

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

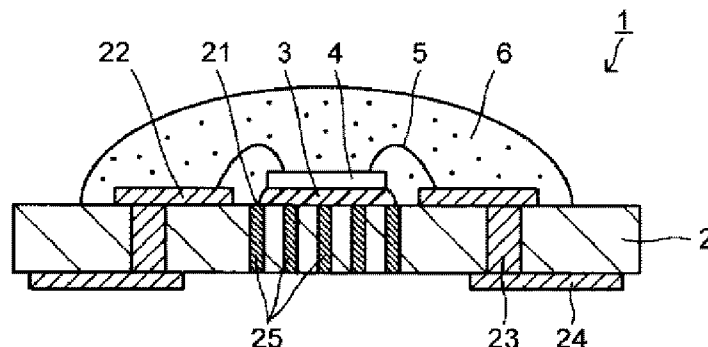
(10) 国際公開番号
WO 2012/015015 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/111 (2006.01) H01L 33/64 (2010.01)
H01L 23/15 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
H01L 33/60 (2010.01) H05K 3/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067370
- (22) 国際出願日: 2011年7月28日(28.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-170125 2010年7月29日(29.07.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今北 健二(IMAKITA, Kenji) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: GLASS CERAMIC COMPOSITION, SUBSTRATE FOR LIGHT-EMITTING ELEMENT, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: ガラスセラミックス組成物、発光素子用基板、および発光装置

[図1]



(57) Abstract: Provided is a glass ceramic composition which enables the production of a substrate that is used for a light-emitting element and has high reflectivity and high heat conductivity, and which can prevent the occurrence of breakage of a substrate for a light-emitting element during the production process thereof. A glass ceramic composition for use in the production of a substrate on which a light-emitting element is to be mounted, which comprises a glass powder in an amount of 30-45 mass%, an alumina powder in an amount of 35-50 mass% and a zirconia powder in an amount of 10-30 mass% all relative to the total amount of the glass powder, the alumina powder and the zirconia powder, wherein the zirconia powder has an average particle diameter of one-fourth or less of that of the alumina powder.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/015015 A1

反射率および熱伝導率の高い発光素子用基板を得ることができ、また発光素子用基板の製造時の破損を抑制することのできるガラスセラミックス組成物を提供すること。発光素子を搭載するための基板の製造に用いられるガラスセラミックス組成物であって、ガラス粉末、アルミナ粉末およびジルコニア粉末の合計量に対して、30～45質量%のガラス粉末、35～50質量%のアルミナ粉末、および10～30質量%のジルコニア粉末を含み、前記ジルコニア粉末の平均粒径が前記アルミナ粉末の平均粒径の1/4以下であるもの。

明 細 書

発明の名称：

ガラスセラミックス組成物、発光素子用基板、および発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、ガラスセラミックス組成物、発光素子用基板、および発光装置に係り、特に発光素子を搭載する基板の製造に用いられるガラスセラミックス組成物、ならびにこのガラスセラミックス組成物からなる発光素子用基板および発光装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、発光ダイオード（以下、ＬＥＤと記すことがある。）素子の高輝度化、高効率化に伴い、携帯電話や大型液晶ＴＶ等のバックライト、一般照明等にＬＥＤ素子を用いた発光装置が使用されるようになってきている。これに伴い、ＬＥＤ素子周辺の部材についてもより高性能なものが求められるようになってきている。従来、ＬＥＤ素子等の発光素子を搭載するための発光素子用基板として樹脂材料からなるものが使用されているが、発光素子の高輝度化に伴う熱や光により劣化しやすく、無機材料からなるもの、例えばセラミックスからなるものの使用が検討されている。

[0003] セラミックス基板としては、例えば配線基板に使用されるアルミナ基板や窒化アルミニウム基板が挙げられる。セラミックス基板は、樹脂基板に比べて熱や光に対する耐久性が高いために、発光素子用基板として有望である。しかしながら、セラミックス基板は、樹脂基板に比べて反射率が低く、発光素子からの光が基板の裏面側へ漏れるために、表面側の光度が低下する問題がある。また、セラミックス基板は、一般に難焼結性であるために１５００℃を超える高温焼成が必要となり、プロセスコストが高くなるという問題がある。

[0004] このような問題を解決するために、低温同時焼成セラミックス（ＬＴＣＣ）基板の使用が検討されている。ＬＴＣＣ基板は、一般にアルミナ等のセラ

ミックスフィラーとガラスとの複合物からなり、ガラスの低温流動性によって焼結するために、従来のセラミックス基板よりも低い850～900℃程度で焼成することができる。これにより、配線導体となるAg導体と同時に焼成することができ、従来のセラミックス基板に比べてコストを低減することができる。また、ガラスとセラミックスフィラーとの界面で光が拡散反射するために、従来のセラミックス基板よりも高い反射率を得ることができる。さらに、無機物からなるために、熱や光に対して十分な耐久性を得ることができる。

[0005] LTC基板に含有させるセラミックスフィラーとしては、例えばアルミナ粉末が典型的なものとして知られている。また、アルミナ粉末とともに、チタニア粉末やジルコニア粉末を用いることも知られている（例えば、特許文献1、2、参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO2009/128354

特許文献2：特開2007-129191

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、LTC基板には、これまで以上に高い反射率が求められている。また、単に反射率が高いだけでなく、発光素子の温度上昇による輝度低下を抑制するために、それ自体の熱伝導率が高いとともに、発光素子を搭載したときの熱抵抗も小さいことが求められている。例えば、LTC基板には接着剤を用いて発光素子が搭載されるが、LTC基板の表面粗さが大きいと、その凹凸部分のために接着剤を多く必要とし、この接着剤によって熱抵抗が増加する。さらに、LTC基板には、従来と同様に配線導体となるAg導体と同時焼成できることなども求められている。

[0008] また、LTC基板については、効率的に多数のものを製造するために、

1つのグリーンシートに複数の未焼成LTCC基板を形成し、これを焼成してLTCC基板が集合した集合基板を製造した後、個々のLTCC基板に分割することが行われている。この場合、グリーンシートにおける個々の未焼成LTCC基板間に切れ目を形成しておき、焼成後に切れ目部分を折り曲げて分断し、またはダイヤモンド砥石で切断（いわゆるダイシング）することにより個々のLTCC基板に分割する。しかし、分割時に割れやチップング（欠け）等の破損が発生することがあり、歩留りが低下するためにコストが上昇するおそれがある。

[0009] 特に、近年、LTCC基板に対する低コスト化の需要が大きく、上記したような集合基板から効率的にLTCC基板を得る、いわゆる多数個取りの製造方法が主流となっている。このような製造方法において破損が発生すると、該当する工程を停止させて小片を除去する必要がある、製造コストが上昇しやすい。また、一度に得る個数の増加に伴って、破損による製造コストの上昇も顕著になる。従って、LTCC基板の低コスト化を実現するためにも、製造時の破損が少ないことが求められている。

[0010] 本発明は、上記した課題を解決するためになされたものであって、特に反射率および熱伝導率の高い発光素子用基板（LTCC基板）を得ることができ、また発光素子用基板の製造時の破損を抑制することのできるガラスセラミックス組成物を提供することを目的としている。また、本発明は、このようなガラスセラミックス組成物からなる反射率および熱伝導率の高い発光素子用基板を提供することを目的としている。さらに、本発明は、このような発光素子用基板を用いた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

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、発光素子用基板の反射率、熱伝導率、熱抵抗、製造時の破損に対する耐性が、ジルコニアの含有量に非常に強く依存することを見出した。また、それぞれの特性には、一方を改善するともう一方が悪化する、いわゆる二律背反の関係があることを見出した。

