的深紫外線的殺菌能力高(非專利文獻2)。

【0003】雖然作為深紫外線的光源，使用有汞燈或鹵素燈等，但是此些燈具不僅為大型且消費電力高，而成為對民生用品的應用無法推廣的原因。因此，需要轉換至小型且消費電力少的LED光源。

【0004】用於淨化水或空氣的深紫外線LED燈，由於有一次照射大面積的需求，因此使用於基板上配置複數個深紫外線LED晶片的所謂的晶片板(Chip On Board，COB)封裝。此處，深紫外線LED晶片與可見光LED相比發光效率較低，發熱性較高。因此，作為COB封裝用的基板必須為散熱性高的材料。

【0005】作為散熱性高的材料，可列舉鋁或銅等金屬基板或氮化鋁等陶瓷基板。但是，由於金屬基板具有導電性，為了安裝深紫外線LED晶片需要於表面塗佈絕緣膜。另一方面，氮化鋁基板雖然具有良好絕緣性而不需塗佈絕緣膜即

能夠安裝深紫外線LED晶片，但是容易產生起因於深紫外線的劣化。因此，不論金屬基板或陶瓷基板，作為不會由於深紫外線而劣化的COB封裝用基板，皆必須於表面形成保護膜。而此保護膜被要求為兼具絕緣性及對深紫外線的高反射性的高反射絕緣膜。

【0006】作為如此的保護膜用材料，已知有以在深紫外線照射下不易劣化的以矽酮為基礎並含有無機填料的光阻墨水(專利文獻1、專利文獻2)。但是，此處所揭示的光阻墨水於深紫外線波長區域中的漫反射率非常低，對深紫外線LED的發光效率的提升沒有幫助。又專利文獻3公開有使用了玻璃陶瓷的深紫外線用基板。此基板雖然藉由散熱導孔而具有散熱性，但是於280nm的反射率為約75%，即使與使用於可見光LED的基板(專利文獻4、專利文獻5)相比亦難說是具有充分的反射率。

【0007】專利文獻6中，揭示有一種LED模組，其中作為至少包覆基板的一部分的反射層，為包含有黏結劑基質及分散於黏結劑基質的無機粒子，且揭示有作為此無機粒子，能夠自以氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦及氧化鋇所構成的群中選擇至少一種的例子，進一步揭示有該無機粒子的平均粒徑為0.1μm以上50μm以下。但是，專利文獻6中，僅記載有波長為360nm以上的反射率，並沒有關於波長區域為250nm至280nm的反射率，或是否具有深紫外線耐性的記載及教示。

【0008】進一步評估專利文獻6，雖然申請人於請求項記載無機粒子的平均粒徑為0.01μm以上50μm以下的非常廣的範圍，但是說明書中僅表示無機粒子ZrO_2的平均粒徑為2.0μm，作為ZrO_2粒子的含有量為64體積%時的360nm至740nm的反射率，其他可認為是使用於表面粗糙Ra的調整。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0009】

〔專利文獻1〕日本特開2012-227292號公報

〔專利文獻2〕WO2011/118108號公報

〔專利文獻3〕日本特開2017-117982號公報

〔專利文獻4〕日本特開2011-246329號公報

〔專利文獻5〕日本特開2014-187158號公報

〔專利文獻6〕日本特開2019-125683號公報

【0010】

〔非專利文獻1〕https://www.ultraviolet-led.com/media/japanese/a21

〔非專利文獻 2〕Water Research 130 (2018) 31-37

【發明內容】

【0011】

〔發明所欲解決之問題〕

伴隨今後對於水或空氣的淨化所得的安全性提升的要求提高，殺菌效果優良的265nm、254nm、270nm及280nm的各波長的深紫外線LED的效率提升將被大力要求。因此，尋求深紫外線所致的劣化小，且能夠作為對此些各波長為高度反射的COB封裝用基板的保護膜使用的光阻墨水。

【0012】

〔解決問題之技術手段〕

本發明提供一種深紫外線所致的劣化小，且於殺菌作用高的250nm至280nm的波長區域的反射率高的光阻墨水，特別是適合作為COB封裝用基板的保護膜的光阻墨水。

【0013】為了解決上述問題，關於本發明的光阻墨水，作為必要成分含有矽酮及氧化鋯粉。

【0014】矽酮雖無特別限定，但以於用以使氧化鋯粉分散的作業溫度(常溫)下的黏度在10Pa・s以下為佳。超過10Pa・s則有在與氧化鋯粉的混合中黏度增加的可能性。若是在混合中黏度增加，則有氧化鋯粉無法良好分散，而深紫外線反射率降低的疑慮。

