

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6132770号
(P6132770)

(45) 発行日 平成29年5月24日(2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日(2017.4.28)

(51) Int.Cl.

H01L 33/50 (2010.01)
H01L 33/02 (2010.01)

F 1

H01L 33/50
H01L 33/02

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2013-539854 (P2013-539854)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月25日 (2011.10.25)
 (65) 公表番号 特表2013-543280 (P2013-543280A)
 (43) 公表日 平成25年11月28日 (2013.11.28)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/057635
 (87) 國際公開番号 WO2012/067766
 (87) 國際公開日 平成24年5月24日 (2012.5.24)
 審査請求日 平成26年10月27日 (2014.10.27)
 (31) 優先権主張番号 61/415,115
 (32) 優先日 平成22年11月18日 (2010.11.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリシラザン接合層を含む発光ダイオードコンポーネント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリシラザンポリマーを含む硬化した接合層により、隣接した無機コンポーネントに接合した波長コンバータを含み、

前記接合層が、エチレン性不飽和基を含む前記ポリシラザンポリマー及び10重量%までの(メタ)アクリレートモノマーを含む組成物を硬化したものである、半導体コンポーネント。

【請求項 2】

前記波長コンバータが、多層半導体波長コンバータ、又は埋め込まれた螢りん光体粒子を含む無機マトリックスである、請求項1に記載の半導体コンポーネント。 10

【請求項 3】

前記波長コンバータが、II-VI族の半導体材料を含む多層半導体波長コンバータである、請求項1又は2に記載の半導体コンポーネント。

【請求項 4】

前記多層半導体波長コンバータが、青い光の一部を吸収し、より長い波長を生成する、請求項1に記載の半導体コンポーネント。

【請求項 5】

ポリシラザンポリマーを含む硬化した接合層により隣接したコンポーネントに接合したポンプLEDコンポーネントを含み、

前記接合層が、エチレン性不飽和基を含む前記ポリシラザンポリマー及び10重量%ま

10

20

での(メタ)アクリレートモノマーを含む組成物を硬化したものである、発光ダイオード(LED)。

【請求項6】

半導体コンポーネントを製造する方法であって、

波長コンバータウェハ、ポンプLEDコンポーネント、又はこれらの組み合わせを、ポリシラザンポリマーを含む接合層により、隣接したコンポーネントに接合することを含み、

前記接合層が、エチレン性不飽和基を含む前記ポリシラザンポリマー及び10重量%までの(メタ)アクリレートモノマーを含む組成物を硬化したものである、方法。

【発明の詳細な説明】

10

【背景技術】

【0001】

LEDでは通常発生しない色の光を必要とする場合や、通常は複数のさまざまなLEDを合わせて作られるスペクトルを有する光の発生に1つのLEDが使用されることのある場合の照明への利用では、波長変換された発光ダイオード(LED)が益々重要となっている。このような利用の1つの例は、液晶ディスプレー(LCD)のコンピューターのモニターやテレビなどの、ディスプレーのバックライトである。このような利用では、LCDパネルの照明用に実質的に白色の光が必要である。白色を発生する1つの方法としては、まずLEDで青色を生成させて、次にその光の一部又は全部を異なる色に変換するものがある。一例として、青色発光LEDが白色光源として用いられる場合には、青色光の一部は波長コンバータを用いて黄色光に変換されうる。結果として生ずる黄色と青色の組み合わせの光は、観察者には白く見える。

20

【0002】

幾つかの方法では、波長コンバータはLEDにごく接近して配置される半導体材料の1つの層であり、LED内で発生する光の大部分がコンバータの中に入るようになっている。国際公開第第2009/048704号には、LEDが放射した光の波長を変換する波長コンバータを含む、発光ダイオード(LED)が記述されている。接合層がLEDウェハを波長コンバータに付着させている。一つの他の方法では、半導体波長コンバータをLEDダイの半導体材料に直接ウェハ接合する。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

波長変換されたLEDを製造する1つの方法では、共通の基材上にマルチブルデバイス用の複数のLED半導体層を製造し、続いてこれを、例えば、ウェハソーを使用して個々のデバイスに分離する。波長コンバータは、波長コンバータをLED半導体層に接合する前に、カバーガラスに接合されてもよい。光学的な透明性と優れた熱安定性のために、典型的にシリコン接着剤がこのために使用されてきた。しかし、ウェハソーによる切断中、このようなシリコン接着剤は滑らかに切断できないことが見いだされた。それ故、望ましい光学特性を低下させることなくこのような問題に対処する代わりの接着剤に、産業界は有利な点を見いだすであろう。

40

【0004】

1つの実施形態においては、波長コンバータがポリシラザンポリマーを含む硬化した接合層により、隣接した無機成分に接合した、波長コンバタウェハなどの、半導体コンポーネントが記載される。波長コンバータは、多層半導体波長コンバータであっても、又は埋め込まれた蛍りん光体粒子を含む無機マトリックスであってもよい。

【0005】

他の実施形態においては、半導体コンポーネントは、ポリシラザンポリマーを含む硬化した接合層により、隣接したコンポーネントに接合したポンプLEDコンポーネントである。隣接したコンポーネントは、既述の波長コンバータ、又はレンズ若しくはプリズムなどの無機材料からなる別のコンポーネントであってもよい。

50

【0006】

波長コンバータ及びLEDなどの半導体コンポーネントの製造方法もまた記述される。

【0007】

これらのそれぞれの実施形態においては、接合層はポリシラザンポリマーを単独で、又は(メタ)アクリレートモノマーなどのフリーラジカル重合可能なモノマーを更に含む混合物を含んでいてもよい。(メタ)アクリレートモノマーを含む組成物は、アセンブルしたコンポーネントの位置確保ため、熱硬化による硬化を完了する前に放射線硬化を有利に行うことができる。接合層が比較的低濃度のフリーラジカル重合可能な(例えば、(メタ)アクリレート)モノマーを含む限り、ポリシラザン材料の光学的透明及び熱安定特性が実質的に低下することはない。

10

【0008】

このような好ましい特性を考慮すると、ポリシラザンポリマーを含む接合層は、電子照明ディスプレーデバイスの他の光透過性無機コンポーネントの光学接着剤としての使用に好適であると推量される。

【図面の簡単な説明】**【0009】**

以下の本発明のさまざまな実施形態の詳細な説明を、添付の図面と併せて考慮することで、本発明のより完全な理解が可能である。

【0010】

【図1】カバーガラスに接合した多層半導体波長コンバタウェハの実施形態を、図式的に説明する。

20

【図2】波長変換された発光ダイオード(LED)の実施形態を、概略的に説明する。

【図3A】本発明の波長変換されたLEDの製造工程の実施形態におけるプロセスの工程を、概略的に説明する。

【図3B】本発明の波長変換されたLEDの製造工程の実施形態におけるプロセスの工程を、概略的に説明する。

【図3C】本発明の波長変換されたLEDの製造工程の実施形態におけるプロセスの工程を、概略的に説明する。

【図3D】本発明の波長変換されたLEDの製造工程の実施形態におけるプロセスの工程を、概略的に説明する。

30

【図3E】本発明の波長変換されたLEDの製造工程の実施形態におけるプロセスの工程を、概略的に説明する。

【0011】

本発明は種々の修正及び代替の形態に容易に応じるが、その細部を例として図面に示しており、また詳しく説明することにする。しかしながらその目的とするところは、本発明を記載された特定の実施形態に限定することにはない点は理解されるべきである。反対に添付の特許請求の範囲により規定される本発明の趣旨及び範囲内にあるすべて変更、等価物、及び代替物を網羅しようとするものである。

【発明を実施するための形態】**【0012】**

40

本発明は、波長コンバータ、発光ダイオード(LED)、及び他の光透過性無機コンポーネントなどの半導体層の接合に適用できる。

【0013】

本明細書において使用するとき、「波長コンバータ」は、LEDが放射した光の少なくとも一部の波長を異なる、典型的にはより長い、波長に変換するコンポーネントを指す。波長コンバータは、多層半導体波長コンバータであっても、又は埋め込まれた蛍りん光体粒子を含む無機マトリックスであってもよい。両方が本明細書に援用される国際公開第2006/097876号及び同第2010/024981号には、埋め込まれた蛍りん光体粒子を含むセラミックマトリックスを含む波長コンバータが、説明的に記述されている。このような波長コンバータは、ルミネッセンスセラミックマトリックス組成物とも称さ