[0012] このような結果を鑑みて検討を重ねた結果、本発明者は、発光素子用基板の製造に用いられるガラスセラミックス組成物中のジルコニア量が10～30質量%であり、かつジルコニア粒子の平均粒径がアルミナ粒子の平均粒径の1/4以下である場合に、工業的に十分な反射率、熱伝導率、熱抵抗が得られ、しかも製造時の破損を抑制できることを見出し、本発明を完成させたものである。

[0013] すなわち、本発明のガラスセラミックス組成物は、ガラス粉末、アルミナ粉末および前記アルミナ粉末の平均粒径の1/4以下の平均粒径のジルコニア粉末を含み、前記ガラス粉末、前記アルミナ粉末および前記ジルコニア粉末の合計量に対する前記ガラス粉末の割合が30～45質量%、前記アルミナ粉末の割合が35～50質量%、前記ジルコニア粉末の割合が10～30質量%であることを特徴とする。

また、本発明の発光素子用基板の製造方法は、上記したガラスセラミックス組成物の成形物を前記ガラス粉末のガラスが軟化する温度で焼成することを特徴とする。

[0014] また、本発明の発光素子用基板は、発光素子を搭載するための基板であって、上記した本発明のガラスセラミックス組成物の成形物を焼成してなることを特徴とする。さらに、本発明の発光装置は、発光素子用基板と、該発光素子用基板に搭載された発光素子とを具備する発光装置であって、該発光素子用基板が上記した本発明の発光素子用基板であることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明のガラスセラミックス組成物によれば、ガラス粉末、アルミナ粉末、およびジルコニア粉末を所定の割合で含有するとともに、ジルコニア粉末の平均粒径をアルミナ粉末の平均粒径の1/4以下とすることで、高反射率および高熱伝導率を有する発光素子用基板を得ることができる。また、本発明のガラスセラミックス組成物によれば、発光素子用基板の製造時の破損を抑制することができ、発光素子用基板を安価に安定して量産することができる。

[0016] 本発明の発光素子用基板によれば、上記したガラスセラミックス組成物を成形および焼成したものとすることで、高反射率および高熱伝導率を有するものとすることができる。また、本発明の発光装置によれば、上記した発光素子用基板を用いることで、発光効率等に優れるものとすることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の発光装置の一例を示す断面図。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について説明する。

実施形態のガラスセラミックス組成物は、発光ダイオード素子（LED素子）等の発光素子を搭載するための発光素子用基板（LTCC基板、以下では単に基板という）の製造に用いられるガラスセラミックス組成物である。本発明のガラスセラミックス組成物は、ガラス粉末、アルミナ粉末およびジルコニア粉末を含み、それら無機粉末のみの混合物を意味するばかりでなく、それら無機粉末とバインダーや溶剤などの有機成分を含む組成物（たとえば、後述のスラリーやグリーンシートである組成物）を意味する。本発明のガラスセラミックス組成物に含まれる無機粉末は、上記3種の無機粉末のみに限られず、他の無機粉末が含まれていてもよい。

本発明の組成物に含まれる上記3種の無機粉末の含有割合は、上記3種の無機粉末の合計量に対してガラス粉末が30～45質量%、アルミナ粉末が35～50質量%およびジルコニア粉末が10～30質量%である。さらに、本発明の組成物において、ジルコニア粉末の平均粒径はアルミナ粉末の平均粒径の1/4以下であることを特徴とする。

[0019] このようなガラスセラミックス組成物によれば、特に平均粒径がアルミナ粉末の平均粒径の1/4以下であるジルコニア粉末を10～30質量%含有することで、高反射率と高熱伝導率とが両立された基板、例えば反射率が90%以上、かつ熱伝導率が2.5W/m・K以上の基板を得ることができる。また、基板の製造時、特に複数の基板が集合した集合基板を分割して個々の基板とする場合において、割れやチッピング等の破損が発生することを抑

制することができる。

[0020] さらに、反射率の向上に寄与する高屈折フィラーとして、主としてジルコニア粉末を用いることで、主としてチタニア粉末を用いた場合のような400nm以下における光の吸収による反射率の低下も抑制することができる。従って、400nm以下の波長の光を発光するLED素子、いわゆる紫外LED素子にも好適に応用することができる。

[0021] ガラスセラミックス組成物におけるジルコニア粉末（ジルコニアフィラー）は基板の反射率を向上させる成分である。従来、この種の基板には、セラミックス粉末（セラミックスフィラー）として、一般的にアルミナ粉末（屈折率1.8）が用いられていたが、アルミナ粉末よりも屈折率の高いジルコニア粉末（屈折率2.2）を用いることで、ガラスとセラミックス粉末との界面での光拡散が増加し、従来のセラミックス基板よりも高い反射率を得ることができる。実用上十分な反射率を得るために、ジルコニア粉末の含有量は10質量%以上である。ジルコニア粉末の含有量が10質量%未満の場合、高い反射率、例えば90%以上の反射率を得ることが困難になる。なお、本発明における反射率は波長460nmにおけるものである。

[0022] 一方、アルミナ粉末の熱伝導率が30W/m・K程度であるのに対し、ジルコニア粉末の熱伝導率は3W/m・K程度と低い。従って、ジルコニア粉末を増量すると、基板の熱伝導率が低下する。その含有量が30質量%を超える場合、高い熱伝導率、例えば、2.5W/m・K以上の熱伝導率を有する基板が得にくくなる。

[0023] また、ジルコニア粉末は、焼結性を低下させる成分でもある。その含有量が30質量%を超える場合、焼結性の低下により基板の表面にジルコニア粉末が露出しやすく、例えば基板の表面粗さが0.35μmを超えるような大きなものとなりやすい。表面粗さが0.35μmを超えるような基板にLED素子を搭載した場合、その接着に用いた接着剤により熱抵抗が大きくなるために好ましくない。表面粗さが0.35μm以下であり、熱抵抗の小さい基板を得るためにも、ジルコニア粉末の含有量は30質量%以下が好ましい。

。さらに、ジルコニア粉末の含有量が30質量%を超える場合、焼結性の低下により基板が十分に緻密化せず、多孔質状になるおそれがある。このような基板は、メッキ処理工程においてメッキ液が浸透し、発光装置としたときにメッキ液が滲み出して信頼性を低下させるおそれがある。

[0024] また、本発明者は、ジルコニア粉末を微粒のものとすることによって、基板の製造時、特に複数の基板が集合した集合基板を分割して個々の基板とする場合において、割れやチッピング等の破損を抑制できることを見出した。すなわち、1つのグリーンシートに複数の未焼成基板を形成するとともに、未焼成基板間に切れ目を形成して焼成した後、この切れ目に沿って割断して個々の基板を得る場合において、グリーンシートとなるガラスセラミックス組成物に微粒のジルコニア粉末を加えることで、割れやチッピング等の破損を抑制できることを見出した。

[0025] このような破損は、基板内の連続したガラス質の相に沿ってクラックが目的と異なる方向に進展することによって生じる。微粒のジルコニア粉末をガラス質の相に添加することで、目的と異なる方向にクラックが進展することを抑制することができる。このような効果が得られる要因としては、ジルコニア粉末の破壊靱性が非常に高いこと、ジルコニア粉末の粒径が非常に小さいこと、およびジルコニア粉末のガラス質相への溶出が非常に少ないこと等が挙げられる。

[0026] なお、以下では、上記した割断時における割断しやすさ（あるいは、割断時における破損の発生しにくさ）を「ブレイク性」と記載する。ブレイク性のよい基板とは、上記工程において、割れやチッピング等の破損が発生しにくく、良品率の高い基板のことを示す。

[0027] 上記効果を得るためには、ジルコニア粉末が焼結後の基板中に良好に分散し、凝集等が少ないことが望ましい。また、基板内のジルコニア粉末（粒子）の平均粒径がアルミナ粉末（粒子）の平均粒径よりも十分に小さいことが好ましい。本発明においては、ジルコニア粉末の平均粒径はアルミナ粉末の平均粒径の $1/4$ 以下である。例えばアルミナ粒子を半径 r の球（1）と仮