【0015】又為了使對COB封裝用基板的塗佈硬化步驟中發生的矽氧烷氣體減少，矽酮以使用經過精製的矽酮為佳。若使用未精製的矽酮則會產生矽氧烷氣體，矽氧烷氣體若是附著於LED元件的接點，則其分解成分的二氧化矽(SiO_2)將發揮電流絕緣物的作用而引發接點不良的問題。

【0016】本發明中，氧化鋯粉的平均粒徑D50為1μm以下，其含量必須為32wt%以上至50wt%以下。並且，得知光阻墨水的硬化後的膜厚度為30μm以上時，能夠於殺菌作用高的深紫外線的250nm至280nm的波長區域發揮85%以上的高反射率。

【0017】本發明中，得知在氧化鋯粉的平均粒徑D50超過1μm時，產生反射波長帶的長波長位移，而250nm的反射率降低。有必要選擇平均粒徑D50為1μm以下，且能夠均勻分散於矽酮中(不凝聚)的範圍的粒徑。經驗上，若平均粒徑為0.2μm以下則容易產生凝聚。

【0018】氧化鋯粉的含有量必須為32wt%以上。若未滿32wt%，則深紫外線的反射率降低。反過來說，若是超過50wt%，氧化鋯粉則會開始凝聚，特別是250nm的深紫外線的反射率會降低。

【0019】氧化鋯粉中的粒子形狀雖無特別限定，但一般而言相較於不規則形粒子，形狀接近於球狀的粒子能夠使比表面積降低而使添加量增加而為佳。

【0020】作為添加的無機粉末，雖以氧化鋯粉為必要成分但亦能夠適當添加其他無機粉末。此時，如氧化鈦的會吸收紫外線的無機粉末會招致深紫外線的反射率降低。因此，必須為對於紫外線不具有吸收區域的無機粉末。作為如此的無機粉末可列舉氧化鋁(allumina)。又所添加的無機粉末的粒徑以與氧化鋯粉同樣為平均粒徑D50為1μm以下為佳。此是為了不使250nm至280nm的波長區域的反射率降低。

【0021】作為將本發明的光阻墨水塗佈於COB封裝用基板的方法，能夠使用一般所知的網版印刷、點膠法及噴霧印刷等。作為印刷的膜厚度，為了達成如同前述250nm至280nm的波長區域中的高反射率，必須為30μm以上。

【0022】

〔對照先前技術之功效〕

依據本發明，能夠提供一種光阻墨水，於250nm至280nm的深紫外線波長區域的漫反射率高達85%以上，即使長期照射深紫外線，亦不會產生深紫外線反射率降低或色調變化等顯著的劣化，具有優良的深紫外線耐性。

【圖式簡單說明】

【0023】

圖1為顯示安裝有深紫外線LED晶片的COB封裝的圖。

圖2為以本發明的光阻墨水所形成的深紫外線保護膜(深紫外線高反射絕緣膜)的示意圖。

圖3為關於以本發明的光阻墨水所形成的玻璃基板上深紫外線保護膜(樣品No.2)及鋁基板上深紫外線保護膜中，於自紫外線區域至可見光區域的反射光譜之一例。

圖4為關於以本發明的光阻墨水所形成的玻璃基板上的深紫外線保護膜的紫外線區域的反射光譜之一例(樣品No.2)。

圖5為關於以本發明的光阻墨水所形成的玻璃基板上深紫外線保護膜的紫外線區域的反射光譜之另一例(樣品No.16及No.17)。

【實施方式】

【0024】以下舉出實施例而具體說明本發明，但本發明並非限定於此。

【0025】作為矽酮，使用縮合型聚矽酸二甲酯(Polydimethylsiloxane，PDMS)。作為使矽酮硬化的硬化劑，使用二辛基錫(日東化成股份有限公司)。

【0026】氧化鋯根據平均粒徑，使用第一稀有元素化學工業股份有限公司或新日本電工股份有限公司所販售的粉末。使用平均粒徑D50為0.5μm、1μm、2μm、3μm及14μm的產品，對比其深紫外線反射率。