50

されることもある。

【0014】

好ましい実施形態においては、波長コンバータはスペクトルの青色又はUV部分の光を、可視又は赤外スペクトルのより長い波長に変換するので、放射される光は、例えば、緑、黄、アンバー、オレンジ、若しくは赤色に見えることがあり、又は複数の波長を組み合わせることにより、光はシアン、マゼンタ、若しくは白色などの混合色に見えることがある。一例としては、青色を作るAlGaNのLEDは、青色の光の一部分を吸収して黄色の光などのより長い波長を作る波長コンバータと共に使用でき、その結果として青色と黄色の光の組み合わせが白色に見える。

【0015】

幾つかの実施形態においては、ポリシラザン接合層を使用する多層半導体波長コンバータの接合が、より詳細に記載されている。1つの好適な種類の半導体波長コンバータ108(図1を参照)は、本明細書に援用される米国特許出願第11/009,217号に記載されている。多層波長コンバータは、典型的には、II-VI族半導体材料、例えば、CdMgZnSeなどのさまざまな金属合金セレナイトを含む多層半導体構造(例えば、量子井戸構造)を使用する。このような多層波長コンバータにおいては、量子井戸構造114は、LED(図2の102)が放射したポンプ光の少なくとも一部が吸収されるよう構造の一部のバンドギャップが選択されるように、工学的に設計されている。ポンプ光の吸収によって発生した電荷担体は、より小さなバンドギャップを有する構造の一部である量子井戸層に移動し、そこで担体は再結合してより長い波長の光を発生する。この記述は、半導体材料の種類や波長コンバータの多層構造を限定するものではない。

10

【0016】

硬化したポリシラザン接合層によりガラスカバーシートに接合した(例えば、多層半導体)波長コンバタウェハの例を、図1に描く。コンポーネント10は、硬化したポリシラザン接合層140により、無機光透過性(例えば、ガラス)カバーシート145に付着した半導体波長コンバータ108を含む。

20

【0017】

本発明の第一の実施形態による波長変換されたLEDデバイス100の例を、図2に概略的に示す。デバイス200は、LED基材106上にLED半導体層104の積層物を有するLED 102を含む。LED半導体層104は、p-及びn-型の接合層、発光層(典型的には、量子井戸を含む)、バッファー層、並びにスーパーストレート層を含むが、これらに限定されない複数の異なる種類の層を含むことができる。LED半導体層104は、通常II-V族の半導体材料を含む。

30

【0018】

LED半導体層104は、通常エピタキシープロセスにより成長させられることから、エピレーヤーと称されることがある。LED基材106は一般的にはLED半導体層より厚みがあり、下記に説明するようにLED半導体層104を成長させる基材、あるいは成長後に半導体層104を付着させる基材になりうる。

【0019】

半導体波長コンバータ108の上側表面122及び下側表面124は、米国特許出願シリアル番号第11/009,217号に記述されているように、光フィルター層、反射体、あるいは鏡等の異なる種類のコーティングを含むことができる。表面122及び124のいずれかのコーティングは、反射防止コーティングを含むことができる。

40

【0020】

幾つかの実施形態においては、半導体波長コンバータ108は、接合層110を介してLED 102の上側表面112に付着する。このように、接合層110は波長コンバータ108をLED 102に接合する。LED 102がポリシラザン接着剤の熱硬化に必要な温度における熱硬化にもし耐えうるとすれば、接合層110は、あるいは接合層140とともに、硬化ポリシラザン接合層を含んでもよい。

【0021】

50

接合層、特に波長コンバータと無機光透過性カバーシートとの間の接合層140は、硬化性ポリシラザン組成物を含む。硬化性ポリシラザン組成物は、光学的接着剤として機能する。

【 0 0 2 2 】

本明細書において使用するとき、「ポリシラザン」は、少なくとも1つのSi—N連結を含む線状、分枝状、又は環状主鎖を少なくとも1つ有する化合物を指し、これらの化合物は少なくとも1つのエチレン性不飽和基又はSi—H基を含む。簡単にするため、この出願においては、「ポリシラザン」は「ポリシロキサザン」及び「ポリウレアシラザン」をもまた含む。「ポリシロキサザン」は、Si—N及びSi—Oの両方の連結を含む、線状、分枝状、又は環状主鎖を少なくとも1つ有する化合物を指す。「ポリウレアシラザン」は、少なくとも1つのSi—N連結を含み、かつ2つの窒素原子のそれぞれに結合した少なくとも1つのカルボニル基を有する、線状、分枝状、又は環状主鎖を少なくとも1つ有する化合物を指す。ポリシロキサンの主鎖はSi—O連結を含むが、ポリシロキサンはSi—N連結を欠いているで、ポリシラザンポリマーはポリシロキサンポリマーから区別される。

10

【 0 0 2 3 】

ポリシラザンポリマーは、米国特許第7,297,374号に記載のように知られており、本明細書に援用する。

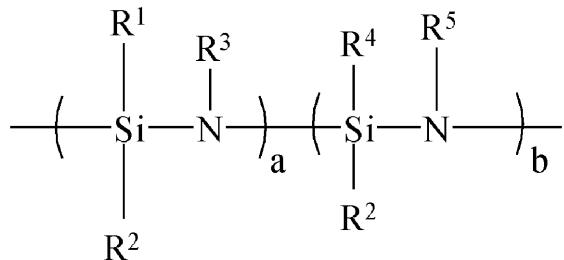
【 0 0 2 4 】

すべてがランダム、交互、又はブロックポリマーでありうる有用なポリシラザンは、一般的に式 I で表される線状ポリシラザンを含む。

20

【 0 0 2 5 】

【化 1】



30

式 I

式中、 R^1 及び R^2 は独立して、H、9個未満の炭素原子を有する線状、分枝状、又は環状脂肪族基、7個未満の炭素原子を有する線状、分枝状、又は環状ヘテロアルキル基、13個未満の炭素原子を有する置換又は非置換アリール基、エチレン性不飽和基、又は式中 R^1 及び R^2 は一緒に8個未満の炭素原子を有する環を形成してもよく、 R^3 及び R^5 は独立して、H、7個未満の炭素原子を有する線状又は分枝状アルキル基、又は7個未満の炭素原子を有する線状又は分枝状ヘテロアルキル基であり； R^4 はH、又はエチレン性不飽和基であり； a 及び b は a 及び b の合計が1であり、 b はゼロより大きく、好ましくは、 a は b より大きいような、モル分率を表す。式Iのポリシラザンの数平均分子量は、約160g/mol～約10,000g/mol、好ましくは約300g/mol～約7,000g/mol、より好ましくは約500g/mol～約3,000g/mol、そして最も好ましくは約700g/mol～約2,000g/molの範囲に及びうる。

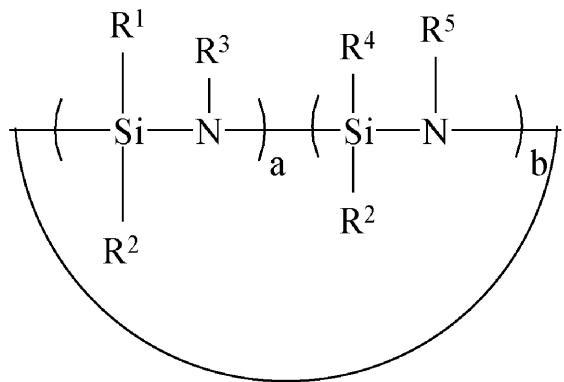
40

【 0 0 2 6 】

有用な環状ポリシラザンの例として、一般的に式 II で表されるものが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