定すると、この球（１）が正四面体構造で配置される場合に最密充填となる。このとき正四面体の辺の長さは半径 r の球の中心間距離に等しく、 $2r$ となる。正四面体構造で充填した球の間隙に入る球（２）をジルコニア粒子と仮定して、その最大半径を幾何計算すると、辺が $2r$ の正四面体の重心から頂点までの距離から、球（１）の半径を引いた長さになり、 $(\sqrt{6}-2) \cdot r/2$ となる。この値は、 $0.225 \cdot r$ と近似できるが、また実際には最密充填よりは充填が低い構造をとると考えられるため、 $(1/4) \cdot r$ と考察していることが根拠である。このように、ジルコニア粉末の平均粒径が、アルミナの平均粒径の $1/4$ より小さい場合、アルミナ粉末間の空隙にジルコニア粉末が充填され、結果的に連続したガラス相がジルコニア粉末の存在によって不連続となりブレイク性が向上する。

ブレイク性の向上のためには、ジルコニア粉末の充填が効果的である。ジルコニアはガラス熔解の耐火レンガに使用される事例があるように、高融点であり、熔融したガラスと反応しにくい。この性質により、LTCC焼成時の熔融したガラスと反応しにくいと考えられる。このため、ジルコニア粉末をLTCCに充填した場合、ガラス相が不連続となりやすく、ブレイク性が向上すると考えられる。アルミナ粉末の場合、LTCC焼成時に熔融したガラスと反応しやすく、ガラス相に融け込み、ガラス相と一体化することにより、ガラス相が不連続になりにくく、充填してもブレイク性が向上しにくいと考えられる。

ジルコニア粉末の平均粒径はアルミナ粉末の平均粒径の $1/6$ 以下が好ましく、 $1/8$ 以下が好ましい。通常、ジルコニア粉末の平均粒径はアルミナ粉末の平均粒径の $1/50$ 以上が好ましく、 $1/30$ 以上がより好ましい。

[0028] 例えば、アルミナ粉末として平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 程度のものを使用する場合、ジルコニア粉末の平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.5 \mu\text{m}$ よりも大きいと、ブレイク性の十分な向上が得られない恐れがある。より好ましくは $0.30 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.25 \mu\text{m}$ 以下である。また、基板内でジルコニア粉末が凝集する場合においても、その凝集粉

の粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $0.30\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.25\mu\text{m}$ 以下である。

[0029] 一方、反射率向上の観点からは、ジルコニア粉末の平均粒径は $0.03\sim 1.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。ジルコニア粉末の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ を超える場合、光の波長（本発明では 460nm ）に対してジルコニア粉末が大きすぎるため、高い反射率を得ることが困難になる。また、ジルコニア粉末の平均粒径が $0.03\mu\text{m}$ 未満の場合、光の波長に対してジルコニア粉末が小さすぎるため、高い反射率を得ることが困難になる。さらに、ジルコニア粉末の平均粒径が $0.03\mu\text{m}$ 未満の場合、基板の焼結性が悪化し、表面粗さが大きくなり、LED素子搭載時の熱抵抗が悪化する。ジルコニア粉末の平均粒径は反射率向上と、焼結不足抑制の観点から、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 以上である。

[0030] 以上の効果を鑑みて、ガラスセラミックス組成物におけるジルコニア粉末の平均粒径は $0.03\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましい。より好ましくは、 $0.03\sim 0.40\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.03\sim 0.30\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.03\sim 0.25\mu\text{m}$ である。さらに、下限値を上記した好ましい値とすることもできる。

[0031] なお、ジルコニア粉末の平均粒径は以下に示す方法により評価される。まず、ジルコニア粉末を樹脂（BUEHLER社の製品番号20-3400-080）中に、樹脂包埋機（BUEHLER社のSIMPLIMET2）を用いて埋め込む。そしてその一面を、BUEHLER社のEcomet3000を用いて、粗さ620番の耐水研磨紙で研磨した後、粗さ320番の耐水研磨紙で研磨し、さらに粒径 $6\mu\text{m}$ のダイヤモンドを含む研磨スラリーでBUEHLER社の研磨板（TEXMET P）を用いて研磨し、さらに粒径 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドを含む研磨スラリーでBUEHLER社の研磨板（TEXMET 1000）を用いて研磨し、最後にBUEHLER社の研磨液（MASTERPREP）とBUEHLER社の研磨板（MASTERTEX）を用いて鏡面バフ仕上げを行う。得られた研磨面を、JEOL社の

F E - S E M (型 式 J X A - 8 5 0 0 F) を 用 い て 倍 率 1 0 0 0 0 倍 以 上 で 観 察 し、 樹 脂 中 の ジ ル コ ニ ア 粉 末 の S E M 写 真 を 得 る。 得 ら れ た S E M 写 真 を 用 い て、 ジ ル コ ニ ア 粉 末 の 直 径 を、 無 作 為 に 1 0 0 個 以 上、 定 規 等 で 測 定 し、 粒 径 分 布 図 を 作 成 し、 そ の 平 均 粒 径 を ジ ル コ ニ ア 粉 末 の 平 均 粒 径 と す る。

[0032] 基板の反射率、熱伝導率、および表面粗さ、ブレイク性の調整は、上記したようにジルコニア粉末の平均粒径を調整する他、ジルコニア粉末の含有量を調整することによっても行うことができる。ジルコニア粉末の含有量は、ガラス粉末、アルミナ粉末およびジルコニア粉末の合計量に対して15～30質量%がより好ましい。加えて、上記各特性のうちどの特性を主な目的とするかによって、さらに含有量を調整することが好ましい。

[0033] 例えば、反射率、熱伝導率、表面粗さ、ブレイク性の中で、特に反射率を重視したい場合には、ジルコニア粉末の含有量は20～30質量%が好ましい。より好ましくは23～29質量%であり、さらに好ましくは25～28質量%である。ジルコニア粉末の含有量を比較的多くすることにより、効率よく反射率を向上させることができる。

[0034] また、熱伝導率や熱抵抗を重視したい場合には、ジルコニア粉末の含有量は10～20質量%が好ましい。より好ましくは15～19質量%、さらに好ましくは16～18質量%である。熱伝導率の低いジルコニア粉末の含有量を比較的減量することにより、熱伝導率を向上させることができる。また、ジルコニア粉末の含有量を比較的減量することにより、ガラスセラミックス組成物の焼結性が向上し、表面粗さが小さくなり、LED素子搭載時の熱抵抗を低減することができる。

[0035] さらに、反射率、熱伝導率、表面粗さ、ブレイク性のバランスを重視したい場合には、ジルコニア粉末の含有量は17～28質量%が好ましい。より好ましくは20～27質量%であり、さらに好ましくは24～26質量%である。ジルコニア粉末の含有量を17質量%以上にするすることで、比較的大きな反射率を実現することができる。また、ジルコニア粉末の含有量を28質

量％以下にすることで比較的大きな熱伝導率を実現することができる。

[0036] ジルコニア粉末としては、安定化されていないジルコニアであってもよいが、通常は Y_2O_3 、 CaO 、または MgO の添加により少なくとも一部が安定化された部分安定化ジルコニアまたは安定化ジルコニアが好ましい。部分安定化ジルコニアまたは安定化ジルコニアとすることで、例えば高温下での相転移が抑制され、諸特性の安定した基板を得ることができる。部分安定化ジルコニアの種類については、必ずしも限定されるものではないが、工業的に安価に入手することが容易な Y_2O_3 添加ジルコニアが好ましい。また、 Y_2O_3 の添加量は0.1～10mol％が好ましい。