【0027】作為氧化鋯粉末的平均粒徑D50使用0.5μm或1μm的光阻墨水，為將60wt%的PDMS與35wt%的氧化鋯粉及5wt%的溶劑藉由離心分離式攪拌器(THINKY製ARE-310)混合，之後以三輥研磨機(井上製作所製三輥研磨機)精密分散而製成。三輥研磨機的輥隙設定為15μm而施以精密分散。另外，作為溶劑使用Texanol。

【0028】使用的氧化鋯粉的平均粒徑D50為2μm、3μm或14μm的光阻墨水，為將62wt%的PDMS與36wt%的氧化鋯粉及2wt%的溶劑(Texanol)藉由離心分離式攪拌器混合，之後以三輥研磨機精密分散而製成。三輥研磨機的輥隙設定為15μm。

【0029】以如下的條件製作不同氧化鋯粉含量的光阻墨水。使用平均粒徑D50為0.5μm的氧化鋯粉，將(60+X)wt%的PDMS與(35-X)wt%的氧化鋯粉及5wt%的溶劑(Texanol)藉由離心分離式攪拌器混合，之後以三輥研磨機精密分散。三輥研磨機的輥隙設定為15μm。此時，使X為0.3及5。

【0030】氧化鋯粉的含有量為37%的樣品No.16，使用平均粒徑D50為0.5μm的氧化鋯粉，將58wt%的PDMS與37wt%的氧化鋯粉及5wt%的溶劑(Texanol)藉由離心分離式攪拌器混合，之後以三輥研磨機精密分散而製成。於此，三輥研磨機的輥隙設定為15μm。又氧化鋯粉的含有量為50wt%的樣品No.17，使用平均粒徑D50為0.5μm的氧化鋯粉，將43wt%的PDMS與50wt%的氧化鋯粉及7wt%的溶劑(Texanol)藉由離心分離式攪拌器混合，之後以三輥研磨機精密分散而製成。於此，三輥研磨機的輥隙設定為15μm。

【0031】接著，以如下的條件製作添加有氧化鋯粉及其他無機粉末的光阻墨水。使用平均粒徑D50為0.5μm的氧化鋯粉，將35wt%的氧化鋯粉、(60-Y)wt%的PDMS、Ywt%的無機粉末及5wt%的溶劑(Texanol)藉由離心分離式攪拌器混合，之後以三輥研磨機精密分散。三輥研磨機的輥隙設定為10μm。此時，使Y為30及20。作為無機粉末使用氧化鈦(科慕股份有限公司製Ti-Pure R-101)及氧化鋁(住友化學製AL-S43B或昭和電工製AL-45-A)。

【0032】(對基板的塗佈)

於光阻墨水添加1wt%的硬化劑(二辛基錫(日東化成股份有限公司))，使用#325的篩網，藉由網版印刷而印刷至玻璃基板。使印刷層數變化以調整膜厚。印刷後以180℃硬化2小時而製成塗佈有光阻墨水的具有深紫外線高反射保護膜的玻璃基板。

【0033】(深紫外線耐性)

對所製作的具有深紫外線高反射保護膜的玻璃基板，將波長265nm的紫外線調整至37mW/cm^2，照射1000小時。測定照射前後於波長265nm的反射率變化。

【0034】(測定反射率)

關於所製作的深紫外線反射基板及照射紫外線後的該基板，使用分光光度計測定深紫外線反射率。作為基礎使用Spectralon(Labsphere製)，使用積分球測定漫反射率。

【0035】將使用不同粒徑D50的氧化鋯粉(各狀況的含量皆為32wt%)而製作的光阻墨水予以塗佈，使其交聯硬化所得的高反射基板的反射率顯示於表1。又顯示於粒徑為0.5μm的狀況下，使塗佈膜厚變化時的深紫外線反射率。自表1可得知，將使用粒徑在1μm以下的氧化鋯而製成的光阻墨水予以塗佈並交聯硬化所得的反射基板，除了膜厚未滿30μm的狀況(樣品No.1)，於250nm至280nm的波長區域能夠得到85%以上的高反射率。又得知雖然以膜厚30μm能夠得到85%以上的反射率，但是進一步增加膜厚則能夠加大反射率。若是塗佈100μm(樣品No.4)，則在250nm至280nm的波長區域表現出90%以上的反射率。另一方面，得知氧化鋯粉的平均粒徑若是超過1μm，則特別是短波長側(250nm)的反射率急遽降低(樣品No.6至樣品No.12)。