【化2】



10

式 I I

式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、a、及びbは式Iのポリシラザンに関する記載のとおりである。式I Iの環状ポリシラザンの数平均分子量は、約160g/mol～約3,000g/mol、好ましくは約300g/mol～約2000g/mol、より好ましくは約350g/mol～約1500g/molの範囲に及びうる。他の有用な環状ポリシラザンとしては、線状及び環状ポリシラザン部分の両方を含むものが挙げられる。

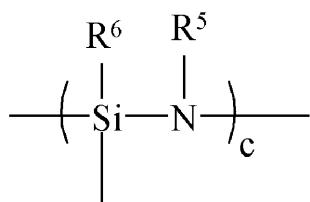
20

【0028】

有用な分枝状ポリシラザンの例としては、一般的に、式I（分枝状を有する線状ポリシラザン）又は式I I（分枝を有する環状ポリシラザン）によって表されるものもまた挙げられ、式中、ポリシラザンの繰り返しユニットの少なくとも1つ以上におけるR¹とR²のいずれか又は両方が、式I I Iによって表すことができる構造を有する。

【0029】

【化3】



30

式 I I I

式中、R⁵は式Iに関する記載のとおりであり、R⁶はH、9個未満の炭素原子を有する線状、分枝状、又は環状脂肪族基、7個未満の炭素原子を有する線状、分枝状、又は環状ヘテロアルキル基、13個未満の炭素原子を有する置換又は非置換アリール基、エチレン性不飽和基であり、a、b、及びcの合計が1であり、bはゼロより大きく、好ましくはbはcより大きく、cはゼロより大きく、好ましくはaはbより大きいようなモル分率をcは表す。分枝状ポリシラザンの数平均分子量は、約160g/mol～約3,000g/mol、好ましくは約300g/mol～約2000g/mol、より好ましくは約350g/mol～約1500g/molの範囲に及びうる。他の有用な分枝状ポリシラザンの例としては、複数の分枝を含むもの及び環状ポリシラザン部分を含むものが挙げられる。

40

【0030】

Si-Nユニットに加えてSi-Oユニットを含むポリシラザンはポリシロキサザンと呼ばれ、本発明に有用である。

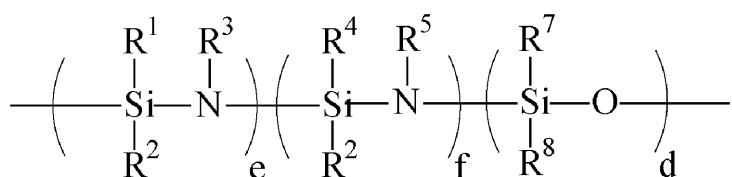
【0031】

50

有用な線状ポリシロキササンとしては式 I V により一般的に表されるものが挙げられる。

【0032】

【化4】



式 I V

10

式中、R¹、R²、R⁷、及びR⁸は独立して、H、9個未満の炭素原子を有する線状、分枝状、又は環状脂肪族基、7個未満の炭素原子を有する線状、分枝状、又は環状ヘテロアルキル基、13個未満の炭素原子を有する置換又は非置換アリール基、エチレン性不飽和基；又は式中R¹及びR²若しくはR⁷及びR⁸は、それぞれの対が独立して、一緒に8個未満の炭素原子を有する環を形成してもよく；R³及びR⁵は、独立して、H、7個未満の炭素原子を有する線状又は分枝状アルキル基、又は7個未満の炭素原子を有する線状又は分枝状ヘテロアルキル基であり、R⁴はH又はエチレン性不飽和基であり、e、f及びdの合計は1であり、fとdはそれぞれゼロより大きく、好ましくはeはf及びdの両方より大きいような、モル分率をe、f、及びdが表す。式 I V のポリシロキササンの数平均分子量は、約160 g/mol ~ 約10,000 g/mol、好ましくは約300 g/mol ~ 約7,000 g/mol、より好ましくは約500 g/mol ~ 約3,000 g/mol、そして最も好ましくは約700 g/mol ~ 約2,000 g/molの範囲に及びうる。

20

【0033】

有用なポリシロキササンは環状又は分枝状でありうる。有用な環状ポリシロキササンとしては、Si-O連結を含む環状部分を有するポリシロキササン、及びSi-O連結が環状部分に存在しないポリシロキササンが挙げられる。有用な分枝状ポリシロキササンとしては、Si-N及びSi-O連結のいずれか又は両方で分枝しているポリシロキササンが挙げられる。

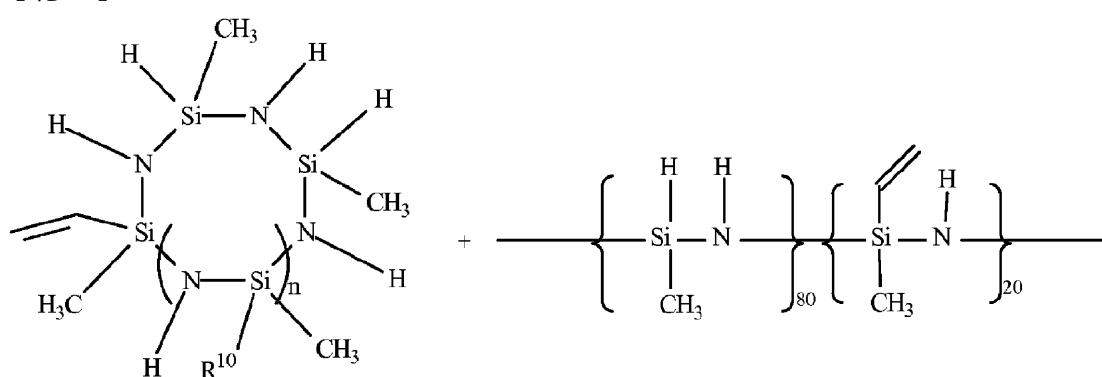
30

【0034】

特に有用な市販のポリシラザン、KION HTT1880 (Kion Corp (C1ariantの1部門), Huntington Valley, PAから入手可能) は、次の構造を有している。

【0035】

【化5】



式V

40

50

式中、nは1～20の整数であり、R^{1～0}はH又はビニル基であってもよい。

【0036】

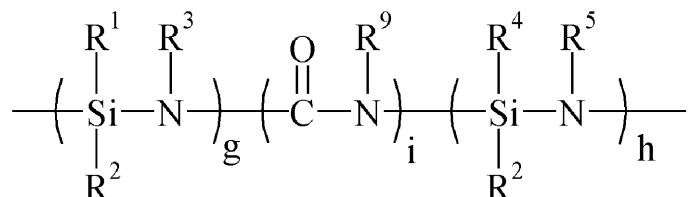
2つの窒素原子それぞれに結合しているカルボニル基を含むポリシラザンは、ポリウレアシラザンと呼ばれ、本発明において有用である。

【0037】

有用な線状ポリウレアシラザンとしては、V Iにより一般的に表されるものが挙げられる。

【0038】

【化6】



10

式V I

式中、R¹、R²、R³、R⁴、及びR⁵は、式Iのポリシラザンに関して記載されたとおりであり、R⁹はH、7個未満の炭素原子を有する線状、分枝状、又は環状脂肪族基であり、g、h、及びiの合計は1であり、h及びiの両方はゼロより大きく、好ましくはgはhより大きいような、モル分率をg、h、及びiが表す。式V Iのポリウレアシラザンの数平均分子量は、約160 g/mol～約10,000 g/mol、好ましくは約300 g/mol～約7,000 g/mol、より好ましくは約500 g/mol～約3,000 g/mol、そして最も好ましくは約700 g/mol～約2,000 g/molの範囲に及びうる。