[0037] なお、本発明では、反射率を向上させるセラミックス粉末として、屈折率の高いジルコニア粉末を用いるが、ジルコニア粉末以外の高屈折セラミックス粉末も反射率を向上させる目的で含有させてもよい。ただし、チタニアの他、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カリウム等のチタン化合物を高屈折率フィラーとして利用する場合、チタンイオンのガラス中への溶出に伴って、基板に着色が生じ、その結果反射率を低下させる恐れがある。上記理由により、チタニアやチタン化合物の含有量は3質量％以下が好ましい。より好ましくは1質量％以下であり、さらに好ましくは実質的に含有しないことである。なお、この質量割合は、ガラス粉末、アルミナ粉末、ジルコニア粉末およびチタニア等の粉末の合計量に対するチタニア等の粉末の質量割合である。

上記チタニア等の粉末の場合と同様に、本発明のガラスセラミックス組成物はガラス粉末、アルミナ粉末、ジルコニア粉末の3種以外の無機粉末の1種以上を含有していてもよい。しかし、3種以外の無機粉末の合計量は、全無機粉末に対して10質量％未満が好ましく、5質量％未満がより好ましい。特に、焼成後に無機質成分として残留する無機粉末（上記3種以外）は、実質的に含有しないことが好ましい。

[0038] ガラスセラミックス組成物におけるアルミナ粉末は、基板の抗折強度を向上させるために添加されるものであり、ガラスセラミックス組成物中に35

～50質量%（ガラス粉末、アルミナ粉末およびジルコニア粉末の合計量に対する割合）含有される。アルミナ粉末の含有量が35質量%未満の場合、抗折強度の高い基板を得ることができない。より抗折強度の高い基板を得る観点から、アルミナ粉末の含有量は、36質量%以上が好ましい。

[0039] 一方、アルミナ粉末の含有量が50質量%を超える場合、緻密な基板を得ることができず、また表面の平滑性が低下した基板が得られやすい。より緻密かつ表面の平滑な基板を得る観点から、アルミナ粉末の含有量は、48質量%以下が好ましい。

[0040] アルミナ粉末の平均粒径は0.3～5 μ mが好ましい。平均粒径が0.3 μ m以上の場合、抗折強度の高い基板を得やすくなる。より抗折強度の高い基板を得る観点から、平均粒径は0.6 μ m以上がより好ましく、1.5 μ m以上がさらに好ましい。一方、平均粒径が5 μ m以下の場合、緻密かつ表面の平滑な基板を得やすくなる。より緻密かつ表面の平滑な基板を得る観点から、平均粒径は4 μ m以下がより好ましく、3 μ m以下がさらに好ましい。なお、アルミナ粉末の平均粒径は、ジルコニア粉末の平均粒径と同様の方法で評価することができる。すなわち、樹脂包埋したアルミナ粉末をSEMで観察することによって評価することができる。

[0041] ガラスセラミックス組成物におけるガラス粉末の含有量は30～45質量%（ガラス粉末、アルミナ粉末およびジルコニア粉末の合計量に対する割合）である。ガラス粉末の含有量が30質量%未満の場合、緻密な基板を得ることが困難となる。より緻密な基板を得る観点から、ガラス粉末の含有量は、31質量%以上が好ましく、32質量%以上がより好ましい。

[0042] 一方、ガラス粉末の含有量が45質量%を超える場合、抗折強度の高い基板を得ることが困難となる。より抗折強度の高い基板を得る観点から、ガラス粉末の含有量は、43質量%以下が好ましく、39.5質量%以下がより好ましい。

[0043] ガラス粉末の平均粒径は0.5～5 μ mが好ましい。平均粒径が0.5 μ m以上の場合、工業的に製造しやすく、また凝集しにくくなるために取り扱い

いが容易となり、ガラスセラミックス組成物中にも分散しやすくなる。平均粒径は、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。一方、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下の場合、焼成によって緻密な基板を得やすくなる。ガラス粉末の平均粒径は、ジルコニア粉末やアルミナ粉末の平均粒径と同様の方法により評価することができる。すなわち、樹脂包埋したガラス粉末をSEMで観察することによって評価することができる。

[0044] ガラス粉末のガラスとしては、ガラス軟化点 (T_s) が $650\sim 950^\circ\text{C}$ であり、熔融ガラスに冷却時に結晶化しにくいガラスであることが好ましい。ガラス軟化点 (T_s) が高すぎると、ガラス製造時にガラス原料を熔融する温度が 1600°C を超えても、融解ガラスの粘度が高く、ガラス原料が均質に混合されないため、均質なガラスを安価に生産することが難しく、またガラスの焼結性も低下するために緻密な基板を得られないおそれがある。一方、ガラス軟化点 (T_s) が低すぎると、基板が発泡するなどの問題が生じるおそれがある。また、配線導体の導体材料として、Ag系導体 (Ag導体、Au含有Ag導体、Pd含有Ag導体) を使用した成形物を焼成する場合には、ガラスの粘性が低いことより導体材料と反応しやすくなり、そのために基板が変色を起こす、導体の抵抗率が大きくなる、断線が生じる、などのおそれが生じる。より好ましいガラスは、ガラス軟化点 (T_s) が $750\sim 850^\circ\text{C}$ のガラスである。

さらに、結晶化しやすいガラスの場合、焼結させる工程で、例えば焼成炉の炉内温度分布などにより、温度のばらつきを生じた時に、結晶化の度合いが異なる部位を生じやすくなり、その結果、基板が反ったり、変形したりする問題が生じる。また、一般的に内部、表面に形成するAg系導体と接するガラスが結晶化しやすいなど、結晶化の度合いが異なる部位を生じやすくなり、その結果、基板が反ったり、変形したりする問題が生じる。

[0045] ガラス粉末としては、必ずしも限定されるものではないが、例えばホウケイ酸系ガラスの粉末が好適に用いられる。ホウケイ酸系ガラスとしては、特に酸化物換算で、 SiO_2 を $57\sim 65\text{mol}\%$ 、 B_2O_3 を $13\sim 18\text{mol}\%$

%、 CaO を9～23mol%、 Al_2O_3 を3～8mol%、ならびに、 K_2O および Na_2O を合計で0.5～6.0mol%含有するホウケイ酸系ガラスが好適に用いられる。このようなホウケイ酸系ガラスによれば、焼成時のガラス相の結晶化が抑制されるために、反りの少ない基板を得ることができる。

[0046] SiO_2 は、ガラスのネットワークフォーマであり、ガラスの結晶化を抑制して安定性を向上させるとともに、耐酸性等の化学的耐久性を向上させる成分である。ホウケイ酸系ガラスにおける SiO_2 の含有量は57mol%以上が好ましい。57mol%未満の場合、焼成時に結晶が析出して基板が反りやすく、また化学的耐久性も十分でなくなるおそれがある。より安定性、化学的耐久性に優れたものとする観点から、 SiO_2 の含有量は58mol%以上がより好ましく、59mol%以上がさらに好ましく、特に60mol%以上が好ましい。

[0047] 一方、ホウケイ酸系ガラスにおける SiO_2 の含有量は65mol%以下が好ましい。65mol%を超える場合、ガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)が過度に高くなるおそれがあり、均質なガラスを安価に生産することが難しく、またガラスの焼結性も低下するために緻密な基板を得られないおそれがある。より生産性、焼結性に優れたものとする観点から、 SiO_2 の含有量は64mol%以下がより好ましく、63mol%以下がさらに好ましい。

[0048] B_2O_3 は、ガラスのネットワークフォーマであり、ガラスの焼結性を向上させる成分である。ホウケイ酸系ガラスにおける B_2O_3 の含有量は13mol%以上が好ましい。13mol%未満の場合、ガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)が過度に高くなるおそれがあり、均質なガラスを安価に生産することが難しく、またガラスの焼結性も低下するために緻密な基板を得られないおそれがある。より生産性、焼結性に優れたものとする観点から、 B_2O_3 の含有量は、14mol%以上がより好ましく、15mol%以上がさらに好ましい。