【0036】

【表1】

樣品No.	ZrO_2粒徑（μm）	膜厚（μm）	反射率（%）			照射1000小時波長265nm的深紫外線後的波長265nm的深紫外線的反射率的變化量
			250nm	265nm	280nm	
1	0.5	28	87	90	84	
2	0.5	30	87	91	88	-4.2%(86.8%)
3	0.5	50	90	94	89	
4	0.5	100	91	95	91	
5	1	30	85	90	89	-4.1%(85.9%)
6	2	30	75	87	90	-3.8%(83.2%)
7	2	70	76	90	93	
8	2	100	77	90	94	
9	3	30	56	86	89	-4%(82.0%)
10	3	70	68	91	93	
11	3	100	69	92	94	
12	14	30	68	84	83	+2.8%(86.8%)

【0037】將不同氧化鋯粉含量的光阻墨水予以塗佈並交聯硬化所得的深紫外線反射基板的反射率顯示於表2。得知氧化鋯粉的含量為32wt%以上時在250nm至280nm的波長領域能夠得到85%以上的高反射率。

【0038】

【表2】

樣品No.	ZrO_2含量 (wt%)	膜厚 (μm)	反射率 (%)		
			250nm	265nm	280nm
13	30	30	86	89	83
14	32	30	87	90	85
15	35	30	87	91	87
16	37	30	86	89	87
17	50	30	85	92	92

【0039】將混合氧化鋯粉與其他無機粉末而製成的光阻墨水予以塗佈並交聯硬化所得的高反射基板的反射率顯示於表3。含有氧化鈦粉的試料的深紫外線反射率大幅降低。此為由於氧化鈦吸收紫外線所致。得知含有氧化鋁粉的基板，僅在使用平均粒徑D50為0.8μm的粉末時在250nm至280nm的波長區域能夠得到85%以上的高反射率。

【0040】

【表3】

樣品No.	ZrO_2含量 (wt%)	無機粉末			膜厚 (μm)	反射率 (%)		
		種類	粒徑 (μm)	添加量 (wt%)		250nm	265nm	280nm
18	35	Al_2O_3	3.1	30	30	80	83	83
19	35	Al_2O_3	0.8	20	30	85	87	86
20	35	TiO_2	0.3	20	30	14	12	10

【0041】深紫外線耐性的評估結果顯示於表1。深紫外線耐性為將波長265nm的紫外線調整為37mW/cm^2，照射1000小時，測定照射前後於波長265nm

的反射率變化。作為氧化鋯粉使用平均粒徑為14μm的大粒子的樣品(No.12)中，雖然反射率增加，但理由不明。除此之外，樣品No.2、No.5、No.6及No.10的變化量皆為約4%。樣品No.2及No.5，照射後的265nm的反射率為85%以上。

【0042】如同前述，將於250nm至280nm的深紫外線波長區域的漫反射率高且深紫外線耐性優良的光阻墨水予以塗佈，而製作了具有在深紫外線區域為高反射性的保護膜的玻璃基板。

【0043】圖1係顯示安裝有深紫外線LED晶片3的COB基板。深紫外線LED晶片3，藉由金線4被配置為四個直列，能夠照射廣範圍的深紫外線。於後方照射的深紫外線，透過使用本發明的光阻墨水所形成的保護膜5(高反射絕緣膜)，不被穿透或吸收地反射至前方而加大深紫外線的光量。

【0044】圖2係使用本發明的光阻墨水所形成的保護膜5(高反射絕緣膜)的放大圖，矽酮基質7中以指定的含量散布有指定的粒徑的氧化鋯粉8。並且保護膜5(高反射絕緣膜)的厚度為30μm以上。本保護膜形成於玻璃基板上時，於可見光的區域下(視覺上)為半透明。

【0045】圖3係顯示樣品No.2的自深紫外線區域至可見光區域的廣範圍的反射率(實線)。得知相對於在可見光區域中為自約70%至30%的反射率，對殺菌作用而言最重要的深紫外線區域的250nm至280nm的波長區域則選擇性地顯示85%以上的高反射率。將相同的保護膜以47μm的膜厚形成於鋁基板上的例子，以虛線顯示於圖3中。可得知鋁基板上，對於反射率雖然亦有來自於基板本身的反射率，但相對於在可見光區域的60%至80%的反射率，在250nm至280nm的波長區域選擇性的顯示出90%以上的高反射率。圖4為樣品No.2的深紫外線區域的反射光譜的放大圖，得知在250nm至280nm的波長區域成為85%以上的高反射率。