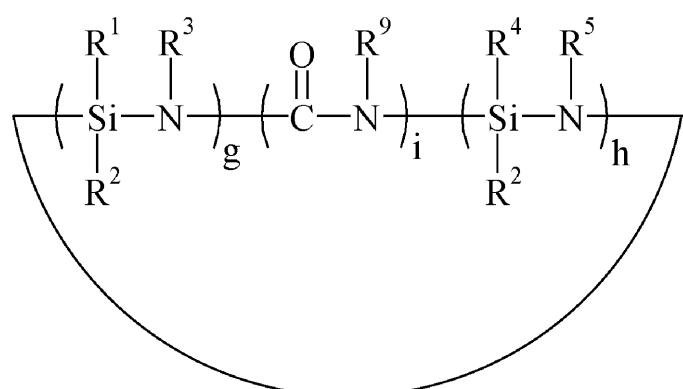
20

【0039】

有用な環状ポリウレアシラザンとしては、式V I Iにより一般的に表されるものが挙げられる。

【0040】

【化7】



30

式V I I

式中、R¹、R²、R³、R⁴、及びR⁵は、式Iのポリシラザンに関して記載されたとおりであり、R⁹及びg、h、及びiは式V Iのポリウレアシラザンに関して記載したとおりである。式V I Iの環状ポリウレアシラザンの数平均分子量は、約160 g/mol～約3,000 g/mol、好ましくは約300 g/mol～約2,000 g/mol、より好ましくは約350 g/mol～約1,500 g/molの範囲に及びうる。他の有用

40

50

な環状ポリウレアシラザンとしては、線状及び環状ポリウレアシラザン部分の両方を含むものが挙げられる。

【0041】

有用な分枝状ポリウレアシラザンの例としては、一般的に式V I (分枝を有する線状ポリウレアシラザン)又は式V I I (分枝を有する環状ポリウレアシラザン)によって表されるものが挙げられ、ここで、ポリウレアシラザンの繰り返し単位のうちの少なくとも1つにおけるR¹及びR²のいずれか又は両方が、上記式I I Iによって表される構造を有する。

【0042】

光学接着剤又は接合層は、任意に、(メタ)アクリレートモノマーなどのフリーラジカル重合可能なモノマー、オリゴマー、又はポリマーを、更に少なくとも1つ含む。十分な濃度のフリーラジカル重合可能なモノマーの含有は、二重硬化メカニズム、すなわちフリーラジカル重合可能な部分と熱硬化可能な部分の組み合わせを有する接着剤組成物の提供を可能にする。光学コンポーネントのアセンブリにおいては、熱硬化による硬化を完了するため、アセンブルした位置を保持する目的でフリーラジカル重合によりアセンブルしたコンポーネントを最初に部分的に硬化させることが好都合である。しかし他の実施形態に関しては、(メタ)アクリレートモノマーなどの他のフリーラジカル重合可能な成分が存在しない場合に、接合層はポリシラザンを含むことができる。したがって、硬化性ポリシラザン接合組成物は熱硬化性であり、かつ任意に、光を使用して硬化又は固められる。

【0043】

好適な(メタ)アクリレートは、例えば、その説明が本明細書に援用される、Palazzo等の米国特許第5,545,676号、第1欄、65行目～第2欄、26行目に記載されており、モノ-、ジ-、ポリ-アクリレート及びメタアクリレート(例えば、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタアクリレート、n-アクリル酸ヘキシル、ステアリルアクリレート、アリルアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス[1-(2-アクリロキシ)-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシ)-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、トリスヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリメタアクリレート、分子量約200～500のポリエチレングリコールのビス-アクリレート及びビス-メタアクリレート、米国特許第4,652,274号のようなアクリレート化モノマーの共重合性混合物、及び米国特許第4,642,126号のようなアクリレート化オリゴマー)を含む。好適な反応性ポリマーとしては、例えば、ポリマー鎖ごとに1～約50の(メタ)アクリレート基を有する、ペンダント(メタ)アクリレート基を有するポリマーが挙げられる。2つ以上のモノマー、オリゴマー、及び/又は反応性アクリレートポリマーの混合物を、所望に応じて使用することができる。

【0044】

好ましい実施形態においては、多(メタ)アクリレートモノマーは、2つ以上の(メタ)アクリレート基を有する多(メタ)アクリレートモノマーである。メタ(アクリレート)モノマーは、好ましくは3、4、5又はそれ以上のアクリレート基のような(メタ)アクリレート基を含む。

【0045】

三官能性アクリレートエステル(SR9012)、トリメチロールプロパントリアクリレート(SR351)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(SR444)、トリメ

10

20

30

40

50

チロールプロパントリアクリレート(S R 3 5 1 L V)、及びジペンタエリスリトルペンタアクリレート(S R 3 9 9 L V)などのさまざまな多官能(メタ)アクリレートモノマーが、Sartomer Company, Inc., Exton, PA から市販されている。改善された熱安定性のためには、ヒドロキシル基を欠く多(メタ)アクリレートモノマーを使用することが一般的に好ましい。

【 0 0 4 6 】

低濃度の(メタ)アクリレートモノマー又はオリゴマーの含有により、前述のとおり、接着剤組成物を(例えば、紫外線)放射線硬化による部分硬化性とすることができます。ポリシラザン光学接着剤又は接合層中の(メタ)アクリレートモノマーの濃度は、接着剤組成物又は硬化した接合層の全固体重量%基準で、典型的には、少なくとも 2 w t % 又は 3 w t % である。10 しかし、これらの含有は、ポリシラザンポリマー単独の場合と比較して、熱安定性を低下させることもある。したがって、(メタ)アクリレートモノマー又はオリゴマーの濃度は、典型的には、15 w t % 又は 10 w t % を超えない。

【 0 0 4 7 】

接着剤組成物は、典型的には、硬化速度を上げるため少なくとも 1 つのフリーラジカル反応開始剤を含む。有用なフリーラジカル熱反応開始剤としては、例えば、アゾ、ペルオキシド、ペルスルフェート、レドックス反応開始剤、及びこれらの混合物が挙げられる。商品名「Luperox P」(t - プチルペルオキシベンゾエート)、「Luperox 233M75」(エチル 3 , 3 - ジ - (t - プチルペルオキシ) ブチレート)、「Luperox 533M75」(エチル 3 , 3 - ジ - (t - アミルペルオキシ) ブチレート)、及び「Luperox TAP」(t - アミルペルオキシベンゾエート)として Arkema Inc, Philadelphia, PA から市販されているペルオキシド反応開始剤のような、さまざまな熱反応開始剤が市販されている。ポリシラザン接合層が、20 多官能性(メタ)アクリレートモノマーを接合層が光硬化により部分的に硬化できる(熱硬化に先立ち)十分な量を含む場合には、ポリシラザン接合層は、典型的、に更に Ciba Geigy から商品名「Darocur 1173」、「Darocur 4265」、「Irgacure 1800」、「Irgacure 369」、「Irgacure 1700」及び「Irgacure 907」として市販されている、並びに BASF, Charlotte, NC から商品名「Lucirin TPO」(2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド)及び「Lucirin TPO-L」(エチル - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィナート)として市販30 されている光開始剤を含む。反応開始剤は、単独で又はさまざまな組み合わせで、約 0 . 1 ~ 1 0 重量パーセントの濃度において使用できる。

【 0 0 4 8 】

ポリシラザン接着剤を半導体層又は他の無機光透過性コンポーネントの接合に使用するに先立ち、接着剤組成物に存在する NH₃ などのいかなる揮発性物質も、これらの存在が接合層にボイド又は疊りを与えることが見いだされているので、除去する。これらの揮発物は、接着剤組成物を窒素雰囲気の閉鎖したグローブボックスに一晩放置する、及び / 又は(例えば、室温)真空炉の中で脱気するなどの、当該技術分野において既知のさまざまな方法により除去できる。

【 0 0 4 9 】

ポリシラザン接合材料は、波長コンバータ 208 又は埋め込まれた蛍りん光体粒子を含む無機マトリックス波長コンバータ、LED(すなわちポンプ LED コンポーネント)の半導体層、などの光透過性無機コンポーネントの表面、(例えば、カバー)ガラス、又は両方に、任意の好適な方法により付与することができる。このような方法には、スピンドルティング、ナイフコートティング、気相コートティング、トランスファー コーティング及び他の当該技術分野において既知の方法が含まれるが、これに限定されるものではない。幾つかの方法では、接合材料は注射器アプリケータを用いて塗布しても良い。