[0049] 一方、ホウケイ酸系ガラスにおける B_2O_3 の含有量は18mol%以下が好ましい。18mol%を超える場合、ガラスが分相しやすくなるために基板を安定して量産することができないおそれがあり、また耐酸性等の化学的耐久性も十分でなくなるおそれがある。より安定して量産でき、化学的耐久性に優れたものとする観点から、 B_2O_3 の含有量は、17mol%以下がより好ましく、16mol%以下がさらに好ましい。

[0050] Al_2O_3 はガラスの分相を抑制して安定性を向上させるとともに、化学的耐久性や強度を向上させる成分である。ホウケイ酸系ガラスにおける Al_2O_3 の含有量は3mol%以上が好ましい。 Al_2O_3 の含有量が3mol%未満の場合、ガラスが分相しやすくなるために基板を安定して量産することができないおそれがある。より分相しにくいものとする観点から、 Al_2O_3 の含有量は、4mol%以上がより好ましく、5mol%以上がさらに好ましい。

[0051] 一方、ホウケイ酸系ガラスにおける Al_2O_3 の含有量は8mol%以下が好ましい。 Al_2O_3 の含有量が8mol%を超える場合、ガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)が過度に高くなるおそれがあり、また焼成時にアノーサイト($SiO_2-Al_2O_3-CaO$)に代表される結晶が析出して基板が反りやすくなるおそれがある。より生産性、焼結性に優れ、結晶の析出が少ないものとする観点から、 Al_2O_3 の含有量は、7mol%以下が好ましく、6.5mol%以下がより好ましい。

[0052] CaO は、ガラスを安定化させるとともに、ガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)を低下させ、焼結性を向上させる成分である。ホウケイ酸系ガラスにおける CaO の含有量は9mol%以上が好ましい。 CaO の含有量が9mol%未満の場合、ガラスの安定性が低下し、またガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)が過度に高くなるおそれがある。より安定なガラスを得る観点から、 CaO の含有量は、10mol%以上が好ましく、また特にガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)を低下させたい場合には12mol%以上が好ましく、13mol%以上がより好ましく、1

4 mol %以上がさらに好ましい。

[0053] 一方、CaOの含有量は23 mol %以下が好ましい。CaOの含有量が23 mol %を超える場合、ガラスの安定性が低下するおそれがあり、また焼成時にアノーサイトに代表される結晶が析出するために基板が反りやすくなり、さらに耐酸性等の化学的耐久性も十分でなくなるおそれがある。より安定性、化学的耐久性に優れたものとする観点から、CaOの含有量は、22 mol %以下がより好ましく、21 mol %以下がさらに好ましく、典型的には20 mol %以下が好ましく、特に18 mol %以下が好ましい。

[0054] K_2O および Na_2O は、ガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)を低下させ、焼結性を向上させる成分であり、少なくとも一方を含有することが好ましい。ホウケイ酸系ガラスにおける K_2O および Na_2O の合計した含有量は0.5 mol %以上が好ましい。0.5 mol %未満の場合、ガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)が過度に高くなるおそれがある。 K_2O および Na_2O の合計した含有量は0.8 mol %以上がより好ましい。

[0055] 一方、ホウケイ酸系ガラスにおける K_2O および Na_2O の合計した含有量は6 mol %以下が好ましい。6 mol %を超える場合、化学的耐久性、特に耐酸性が低下するおそれがあり、また基板の電気絶縁性も低下するおそれがある。 K_2O および Na_2O の合計した含有量は5 mol %以下がより好ましく、4 mol %以下がさらに好ましい。

[0056] なお、ホウケイ酸系ガラスは、通常、上記成分のみからなることが好ましいが、必要に応じてその他の成分を含有することもできる。例えば、ホウケイ酸系ガラスには、CaOとともにSrOおよびBaOから選ばれる少なくとも1種を含有させることができる。SrO、BaOは、CaOと同様にガラス転移点(T_g)やガラス軟化点(T_s)を低下させるとともに、焼結性を向上させる成分である。しかし、SrO、BaOはCaOよりも化学的耐久性を低下させる傾向が強い。このため、SrO、BaOの含有量は、ホウケイ酸系ガラス中、それぞれ3 mol %以下が好ましく、1 mol %以下がより好ましい。なお、CaO、SrO、およびBaOの合計した含有量は、

ホウケイ酸系ガラス中、 $9 \sim 23 \text{ mol} \%$ が好ましい。

- [0057] さらに、ホウケイ酸系ガラスには、 CaO 、 SrO 、および BaO とともに、 MgO や ZnO を含有させることができる。 MgO や ZnO は、 CaO 等と同様に焼結性を向上させる成分である。しかし、 MgO や ZnO は、 CaO 等よりも結晶化を促進する傾向が強い。このため MgO 、 ZnO の含有量は、ホウケイ酸系ガラス中、それぞれ $3 \text{ mol} \%$ 以下が好ましく、 $1 \text{ mol} \%$ 以下がより好ましい。なお、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 MgO 、および ZnO の合計した含有量は、ホウケイ酸系ガラス中、 $9 \sim 23 \text{ mol} \%$ が好ましい。
- [0058] また、ホウケイ酸系ガラスには、 K_2O または Na_2O とともに Li_2O を含有させることができる。 Li_2O は、 Na_2O 、 K_2O と同様に焼結性を向上させる成分であるが、ガラスの化学的耐久性を低下させる成分でもある。このためホウケイ酸系ガラスにおける Li_2O の含有量は $3 \text{ mol} \%$ 以下が好ましく、 $1 \text{ mol} \%$ 以下がより好ましい。なお、ホウケイ酸系ガラスにおける K_2O 、 Na_2O 、および Li_2O の合計した含有量は $0.5 \sim 6 \text{ mol} \%$ が好ましい。
- [0059] さらに、ホウケイ酸系ガラスには、ガラス融液の粘性を低下させる目的で TiO_2 を含有させてもよく、その場合の TiO_2 の含有量は $3 \text{ mol} \%$ 以下が好ましい。また、ガラスの安定性を向上させる目的で、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 等を含有させてもよく、それぞれの含有量は $3 \text{ mol} \%$ 以下が好ましい。なお、ホウケイ酸系ガラスにおける TiO_2 、 ZrO_2 等の合計した含有量は $10 \text{ mol} \%$ 以下が好ましい。
- [0060] また、ホウケイ酸系ガラスは、例えば Fe_2O_3 を含有していてもよい。しかし、 Fe_2O_3 は 460 nm の光を吸収することから、過度に含有量が多くなると、この波長の反射率が低下する。このためホウケイ酸系ガラスにおける Fe_2O_3 の含有量は $0.05 \text{ mol} \%$ 以下が好ましく、 $0.03 \text{ mol} \%$ 以下がより好ましく、 $0.01 \text{ mol} \%$ 以下がさらに好ましく、実質的に Fe_2O_3 を含有しないことが好ましい。なお、ホウケイ酸系ガラスは、環境へ

の影響から、鉛酸化物を含有しないことが好ましい。

[0061] ガラス粉末は、通常、熔融法によってガラス、例えば上記組成を有するホウケイ酸系ガラスを製造した後、このガラスを粉砕することによって製造することができる。粉砕方法は、特に限定されるものではなく、乾式粉砕でもよいし湿式粉砕でもよい。湿式粉砕の場合には溶媒として水を用いることが好ましい。また粉砕にはロールミル、ボールミル、ジェットミル等の粉砕機を適宜用いることができる。ガラスは粉砕後、必要に応じて乾燥し、分級してもよい。