【0046】圖5為樣品No.16及No.17的深紫外線區域的反射光譜，雖然在250nm至280nm的波長區域成為85%以上的高反射率，但當氧化鋯粉的含有量增加則凝聚的影響開始顯現，雖然長波長側的反射率增加，但短波長側的反射率減少。氧化鋯粉的含有量達到50wt%時，在250nm的反射率成為85%。

【符號說明】

【0047】

1 電極

2 封裝樹脂

3 深紫外線LED晶片

4 金線

5 保護膜

6 金屬基板

7 矽酮

8 氧化鋯粉

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種光阻墨水，包含矽酮以及32wt%以上至37wt%以下且平均粒徑D50為0.5μm以上，1μm以下的氧化鋯粉，

其中該光阻墨水以30μm以上，100μm以下的膜厚塗佈於基材上而交聯硬化時，於250nm至280nm的波長區域的擴散反射率為85%以上。

【請求項2】 如請求項1所述之光阻墨水，其中該光阻墨水在以波長265nm的深紫外線照射1000小時後，於波長265nm的反射率降低程度為5%以下。

【發明圖式】

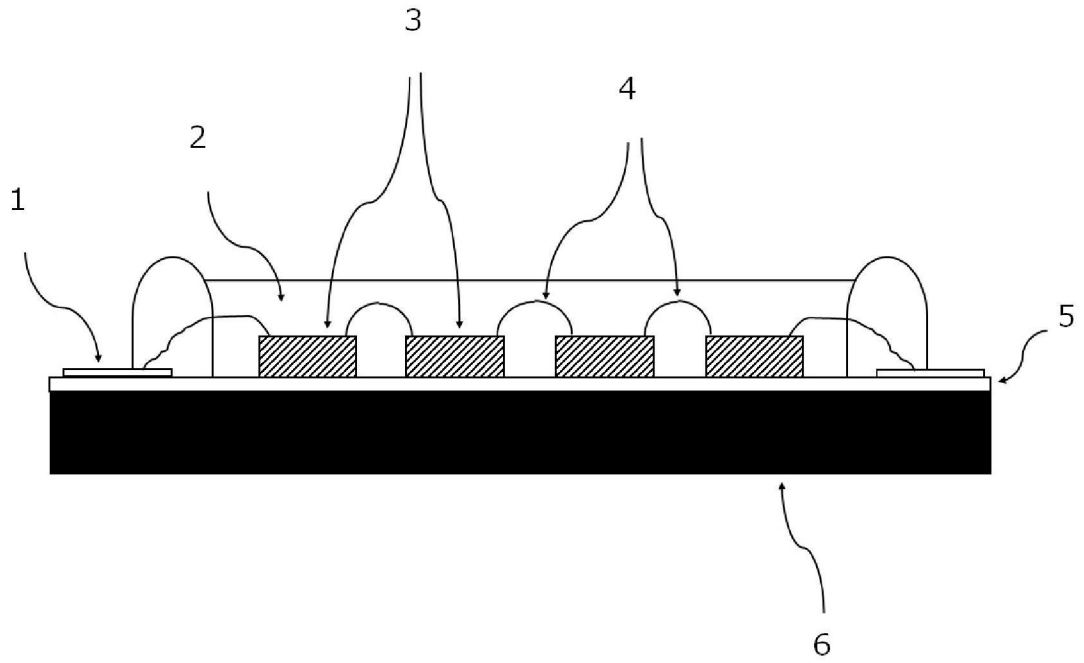


圖 1

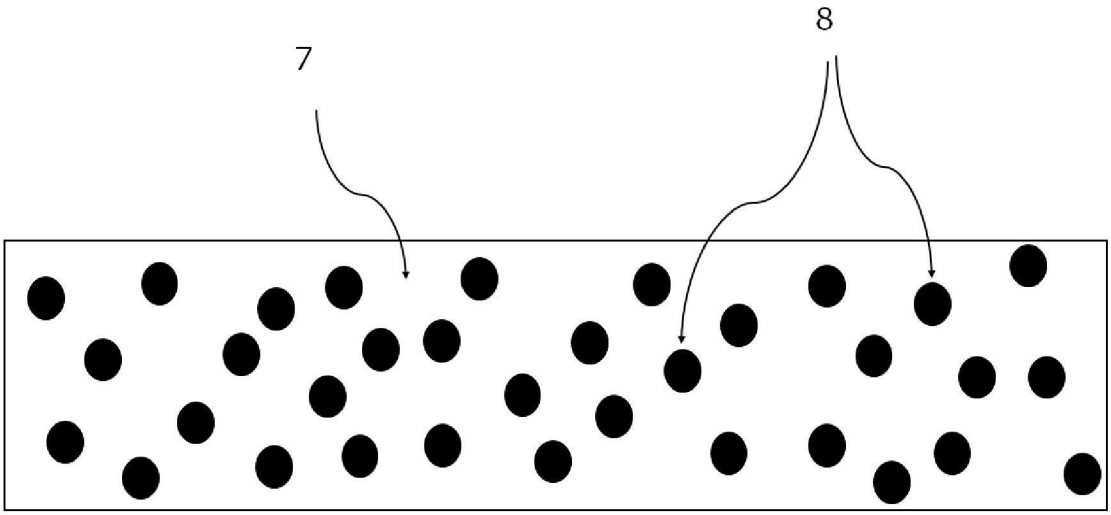


圖 2

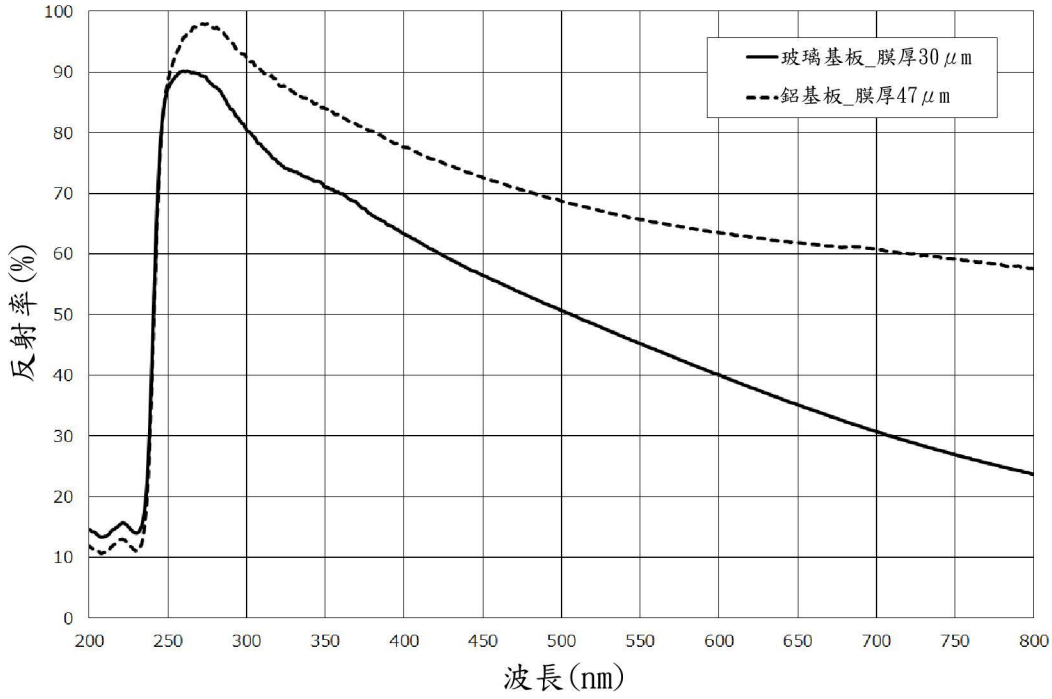

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率(%)
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長(nm)
玻璃基板_膜厚30μm
鋁基板_膜厚47μm