【 0 0 5 0 】

ポリシラザン材料は水蒸気に非常に敏感であり、硬化は O₂ (ラジカル硬化) に非常に 50

敏感である。したがって、接着剤は好ましくはドライボックス中で保管し、接着剤は好ましくは窒素ブランケットにより達成できるような不活性雰囲気中において塗布する。

【0051】

ポリシラザン材料は熱硬化されるが、好ましくは熱硬化に先立ちフリーラジカル重合により部分的に硬化される。ポリシラザン光学接着剤の熱硬化はさまざまな温度で実施できる。200 を超えない、好ましくは175 又は150 未満の硬化温度は、通常波長コンバータ及びLEDのII - IV族半導体材料を劣化させない。

【0052】

硬化したポリシラザン接合層は、通常比較的長期間熱的に安定である（例えば、125 10
で20,000時間）。このような熱安定性は、強い青色光照明のもとで明白である。接合強度は良好な光学的透明性とともに十分保持され、すなわち、黄変などの光学接着剤の変色はほとんど起きない。好ましい実施形態においては、ポリシラザン光学接合層は、少なくとも160 、又は170 、又は180 、又は185 の高温における1、2 、3、4、又は5週間のエージング後において、適切な接合強度と良好な光学的透明性を示す。

【0053】

接合層110 及び140 は、波長コンバータ108 及びカバーシート145 を通過する、及び / 又はLED 102 を波長コンバータ108 へ通過するなど、ほとんどの光が接合した光透過性コンポーネントを通過するように、ほぼ透明である。例えば、90 %を超える光（例えば、LED 102 により放射された）が、接合層もこれにより接合された光透過性無機コンポーネントも通して、伝えられうる。接合層110 及び140 は完全に無色であり、接合層がエージングにより発色（例えば、黄色）しない、分な色安定性を有する。

【0054】

ウェハの切断を容易にするために、接合層110 及び140 は、好ましくは、高弾性材料から作製される。本明細書に記載のポリシラザンポリマーを含む光学接着剤は、有利なことに、ポリシロキサン接着剤組成物より相当高い弾性率を有する。ポリシロキサン接着剤は、典型的には、約2 ~ 3 MPa の貯蔵弾性率を有するのに対して、ポリシラザン接着剤組成物は少なくとも約1 ギガパスカル (GPa) 又はそれ以上の貯蔵弾性率を有する。理論に束縛されるものではないが、弾性率の増加は個々のコンポーネント（すなわち、ダイ）への機械的な分離中におけるクリーンな切断とソーニーなどの上の接着剤残留物の減少に関係すると、推量される。幾つかの実施形態においては、（例えば、多官能性）（メタ）アクリレートモノマーを更に含む硬化ポリシラザン接合層は、少なくとも1、2、3、又は4 ギガパスカル (GPa) の貯蔵弾性率を有する。他の実施形態においては、ポリシラザン接合層は、KION から「HTT1880」の商品名で入手できるようなポリシラザンポリマーのみを含み、少なくとも5 又は6 GPa の貯蔵弾性率を有する。

【0055】

一般的には、比較的高い熱伝導性を有する接合層110 及び任意に140 の使用が望まれる。波長コンバータの光変換は100 %の効率ではないために、結果として発生した熱がコンバータの温度を上昇させることがあり、これは色のずれをもたらし、光学変換効率を減少させことがある。接合層110 の厚さを減らし、又比較的高い熱伝導性を有する接合材料を選択することで熱伝導性は高められる。接合材料の選択に関しての更なる考慮としては、LED 、波長コンバータ、及び接合材料間の異なる熱膨張率の結果として、機械的な応力が生成される可能性がある。二つの制限が考えられる。接合材料の熱膨張率 (CTE) がLED 102 及び / 又は波長コンバータ108 のCTE より著しく異なる場合には、接合材料は適合性のある、すなわち変形しLED の熱サイクルに関連した応力を吸収できるように比較的低い弾性率を有する、ことが好ましい。接合層110 の接着特性は、下記に詳細に述べるように、デバイスの製造に使用される各種の処理工程を通して、LED 102 を波長コンバータ108 に接合させるために十分である。接合材料とLED 102 の半導体層との間のCTE 差が小さい場合には、弾性率より高い、より硬い接

10

20

30

40

50

合材料を使用してもよい。

【0056】

接合材料110及び、任意に、140は、熱伝導度を上げる、熱膨張係数を下げる、又は接合層の平均屈折率を向上させるために、無機ナノ粒子を含んでもよい。好適な無機粒子の例としては、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、及び SiO_2 などの金属酸化物粒子が挙げられる。 SiO_2 ナノ粒子が通常好まれる。他の好適な無機ナノ粒子は、セラミック、又は Si_3N_4 、ダイアモンド、 ZnS 及び SiC などの広いバンドギャップの半導体を含んでもよい。無機粒子の好適なサイズは、薄い接合層の形成を可能するために、通常サブマイクロメートルであり、発光LEDのスペクトルバンド幅及び波長コンバータ層の発光のすべてにわたって実質的に非吸収である。望ましい透過と散乱のレベルを達成するために、粒子サイズと密度を選択することが可能である。接合材料内の均一な分散を促進するために、無機粒子は表面処理することが可能である。こうした表面処理化学物質の例としては、シラン、シロキサン、カルボン酸、ホスホン酸、ジルコン酸塩、チタン酸塩などが挙げられる。

10

【0057】

一般に、接合層110内で使用されるポリシラザン光学接着剤及び他の好適な材料は、約1.7未満の屈折率を有するが、LED及び波長コンバータに使用される半導体材料の屈折率は2をはるかに超え、3より高い場合もありうる。接合層110と、接合層110のいずれかの側の面上の半導体材料の屈折率の間には大きな差が有るにもかかわらず、驚くことに、図1に示された構造が、LED 102から波長コンバータ108への光の良好な結合を提供することが確認された。それゆえ、抽出効率に悪影響を与えない半導体波長コンバータのLEDへの付着に際して、接合層の使用は効果的であり、よりコスト高の、直接ウェハ接合の使用などの、波長コンバータをLEDに付着する方法は必要ではない。

20

【0058】

コーティングは、カバーシート145などの光透過性無機コンポーネント、波長コンバータ108、若しくはLED 102、又はポリシラザン接合材料への接着を改良するため及び/又はLED 102で生じた光の反射防止塗膜として作用するために、コーティングされてもよい。これ等のコーティングは例えば、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Si_3N_4 及び他の無機あるいは有機材料を含みうる。コーティングは単層でも多層のコーティングでも良い。接着を改良するために、例えば、コロナ処理、 O_2 プラズマへの暴露及びUV/Oゾンへの暴露の表面処理法も施してもよい。

30

【0059】

幾つかの実施形態では、LED半導体層104は、任意の接合層116を介して基材106に付着され、LED 102の上下面にそれぞれ電極118と120が設けられてもよい。接合層116は、典型的には、導電性の金属はんだ材料である。この種の構造は通常、LEDが窒化物材料系である場合に用いられ、例えば、サファイア又はSiCの基材上にLED半導体層104を成長させてから、例えば、シリコン又は金属の基材106である別の基材に移動させることができる。他の実施形態において、LEDは例えば、サファイアやSiCの基材106を用い、その上に半導体層104が直接形成される。

40

【0060】

幾つかの実施形態においては、図2に描かれ本明細書に援用する国際公開2009/048704に記載されているように、LED 102の上側表面112は、上側表面112が平坦である場合に比べてLEDからの光の抽出を増加する、ざらつきのある層である。上側表面の組織は、表面の一部が、半導体層104に非平行である任意の好適な形態でも良い。例えば、ざらつきは穴、隆起、窪み、円錐、ピラミッド、さまざまのその他の形、及び異なる形の組み合わせで良く、例えば、本明細書に援用する米国特許第6,657,236号に記述されている。ざらつきは、ランダムな構造又はランダムではない周期的な構造を含みうる。構造のサイズは一般的にサブマイクロメートルであるが、数マイクロメートルの大きさでも良い。周期性又は可干渉距離も、サブマイクロメートルからマイク