[0062] 本発明のガラスセラミックス組成物は、ガラス粉末、アルミナ粉末およびジルコニア粉末を含み、バインダーや加工助剤などの有機成分を含む組成物でもある。有機成分は焼成時に消失するかまたは焼成までに消失させることができる成分であり、焼成物には含まれない。

バインダーは、無機粉末の粒子間を結合し、無機粉末を所定の形状に保つために使用される。バインダーとしては、焼成時の温度下で速やかに分解して消失する、合成樹脂や天然樹脂などの樹脂が好ましい。加工助剤としては、バインダーを溶解する低沸点溶剤や高沸点溶剤が好ましい。そのほか、分散剤などの加工助剤を使用することもできる。

無機粉末を所定の形状（たとえば、シート状）に成形するために、バインダーと溶剤とを含む流動性の組成物（以下、スラリーという）が使用される。スラリーをたとえばシート状に成形し、スラリー中の低沸点溶剤を蒸発除去することにより、シート状の固体組成物（以下、グリーンシートという）が得られる。シート状に限られず、スラリーや溶剤の少ない組成物から種々の形状の成形物を得ることができる。グリーンシートやこの成形物は、バインダーとともにバインダーを溶解した高沸点溶剤（以下、可塑剤という）を含んでいることが好ましい。

[0063] 本発明のガラスセラミックス組成物がグリーンシートなどの焼成前の成形物である場合、そのガラスセラミックス組成物中に含まれる有機成分の割合は、その組成物に対して3～35質量%であることが好ましく、5～30質

量％であることがより好ましい。そのうち、バインダーである樹脂の割合は、その組成物に対して3～30質量％であることが好ましく、5～25質量％であることがより好ましい。

さらに、低沸点溶剤を含む本発明のガラスセラミックス組成物（スラリーなど）における有機成分の割合は、その組成物に対して7～50質量％であることが好ましく、10～40質量％であることがより好ましい。そのうち、低沸点溶剤の割合は、その組成物に対して5～30質量％であることが好ましく、10～25質量％であることがより好ましい。

[0064] 上記有機成分を含むガラスセラミックス組成物は、ガラス粉末、アルミナ粉末、およびジルコニア粉末、必要に応じて選択された種類の有機成分を所定の割合で配合し、混合することによって調製することができる。このようなガラスセラミックス組成物は、通常、それがスラリーである場合はグリーンシート等の成形物の製造に使用され、それがグリーンシート等の成形物である場合は焼成して基板の製造に使用される。

[0065] 具体的には、たとえば、前記無機粉末にポリビニルブチラールやアクリル樹脂等の熱分解性樹脂、必要に応じてフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル等の可塑剤（高沸点溶剤）等を配合、混合する。次に、この混合物にトルエン、キシレン、ブタノール等の低沸点溶剤を添加してスラリーとし、このスラリーをドクターブレード法等によってポリエチレンテレフタレート等のフィルム上にシート状に成形する。さらに、シート状に成形されたものを乾燥させて溶剤を除去することによりグリーンシートとする。

[0066] なお、特に、ガラス粉末、セラミックス粉末の凝集が著しい場合には、凝集を抑制するために以下の手順でグリーンシートを作製することが好ましい。すなわち、まず無機粉末をトルエン、キシレン、ブタノール等の低沸点溶剤に添加し、さらに、必要に応じてフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル等の可塑剤を添加する。得られたスラリーを直径2mm程度のジルコニアボールとともにボールミルに入れて速さ90rpm

程度で2時間以上回転させ、十分に粉末の凝集をほぐす。その後、このスラリーにポリビニルブチラールやアクリル樹脂等の熱分解性樹脂を配合、混合し、成形することで、凝集の影響の少ないグリーンシートを作製することができる。

[0067] グリーンシート等の成形物には必要に応じて、A g ペースト等を用いたスクリーン印刷等によって配線パターンや貫通導体であるビア等が形成される。また、配線パターンの焼成により形成される配線導体等を保護するためのオーバーコートガラスをスクリーン印刷等によって形成してもよい。

[0068] グリーンシート等の成形物は、焼成後、所望の形状に加工することによって基板とすることができる。ここで、基板は、1枚のグリーンシートを焼成したものとしてもよいし、複数枚のグリーンシートを重ねて焼成したものとしてもよい。焼成は、ガラス粉末のガラスのガラス軟化点 (T_s) 以上の温度に加熱してガラス粉末を軟化することによって行う。焼成は、通常、850～900℃で20～60分間保持して行われる。より好ましい焼成温度は860～880℃である。グリーンシートにA g ペースト等で配線パターンを形成した場合、A g の融点が960℃程度であることから、900℃以下で焼成することで、焼成時のA g の軟化を十分に抑制し、配線パターンやビア等の形状を維持することができる。

[0069] このような基板中に分散されているアルミナ粉末（粒子）の平均粒径は0.3～5 μm が好ましく、0.6～4 μm がより好ましく、1.5～4 μm がさらに好ましい。また、ジルコニア粉末（粒子）の平均粒径はアルミナ粉末（粒子）の平均粒径の1/4以下が好ましく、1/6以下がより好ましく、1/8以下がさらに好ましい。通常、ジルコニア粉末（粒子）の平均粒径はアルミナ粉末（粒子）の平均粒径の1/50以上が好ましく、1/30以上がより好ましい。

[0070] なお、基板中に分散されているアルミナ粉末（粒子）、ジルコニア粉末（粒子）の粒径、平均粒径は、該基板を切断し、この断面をSEM等で観察し、評価することによって得ることができる。また、このような平均粒径のA

ルミナ粉末（粒子）、ジルコニア粉末（粒子）は、上記したガラスセラミックス組成物を用いることで容易に得ることができる。

[0071] また、基板の反射率は、90%以上が好ましく、91%以上がより好ましく、92%以上がさらに好ましい。また、熱伝導率は、 $2.5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上が好ましく、 $3.0\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上がより好ましく、 $3.5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上がさらに好ましい。さらに、表面粗さは、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.34\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.32\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0072] また、基板は、焼成時（製造時）の反りを抑制する観点から、ガラス相の結晶化率が体積比で60%以下であることが好ましく、35%以下であることがより好ましく、15%以下であることがさらに好ましい。ここで、結晶化率とは、ガラス相における結晶質領域の存在割合（体積割合）を指す。

[0073] 結晶化率は、例えば、作製した基板のX線回折を測定し、アルミナ粒子（あるいはジルコニア粒子）による回折ピーク強度と、ガラス相から析出した結晶による回折ピーク強度の比率を評価することによって求めることができる。あるいは、作製したLED素子基板の断面を、電子顕微鏡で観察し、析出した結晶と、非晶質領域の面積比を評価することによっても結晶化度を求めることが可能である。

[0074] このような結晶化率は、例えばガラス粉末として上記したホウケイ酸系ガラスの粉末を用いることで達成することができる。なお、ガラス相中に結晶が析出している場合についても、EDX（エネルギー分散X線分光法）により結晶質領域と非晶質領域とを区別することができるため、アルミナ粉末（粒子）やジルコニア粉末（粒子）の粒径測定には特に影響はない。

[0075] このような基板は、発光装置の製造に好適に用いることができる。発光装置は、少なくとも上記した基板と、この基板に搭載されたLED素子等の発光素子とを具備するものである。このような発光装置は、例えば携帯電話や大型液晶TV等のバックライトに好適に用いることができる。

[0076] 図1は、上記した基板を有する発光装置の一例を示す断面図である。発光装置1は、例えば略平板状の基板2を有しており、その略中央部に設けられ

る搭載部 2 1 に接着剤 3 を介して L E D 素子等の発光素子 4 が搭載されている。基板 2 は、搭載部 2 1 の周辺に一对の接続端子 2 2 を有しており、この接続端子 2 2 に発光素子 4 の図示しない一对の電極がボンディングワイヤ 5 を介して電氣的に接続されている。