圖 3

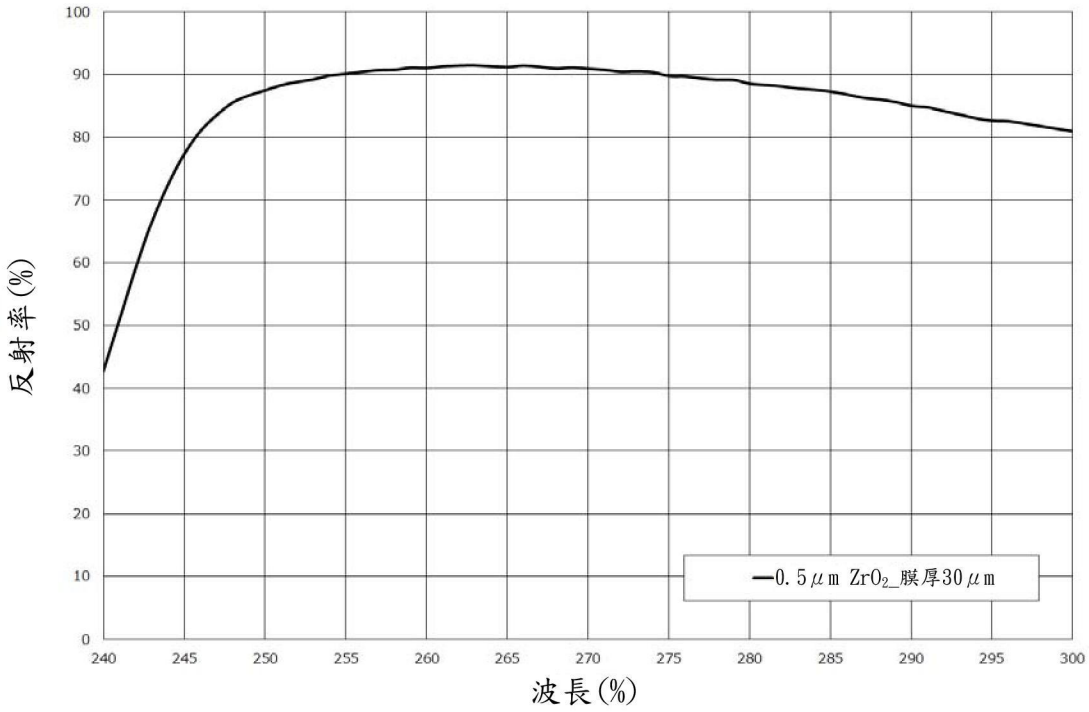

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率(%)
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
波長(%)
0.5μm ZrO2_膜厚30μm

圖 4

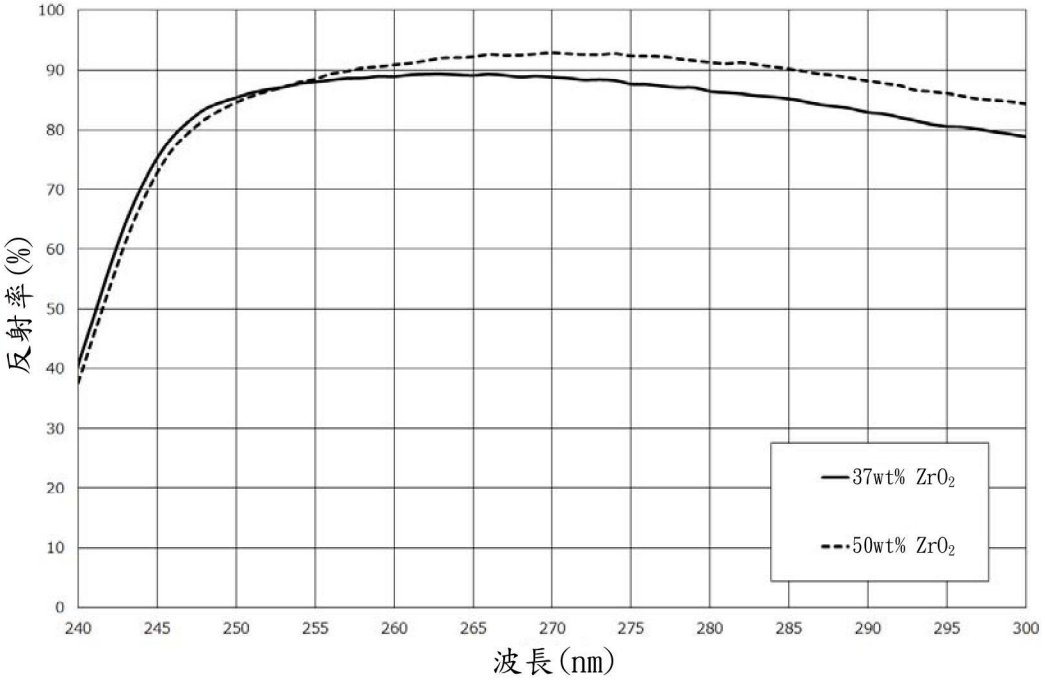

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率(%)
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
波長(nm)
37wt% ZrO2
50wt% ZrO2

圖 5