50

ロメートルの大きさの範囲でありうる。幾つかのケースではざらつきのある表面は、Phys. Stat. Sol. Volume 3, page 2165, (2006) の Kasugai ら及び米国特許出願公開第 2006/0001056 号の記載のような、蛾の目の表面を含んでもよい。

【0061】

エッティング（湿式化学エッティング、反応性イオンエッティング若しくは誘導連結型プラズマエッティングなどのドライエッティング処理、電気化学エッティング、又はフォトエッティングを含む）、フォトリソグラフィーなどの各種技術を用いて、表面をざらつかせることができる。ざらつきのある表面は、例えば、格子がマッチしていない組成物の急速成長により孤立した島の生成を促進する、半導体成長プロセスによつてもまた組み立てができる。あるいは成長基材そのものを、LED 層の成長が始まる前に、前述のエッティングプロセスのいずれかを用いてざらつかせることができる。ざらつきのある表面でない場合、抽出が可能な角度分布内に LED 内の光の伝播方向が存在する場合にのみ、LED から効率的に光が抽出される。この角度分布の少なくとも一部は、LED の半導体層の表面での光の内部全反射によって制限される。LED 半導体材料の屈折率は相対的に高いため、抽出の角度分布は相対的に狭くなる。ざらつきのある表面の提供により、LED 内の光の伝搬方向の再分配が可能になり、光のより高い割合を抽出することができる。10

【0062】

他の実施形態において、波長コンバータ及び波長変換された LED の製造方法が記載される。通常この方法は、波長コンバータ、ポンプ LED 半導体層、又はこれらの組み合わせなどの半導体コンポーネントを隣接したコンポーネントに、ポリシラザンポリマーを含む接合層により接合する工程を含む。半導体コンポーネントが波長コンバータである幾つかの実施形態に関しては、隣接したコンポーネントは、典型的には、無機光透過性（例えば、ガラス）カバーシート 245 及び / 又ポンプ LED 半導体層 204 である。波長コンバータに隣接したコンポーネントはまた、本明細書に援用する米国特許第 7,541,610 号に記載されたような集束性抽出装置などの別の光学要素であつてもよい。半導体コンポーネントがポンプ LED である他の実施形態に関しては、隣接したコンポーネントは波長コンバータ、レンズ、プリズム、又は集束性抽出装置（本明細書に援用する国際公開第 2008/083188 号に記載などの）などの他の光学要素であつてもよい。いずれの実施形態においても、波長変換された LED は、図 2 及び 3E に示すように、カバーシートに向かっている半導体波長コンバータに隣接したポンプ LED 半導体層を含む。2030

【0063】

ここで、波長変換された LED デバイスを製作するための幾つかの例示のプロセス工程を、図 3A ~ 3E を参照して記述する。ポンプ LED ウェハ 200 を設ける。ポンプ LED ウェハは、典型的には、LED 基材 206 上の LED 半導体層 204 を含む。図 3A を参照する。幾つかの実施形態では、LED 半導体層 204 は基材 206 上に直接成長し、他の実施形態では、LED 半導体層 204 は（例えば、金属はんだ）接合層 216 を介して基材 206 付着する（図示）。LED 層 204 の上側表面は、図 3A ~ 3E で説明するように、ざらつきのある表面 212 であつてもよい。ウェハ 200 には、次のワイヤボンディングのために使用されうる金属化された部分 220 が設けられる。基材 206 の下側表面には金属化層 218 が設けられてもよい。ウェハ 200 をエッティングしてメサ 222 を製作することもできる。接合材料 210 の層はウェハ 200 の上に配置される。このような接合材料 210 は、ポリシラザンを含むか又は別の組成物を含んでもよい。40

【0064】

図 3B に示すように、コンバータ基材 224 上に成長した多層半導体波長コンバータ 208 は、ポリシラザン接合層 210 に付着している。

【0065】

波長コンバータ 208 は、任意の適切な方法を用いて、ポリシラザン接合層に付着される。例えば、接着剤等の接合材料の計量された量を、室温のホットプレート上に置かれたウェハ 200、208 の 1 つに塗布してもよい。波長コンバータ 208 あるいは LED 50

ウェハ200は、次いで任意の適切な方法を用いて、接合層に付着されうる。例えば、ウェハ200と208の平坦な表面を互いに上下に大まかにそろえて、既知の質量の重しをウェハ200と208の上に載せて、接合材料がウェハの端に流れることを促進できる。ホットプレートの温度は接合材料を硬化するために適切な温度に上昇させ維持することができる。次にホットプレートを冷却して重しを外し、接着剤により接合したコンバータ - LEDウェハのアセンブリを提供することができる。他の方法では、選択された粘着性の高分子材料のシートを、ウェハの形状にダイカットされた転移ライナーを用いて、ウェハに貼り付けることができる。次にウェハを別のウェハと合わせ、例えば、上述のホットプレート上で接合材料を硬化する。他の方法では、接合材料の均一な層は、波長コンバータウェハの表面と取り外し可能なライナーにより保護された接合材料の露出表面に、ウェハ200及び208が接合される準備ができるまで予備装着することができる。硬化性接合材料の場合には、その接着特性を保ちながらも、十分高い粘度及び/又は取り扱いのための機械的安定性を持つように、接合材料を部分的に硬化することが望ましいことがある。部分硬化は熱硬化により達成されうる。しかし、多(メタ)アクリレートモノマーを更に含むポリシラザン接合層を光硬化することにより、部分硬化を達成することが好ましい。

【0066】

図3Cに示す接合ウェハ構造を作製するために、次いでコンバータ基材224をエッティングにより除くことができる。

【0067】

抽出構造がエッティング(により作製)された時点で、波長コンバータ208を無機光透過性(例えば、ガラス)カバーシート245に、ポリシラザンポリマー及び任意の(メタ)アクリレートモノマーを含む接合層240により、図3Dに描かれたように接合する。無機光透過性(例えば、ガラス)カバーシートを波長コンバータ208に対して適切に位置合わせした後、ポリシラザン光学接着剤を硬化させる。1つの実施形態においては、この方法はポリシラザン接合層の熱硬化を含む。他の実施形態においては、ポリシラザン組成物は、フリーラジカル重合可能な(メタ)アクリレートモノマーを含む。ポリシラザン光学接着剤は、アセンブルしたコンポーネントの位置を保持するために、先ず放射線硬化により部分的に硬化され、次に熱硬化されポリシラザンポリマーの硬化が完了する。

【0068】

次に図3Eに示すように、ビア226を波長コンバータ208及び接合材料210を通してエッティングし、金属化された部分220を露出させる。

【0069】

複数のLEDが共通の基材上に組み立てられている実施形態に関しては、この方法は更に波長変換された発光ダイオードを個々の波長変換されたLEDダイへの(例えば、機械的な)分離を含む。図3Eを参照して、次にウェハを、例えば、ウェハソーブを使用して、点線228で切り取り、個別の波長変換されたLEDデバイスを製造することができる。他の方法、例えばレーザースクライビング及び水ジェットスクライビングなどを用いて、ウェハから個々のデバイスを分離することもできる。切断工程中に波長コンバータ層にかかる応力を低減するために、ビアのエッティングに加えて、ウェハソーブ又は他の分離方法を用いるに先立って、切断線に沿ってエッティングを施すことが有益である場合がある。

【0070】

本明細書に記載されたポリシラザン光学接着剤の光学的透明性及び熱安定特性を考慮すると、このような本明細書に記載されたポリシラザン光学接着剤は、他の光基材、コンポーネント、及びデバイス用の光学接着剤としての使用に好適であると推量される。本明細書に記載されたポリシラザン光学接着剤は熱硬化されるので、このような光学接着剤により接合されるコンポーネント又は基材は、典型的には、熱硬化温度より相当高いガラス転移温度を有する。例えば、コンポーネント及び/又はこのような光学接着剤で接合された基材のアセンブリは、典型的に、熱に安定である。好ましい実施形態においては、基材は少なくとも150、又は200、又は250、又はそれ以上のTgを有する。したがって、電子照明ディスプレーデバイスのコンポーネントのケースなどの、1つ以上の無