[0077] 基板 2 の内部には、一对の接続端子 2 2 と電氣的に接続するように通電用ビア 2 3 が厚さ方向に貫通して設けられており、この通電用ビア 2 3 と電氣的に接続するように一对の外部接続端子 2 4 が設けられている。また、搭載部 2 1 の直下には、サーマルビア 2 5 が貫通して設けられている。さらに、発光素子 4 や接続端子 2 2 を覆うようにしてモールド材 6 が設けられることによって、発光装置 1 が構成されている。

[0078] このような発光装置 1 によれば、基板 2 が高反射率なものであるために、発光素子 4 の光が裏面側に漏れることを抑制でき、表面側の光度を高くすることができる。また、基板 2 が高熱伝導率なものであるために、発光素子 4 の温度上昇による輝度低下を抑制することができる。さらに、基板 2 の表面粗さが小さいために、熱抵抗も小さくなり、より発光素子 4 の温度上昇による輝度低下を抑制することができる。

実施例

[0079] (実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 3)

まず、 SiO_2 60.4 モル%、 B_2O_3 15.6 モル%、 Al_2O_3 6.0 モル%、 CaO 15.0 モル%、 Na_2O 2.0 モル%、 K_2O 1.0 モル%となるように原料を配合、混合し、この混合物を白金ルツボに入れて 1500 ～ 1600℃ で 60 分間溶融後、溶融ガラスを冷却してガラスブロックを得た。得られたガラスのガラス軟化点 (T_s) は 830℃ であった。このガラス軟化点 (T_s) は、株式会社リガク製の示差熱分析装置 (商品名: Thermo Plus TG8110) で測定した値である。

上記ガラスブロックをアルミナ製ボールミルにより水を溶媒として 20 ～ 60 時間粉碎し、ホウケイ酸系ガラス粉末を得た。ガラス粉末の平均粒径は、いずれも 2.0 μm であった。なお、ガラス粉末の平均粒径は、上記した

ように、樹脂包埋したガラス粉末をSEMで観察することによって評価した値である。

[0080] 次に、表1のガラスセラミックス組成物の欄に示す割合〔質量%〕となるようにホウケイ酸系ガラス粉末、アルミナ粉末、およびジルコニア粉末を配合、混合して混合物を得た。なお、実施例1～3のアルミナ粉末は、昭和電工社製のAL47-H（平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ ）を用いた。実施例4のアルミナ粉末は、住友化学製のAA1.5（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）を用い、実施例5のアルミナ粉末は、住友化学製のAA3.0（平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ ）を用いた。また、ジルコニア粉末は、部分安定化ジルコニア粉末である東レ株式会社製の3YS-007（平均粒径 250nm ）を用いた。各セラミックス粉末の平均粒径は、上記したとおり、樹脂包埋したセラミックス粉末をSEMで観察することによって評価した値である。

[0081] この混合物50gに、有機溶剤（トルエン、キシレン、2-プロパノール、2-ブタノールを質量比4:2:2:1で混合したもの）15g、可塑剤（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）2.5g、樹脂（デンカ社製ポリビニルブチラルPVK#3000K）5g、および分散剤（ビッケミー社製DISPERBYK180）0.5gを混合してスラリーとした。このスラリーをPETフィルム上にドクターブレード法により塗布し、乾燥して厚さが0.2mmのグリーンシートを得た。

[0082] 一方、導電金属粉末（銀粉末、大研化学工業社製、商品名：S550）を固形分が85質量%となるように混合した。なお、ビヒクルは、エチルセルロースと溶剤としての α -テルピネオールを質量比15:85の割合で混合したものである。上記導電金属粉末とビヒクルの混合物を、磁器乳鉢中で1時間混練を行い、さらに三本ロールにて3回分散を行って導電金属ペーストを製造した。

[0083] 次に、実施例1～5および比較例1～3のグリーンシート、導電金属ペーストを用いて以下の評価を行った。

[0084] （光束量、熱抵抗値）

グリーンシート、導電金属ペーストを用いて、光束量評価用基板を作製した。まず、一辺が40mm程度の正方形のグリーンシートを6枚積層したものについて、サーマルビアとなる部分に孔空け機を用いて直径0.3mmの貫通孔を形成し、スクリーン印刷法により金属ペーストを充填して未焼成サーマルビアを形成すると共に、未焼成接続端子、未焼成外部接続端子を形成して未焼成基板を得た。この未焼成基板について、550℃で5時間保持する脱脂を行い、さらに870℃で30分間保持する焼成を行って評価用基板を製造した。

[0085] この評価用基板に、LED素子を搭載して発光装置を作製した。まず、評価用基板上にLED素子（昭和電工社製、商品名：GQ2CR460Z）を1つダイボンド材（信越化学工業社製、商品名：KER-3000-M2）により固定し、その電極をボンディングワイヤによって接続端子に電氣的に接続した。さらに封止剤（信越化学工業社製、商品名：CSR-1016A）を用いて封止した。封止剤には蛍光体（化学オプトニクス社製、商品名P46-Y3）を封止剤に対して20質量%含有したものを用了。

[0086] 次に、電圧／電流発生器（アドバンテスト社製、商品名：R6243）を用いてLED素子に35mAを印加し、発光装置から得られる光の全光束量および熱抵抗値を測定した。全光束量の測定は、積分球（直径6インチ）内に発光装置を設置し、全光束測定装置（スペクトラコープ社製、商品名：SOLIDLAMBDA・CCD・LED・MONITOR・PLUS）を用いて行った。また、熱抵抗の測定は、熱抵抗測定器（嶺光音電機社製、商品名：TH-2167）を用いて測定した。印加電流は35mAとし、電圧降下が飽和する時間まで通電し、降下した電圧とLED素子の温度－電圧降下特性から導かれる温度係数によって飽和温度を算出し、熱抵抗を求めた。全光束量、熱抵抗値の結果を表1に示す。なお、全光束量については、比較例1における全光束量を基準である100とし、熱抵抗値については、比較例3の熱抵抗値を基準である100としたときの百分率で示した。

[0087] （反射率）

反射率は以下の方法で測定した。すなわち、一辺が30 mm程度の正方形のグリーンシートを1枚としたもの、2枚積層したもの、3枚積層したものについてそれぞれ550℃で5時間保持して樹脂成分を分解除去した後、870℃で30分間保持して焼成行い、厚みが、140 μm、280 μm、420 μm程度の3種類の評価用基板を得た。これらの評価用基板の反射率を、オーシャン옵ティクス社の分光器USB2000と小型積分球ISPRFを用いて測定し、厚みに関して線形補完することで、厚み300 μmの評価用基板の反射率（単位：%）を算出した。反射率は波長460 nmにおけるものとし、リファレンスとしては硫酸バリウムを使用した。

[0088] （熱伝導率）

一辺が40 mm程度の正方形のグリーンシートを6枚積層したものについて、550℃で5時間保持して樹脂成分を分解除去した後、870℃で30分間保持して焼成行い、厚みが0.85 mm程度の評価用基板を得た。この評価用基板について、レーザーフラッシュ法により常温での熱伝導率を測定した。測定装置には、アルバック理工社のTC-7000を用いた。

[0089] （表面粗さ）

一辺が40 mm程度の正方形のグリーンシートを6枚積層したものについて、550℃で5時間保持して樹脂成分を分解除去した後、870℃で30分間保持して焼成行い、厚みが0.85 mm程度の評価用基板を得た。この評価用基板について、JIS-B0601（1994年）に記載された方法に準じて、接触式表面粗さ計（株式会社東京精密、商品名：サーフコム1400D）を用いて表面粗さRaを測定した。

[0090] （ブレイク性）

一辺が40 mm程度の正方形のグリーンシートを6枚積層したものについて、UHT社のG-Cut 6を用いて、縦、横方向にそれぞれ8等分（計64等分）できるように、5 mm間隔の切り込みを入れた。切り込みの深さは0.25 mmとした。なお、グリーンシート全体の厚みは1.0 mm程度であった。得られたグリーンシートを550℃で5時間保持して樹脂成分を分

解除去した後、870℃で30分間保持して評価用集合基板を得た。この評価用集合基板を、深さ5mmの溝の入ったポリカーカーボネートを用いて、上述のG-Cut 6による切り込みに沿って分割し、割れやチッピング等の発生割合を評価した。割れやチッピングの発生割合が小さいほど、ブレーク性がよく、量産性に優れている。割れやチッピングの発生割合は5%以下であることが好ましい。

[0091] 表1から明らかなように、ガラス粉末、アルミナ粉末、およびジルコニア粉末を所定の範囲内で含有する実施例1～3のガラスセラミックス組成物については、いずれも反射率が90%以上、熱伝導率が2.5W/m・K以上、表面粗さが0.35μm以下であり、熱抵抗値が小さく、光束量の大きい基板が得られることが分かる。また、実施例1～5のガラスセラミックス組成物については、ブレーク性が良好であり、分割する際の割れやチッピングも抑制できることがわかる。一方、ジルコニア粉末の含有量が過度に少ない、あるいは過度に多い比較例1～3のガラスセラミックス組成物については、反射率および熱伝導率のうち一方は高くできるが、両者を同時に高くすることはできないことがわかる。なお、表1のガラスセラミックス組成物の特性で、未測定の場合は空欄としている。

[0092] [表1]

			実施例					比較例		
			1	2	3	4	5	1	2	3
ガラス セラミックス 組成物 [質量%]	ガラス粉末		36	35	35	35	35	40	38	35
	アル ミナ 粉末	1.5 μm				40				
		2.1 μm	47	40	37			60	54	33
		3.0 μm					40			
	ジルコニア粉末		17	25	28	25	25	0	9	32
反射率[%]			90	91	92	92	92	81	85	94
熱伝導率[W/m・K]			3.7	3.0	2.8			4.2	4.0	2.1
表面粗さ[μm]			0.3	0.33	0.35	0.33	0.33	0.26	0.28	0.38
熱抵抗値[%]			85	85	90			82	83	100
光束量[%]			116	116	117			100	105	122
ブレイク性			2/400	3/400	3/400	3/400	3/400	82/400	20/400	2/400

[0093] なお、2010年7月29日に出願された日本特許出願2010-170

1 2 5 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

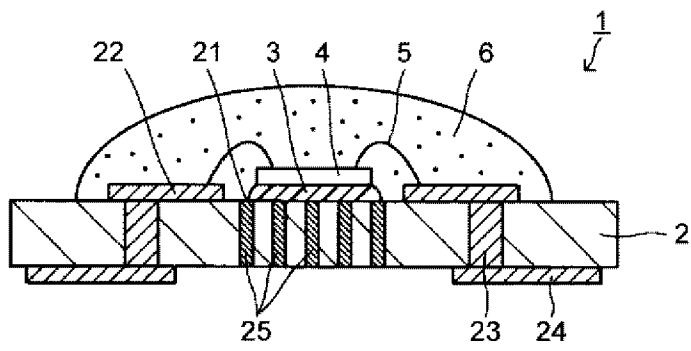
- [0094] 1 …発光装置
 2 …発光素子用基板
 4 …発光素子

請求の範囲

- [請求項1] ガラス粉末、アルミナ粉末および前記アルミナ粉末の平均粒径の1／4以下の平均粒径のジルコニア粉末を含み、前記ガラス粉末、前記アルミナ粉末および前記ジルコニア粉末の合計量に対する前記ガラス粉末の割合が30～45質量%、前記アルミナ粉末の割合が35～50質量%、前記ジルコニア粉末の割合が10～30質量%であることを特徴とするガラスセラミックス組成物。
- [請求項2] 前記アルミナ粉末の平均粒径が1.0～4.0 μm であり、前記ジルコニア粉末の平均粒径が0.03～0.5 μm である、請求項1に記載のガラスセラミックス組成物。
- [請求項3] 前記ガラス粉末、前記アルミナ粉末および前記ジルコニア粉末の合計量に対する前記ジルコニア粉末の量が15～30質量%である、請求項1または2に記載のガラスセラミックス組成物。
- [請求項4] 前記ジルコニア粉末が、安定化ジルコニアまたは部分安定化ジルコニアからなる、請求項1～3のいずれか一項に記載のガラスセラミックス組成物。
- [請求項5] 前記ガラス粉末のガラスのガラス軟化点（ T_s ）が650～950℃である、請求項1～4のいずれか一項に記載のガラスセラミックス組成物。
- [請求項6] さらに、焼成により消失しうる有機成分を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のガラスセラミックス組成物。
- [請求項7] 前記有機成分の含有量が、ガラスセラミックス組成物に対して3～35質量%である、請求項6に記載のガラスセラミックス組成物。
- [請求項8] 発光素子を搭載するための基板の製造に用いられる、請求項1～7のいずれか一項に記載のガラスセラミックス組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のガラスセラミックス組成物の成形物を前記ガラス粉末のガラスが軟化する温度で焼成することを特徴とする発光素子用基板の製造方法。

- [請求項10] 焼成温度が850～900℃である、請求項9に記載の発光素子用基板の製造方法。
- [請求項11] 発光素子を搭載するための基板であって、
請求項1～8のいずれか一項に記載のガラスセラミックス組成物の成形物を焼成してなることを特徴とする発光素子用基板。
- [請求項12] 発光素子用基板と、前記発光素子用基板に搭載された発光素子とを具備する発光装置であって、
前記発光素子用基板が請求項11に記載の発光素子用基板であることを特徴とする発光装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/111(2006.01)i, H01L23/15(2006.01)i, H01L33/60(2010.01)i, H01L33/64(2010.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/111, H01L23/15, H01L33/60, H01L33/64, H05K1/03, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/128354 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims 1, 6; paragraphs [0060] to [0062] & US 2011/0001162 A1 & EP 2267799 A1 & CN 102007609 A & KR 10-2010-0135223 A	1-12
A	JP 2007-129191 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 24 May 2007 (24.05.2007), claims 10 to 12 & US 2007/0057364 A1 & US 2009/0278162 A1 & EP 1760784 A2 & KR 10-2007-0026240 A & CN 1925182 A & KR 10-2008-0005904 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 October, 2011 (25.10.11)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2011 (01.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067370

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-121613 A (Kyocera Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2009-046326 A (Sumitomo Metal (SMI) Electronics Devices Inc.), 05 March 2009 (05.03.2009), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-270563 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), entire text & US 2008/0284310 A1 & CN 101290964 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/111(2006.01)i, H01L23/15(2006.01)i, H01L33/60(2010.01)i, H01L33/64(2010.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/46(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/111, H01L23/15, H01L33/60, H01L33/64, H05K1/03, H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/128354 A1 (旭硝子株式会社) 2009.10.22, 請求項 1、請求項 6、【0060】～【0062】 & US 2011/0001162 A1 & EP 2267799 A1 & CN 102007609 A & KR 10-2010-0135223 A	1-12
A	JP 2007-129191 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2007.05.24, 請求項 10～12 & US 2007/0057364 A1 & US 2009/0278162 A1 & EP 1760784 A2 & KR 10-2007-0026240 A & CN 1925182 A & KR 10-2008-0005904 A	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武石 卓

4 T

3 7 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-121613 A (京セラ株式会社) 2007.05.17, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2009-046326 A (株式会社住友金属エレクトロデバイス) 2009.03.05, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-270563 A (豊田合成株式会社) 2008.11.06, 全文 & US 2008/0284310 A1 & CN 101290964 A	1-12