10

20

30

40

50

機材料から構成される基材及びコンポーネントの接合に、光学接着剤は特に有用である。

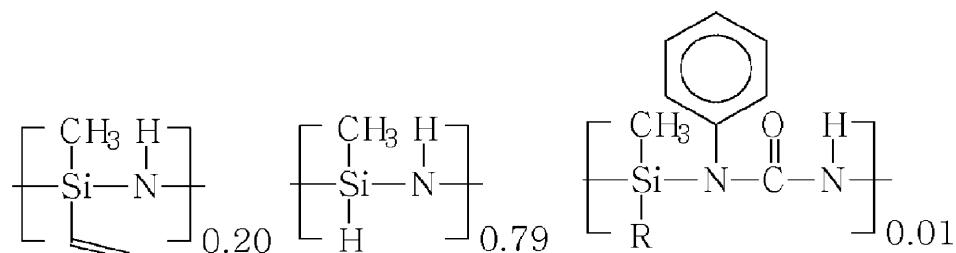
【実施例】

【0071】

ポリシラザンポリマー(PSZ)は、KION Corporation(Clariantの部門), Huntington Valley, PA)から、商品名HTT1880として入手した。可能性のある構造は下記の通りである。

【0072】

【化8】



【0073】

SR351LVは低粘度のトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA、数平均分子量が296)で、Sartomer USA, LLC, Exton, PAから商品名SR351LVとして入手した。

【0074】

SR444はペンタエリスリトールトリアクリレート(溶媒0.1%、水0.5%、数平均分子量298)で、Sartomer USA, LLC, Exton, PAから商品名SR444として入手した。

【0075】

SR295はペンタエリスリトールテトラアクリレート(水0.1%、溶媒0.1%、酸0.05%、数平均分子量352、m.p. 15~18)であり、Sartomer USA, LLC, Exton, PAから商品名SR295として入手した。

【0076】

SR399LVは低粘度のジペンタエリスリトールペンタアクリレート(数平均分子量:525)で、Sartomer USA, LLC, Exton, PAから商品名SR399LVとして入手した。

【0077】

SR9041はペンタアクリレートエステル(溶媒0.1%、水0.2%、酸0.1%)で、Sartomer USA, LLC, Exton, PAから商品名SR9041として入手した。

【0078】

DCPはジクミルペルオキシドで、Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WIから入手し、熱反応開始剤として使用した。

【0079】

D MAPは2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンで、Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI(またIRGACURE 651としても知られている)から入手し、UV反応開始剤として使用した。

【0080】

(実施例1)

ポリシラザン-アクリレートをブレンドした接着剤を使用してガラスウェハに接合した、II-VI族の変換層を含む白黒のプレートレットを組み立てた。GaNAsバッファー層、その上にII-VI族の変換層が続くInPの基部基材層からなる出発基材を、例えば、国際公開第2009/048704号に記載されたものに類似の、分子線エピタキシー(MBE)プロセスを使用して成長させた。

【0081】

10

20

30

40

50

I I - V I 族材料の最終の L E D デバイスへの接着を促進するために、300 nm の窒化ケイ素 (Si_3N_4) 及び 100 nm の SiO_2 を I I - V I 族層の上に約 100 でプラズマ強化化学蒸着 (PECVD) 法により、堆積させた。 Si_3N_4 及び SiO_2 層のコーティングに先立ち、I I - V I 族材料の表面を、 O_2 プラズマを使用して 120 秒間、次いでアルゴンプラズマを使用して 16 秒間反応性イオンエッティング (RIE) した。

【0082】

InP 基材及び GaInAs バッファー層の除去を助けるため、I I - V I 族材料の $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$ を被覆した側を、一時的なガラス支持基材に接合した。これを達成するためには、先ず、I I - V I / InP ウェハを望ましい寸法に割り、次にアセトン、メタノール、及び IPA を使用してきれいにし、続いて窒素ガスを使用して乾燥した。ガラス支持基材を適切な寸法に切り、同じ手順によりきれいにした。ワックスパウダー (Frank B. Ross Co., Inc., Rahway, NJ から入手した ROSS WAX 160) をガラス基材に塗り、ホットプレートを使用して 250 で溶融した。I I - V I 族試料をワックスの上に置き、ガラスの上を滑らせ気泡を除いた。I I - V I / InP ウェハ及びガラスをホットプレートから除き、冷却させた。

【0083】

次に、InP 層をラフニング及びエッティングする 2 工程プロセスにより、InP 基材を除去した。ラフニングは、試料を水の入った皿に平らに置き、500 グリットのサンドペーパーを使用して表面全体がマット仕上げになるまで研磨して行った。次に、試料をきれいにし、乾燥した。試料を HCl : H₂O が 3 : 1 の溶液に 50 ~ 60 分間浸して、InP をエッティング除去した。試料を脱イオン (DI) 水を使用してすぎ、N₂ ガスを使用して乾燥した。

【0084】

InP をエッティングで除去した後、アジピン酸、DI 水、水酸化アンモニウム、及び過酸化水素からなる酸性溶液中で、InGaAs バッファー層を除去した。エッティング時間は、透明で鏡面反射性の I I - V I 族層が露呈する約 10 分であった。試料を DI 水中で完全にすぎ、乾燥した。

【0085】

I I - V I 族変換層における光のトラップを防ぐ抽出構造は、リソグラフィーシステムを使用して 1 マイクロメートルのピッチを有する構造の四角形の配列をトップ層の上にパターンすることにより形成した。I I - V I 族材料中のパターンは、HBr : Br₂ エッティング剤を使用して、15 秒を超えるエッティング時間、エッティングして作製した。エッティング時間は、望ましいエッティング深さにより決めた。パターンをエッティングした後フォトレジストを除去し、PECVD 技術を使用して抽出構造を 60 nm Si_3N_4 で被覆した。

【0086】

次の工程は、I I - V I 族の変換された層の厚さ 0.5 mm のガラスカバーへの接合による、プレートレットの形成であった。接着剤は、ポリシラザン (HTT 1800)、5 重量 % の多官能性アクリレート (SR295) ブレンド、及びそれぞれ 1 重量 % の 2 つの反応開始剤、ジクミルペルオキシド (DCP) 及び 2,2ジメトキシ-2フェノールアセトフェノン (DMAP) を含んでいた。PSZ - アクリレート接着剤は下記の順序に従い調製した。1) 0.02 グラムの熱及び UV 反応開始剤を秤量しビンに入れた。2) 0.1 グラムの SR295、次に 2 グラムの PSZ を加えた。3) 組成物を窒素雰囲気のグローブボックスに一夜、又は 70 の炉に 10 分置き、UV 及び熱反応開始剤を溶解した。4) PSZ 溶液を真空炉 (室温で) で 1.5 時間 68 kPa の真空中で脱ガスした。5) 混合物を含むビンを真空炉から取り出し、窒素雰囲気中で蓋を開けて 5 ~ 10 分置いた。6) 次に窒素雰囲気中にある間にボトルの蓋を閉めた。

【0087】

接合する前に、プレートレットのカバーガラスにスピンドルコータ上で 3000 rpm の回

10

20

30

40

50

転中にアセトン、メタノール、及びイソプロピルアルコール（IPA）の順にスプレーして、きれいにした。最後の溶媒によるすすぎが終わった後で、追加の30秒のスピニによりカバーガラスを乾燥した。II-VI族試料をアセトン、メタノール、及びIPA中、並びに乾燥室素中における素早いすすぎによりきれいにした。

【0088】

II-VI族の変換された層をガラスカバーに接合するために、ピペットを使用して1滴のPSZ接着剤をきれいにしたカバーガラスの上に分注した。一時的な支持材料ガラスの背後にピンセットにより圧力をかけながら、II-VI族の側を下向きにして、II-VI族の試料をPSZ滴の上に置いた。試料端の周りの過剰のPSZを綿棒を使用して拭き取った。ガラス側からの接着剤へのUV露光により、接着剤の硬化を開始した（接着剤のB-ステージへのUV露光は、フラッド露光システム、EFOS NOVACURE UV Light Source、で75mW/cm²、90秒、5サイクルにより達成した）。PSZを熱硬化するため、プレートレットのガラス側を下に向か試料を120のホットプレートに10分間置いた。最終硬化のために、ホットプレート温度を170に60分間上げた。

【0089】

ワックスがホットプレート上で170で軟化した時点で、一時的な支持材料ガラスを横に滑らせ取り除いた。試料を冷却させ、一時的なワックスをアセトンを使用して除去した。

【0090】

プレートレットを分離する前に、試料を100のホットプレート上に置き、II-VI族の最上部表面に低温ワックスを塗って保護した。試料をクリーンルーム用のワイプの上にひっくり返し、最初にアセトンを浸した綿棒で、次にイソプロピルアルコールを浸した綿棒でカバーガラスの表面をきれいにした。UV剥離ダイシングテープ（Nitto Denko America, Inc., Santa Clara, CA）をカバーガラス表面に適用し、切断中におけるコンバーターセンブリの支持材料を提供した。次に、DiscoモデルDAD522切断ソー（Disco Hi-Tech America, Inc., Santa Clara, CA）を使用して、試料を1.0mmに1.0mmの個々のプレートレットに切断した。切断後保護ワックス層をアセトンを使用して除去し、続いてメタノール及びイソプロピルアルコールによりすすいだ。30秒、75mW/cm²のUVフラッド露光後、ダイシングテープをカバーガラスから剥離した。接着剤の切断端を検査した結果、ポリシラザン接着剤の糸屑はなかった。

【0091】

（実施例2）

実施例2のために、PSZ（HTT1800）-2つの反応開始剤、ジクミル過酸化物（DCP）及び2,2ジメトキシ-2フェノールアセトフェノン（DMP）をそれぞれ1重量%含む5重量%のアクリレート接着剤（SR9008）を実施例1に記載したプロセスを使用して、作製した。

【0092】

実施例1及び2の色安定性及び%透過

便宜上、硬化プロセス以外の以下の実験は空気中で行った。

【0093】

約10マイクロリットルの実施例1及び実施例2の接着剤を、それぞれ個別の既にきれいにしたガラススライド（2.5cm×2.5cm）に分注した。ガラススライドは、超音波浴の中で、DI水、アセトン及びメタノールを順番に使用してきれいにした。次に窒素ガスを吹き付けて、スライドとカバースリップを乾燥した。既にきれいにした（ガラススライドに関して上述したように）ガラスカバースリップ（1cm×1cm）を、各ガラススライドの上に、接着剤滴の上に置き、カバースリップを軽く押さえ接着剤を拡げた。次に、EFOS NOVACURE UV光源を使用して、各スライド-接着剤-カバースリップにUV光を5分間照射した。365nmにおける光源の強度は20mW/cm²

10

20

30

40

50

であった。UV露出（例えば、硬化）後、次にスライドを120℃に設定した炉中に15分間置き、その後炉の温度を170℃まで上げた。接着剤を170℃で1時間熱硬化し、評価のために試料を室温まで冷却させた。

【0094】

硬化した試料（ガラススライドの間で硬化した）を185℃の炉の中でエージングさせ、UV-VIS分光法により監視した。185℃で3週間のエージング後、実施例1は透明で、優れた熱安定性を示した。実施例2の試料は透明であったが、端が黄色であった。

【0095】

実施例1の約375nm～700nmの範囲の波長の、1、2、及び3週間後の%透過は、91～92%であった。実施例2の約450nm～700nmの範囲の波長の1、2、及び3週間後の%透過は、91～92%であった。400nmの波長の%透過約88%であった。

【0096】

（実施例3～8）

PSZ(HTT1800)及びさまざまなアクリレートモノマーの混合物を含むさまざまな他の接着剤を、実施例1に記載したプロセスを用いて作製した。アクリレートモノマー及びその濃度を下記の表に記載した。

【0097】

【表1】

実施例:	使用したアクリレート
3	10重量% SR295
4	5重量% SR399LV
5	5重量% SR444
6	5重量% SR351LV
7	5重量% SR9041
8	5重量% SR9012

20

【0098】

30

実施例3の%透過を既に記載したのと同じ方法で評価した。185℃で4週間エージング後、実施例3は熱的に安定であるように思われた。

【0099】

実施例1及び3の熱安定性試験を熱重量分析(TGA)により実施した。試験結果は、このような接着剤は熱的に安定であり、約200℃以上まで使用可能であることを示した。

【0100】

実施例3の、185℃における5週間のエージング後の%透過は、400nm～700nmの波長に関して90%～93%の範囲であった。

【0101】

40

実施例4～8の、185℃における5週間のエージング後の%透過は、400nmの波長に関して少なくとも89%であり、約450nmの波長に関して91～93%であった。

【0102】

（実施例9）

実施例9のために、熱反応開始剤、ジクミル過酸化物(DCP)を1重量%だけ含む純粋なPSZ(HTT1800)試料を、実施例1に記載のプロセスを使用して作製した。既述のようにPSZ接着剤を使用して、エージング試験のためのガラススライドを用意した。既に述べたのと同じ方法で、色安定性及び%透過を評価した。185℃における5週間のエージング後、実施例9は目に見える色の変化を示さず、400nm～700nm

50

の波長に関して、%透過は安定で91～92%のままであった。

【図1】

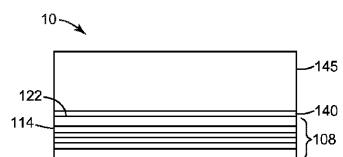


FIG. 1

【図2】

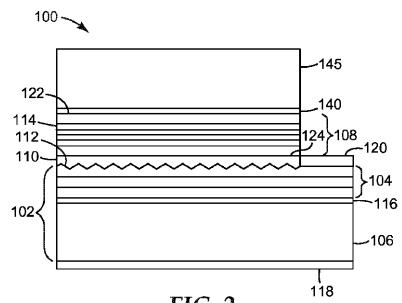


FIG. 2

【図3A】

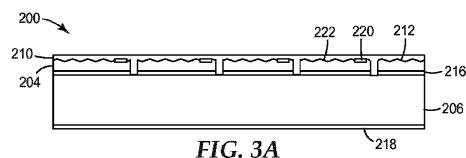


FIG. 3A

【図3B】

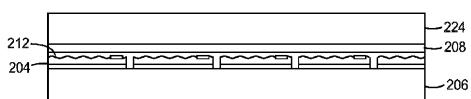


FIG. 3B

【図3C】

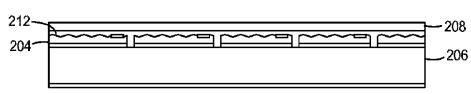


FIG. 3C

【図3D】

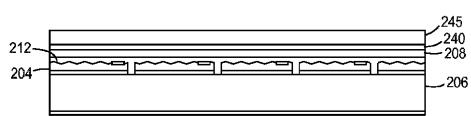


FIG. 3D

【図3E】

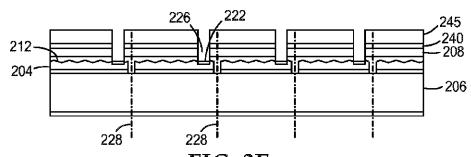


FIG. 3E

フロントページの続き

(74)代理人 100165526

弁理士 阿部 寛

(72)発明者 マオ， グオピン

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

(72)発明者 ズナメロスキー， スティーブン ジェー.

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

(72)発明者 ヤン， ユー

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

(72)発明者 スミス， テリー エル.

アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

審査官 佐藤 俊彦

(56)参考文献 国際公開第2009/048704 (WO, A1)

特開平09-130065 (JP, A)

米国特許第05208192 (US, A)

特開平08-325460 (JP, A)

国際公開第2010/024981 (WO, A1)

特開平03-252425 (JP, A)

特開平08-171024 (JP, A)

特開2002-267906 (JP, A)

特開2003-118030 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 33/00 - 33/64