



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0128420
(43) 공개일자 2013년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 33/50 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-7015558
(22) 출원일자(국제) 2011년10월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년06월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/057635
(87) 국제공개번호 WO 2012/067766
국제공개일자 2012년05월24일
(30) 우선권주장
61/415,115 2010년11월18일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
마오 구오핑
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
즈나메로스키 스테펜 제이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

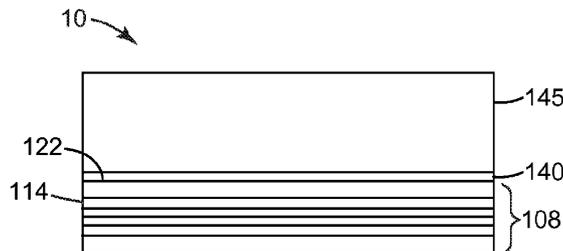
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **폴리실라잔 결합층을 포함하는 발광 다이오드 성분**

(57) 요약

한 실시양태에서, 파장 변환기 웨이퍼와 같은 반도체 성분이 설명되며, 그 파장 변환기는 폴리실라잔 중합체를 포함하는 경화된 결합층을 이용하여 인접 무기 성분에 결합된다. 파장 변환기는 다층 반도체 파장 변환기 또는 임베드된 인광체 입자를 포함하는 무기 매트릭스일 수 있다. 또다른 실시양태에서, 반도체 성분은 폴리실라잔 중합체를 포함하는 경화된 결합층을 이용하여 인접 성분에 결합된 펌프 LED 성분이다. 인접 성분은 설명된 파장 변환기(들) 또는 렌즈 또는 프리즘과 같은 무기 재료(들)를 포함하는 또다른 성분일 수 있다. 파장 변환기 및 LED와 같은 반도체 성분의 제조방법도 본 발명에서 설명된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

양 유

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

스미스 테리 엘

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

폴리실라잔 중합체를 포함하는 경화된 결합층을 이용하여 인접 무기 성분에 결합된 파장 변환기를 포함하는 반도체 성분.

청구항 2

제 1항에 있어서, 파장 변환기는 다층 반도체 파장 변환기 또는 임베드된 인광체 입자들을 포함하는 무기 매트릭스인 반도체 성분.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 파장 변환기가 II-VI 반도체 재료를 포함하는 다층 반도체 파장 변환기인 반도체 성분.

청구항 4

제 1항에 있어서, 다층 반도체 파장 변환기는 청색광 부분을 흡수하여 보다 긴 파장을 생산하는 반도체 성분.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 결합층은 10중량%의 자유라디칼 중합성 단량체를 더 포함하는 반도체 성분.

청구항 6

제 5항에 있어서, 자유라디칼 중합성 단량체는 (메트)아크릴레이트 단량체인 반도체 성분.

청구항 7

제 6항에 있어서, (메트)아크릴레이트 단량체는 적어도 3개의 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 다중-(메트)아크릴레이트 단량체인 반도체 성분.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서, 인접 성분은 커버 시트인 반도체 성분.

청구항 9

폴리실라잔 중합체를 포함하는 경화된 결합층을 이용하여 인접 성분에 결합된 펄프 발광 다이오드 (LED) 성분을 포함하는 발광 다이오드 (LED).

청구항 10

제 9항에 있어서, LED 성분 및 인접 성분은 150℃ 초과 온도에서 안정한 재료로 구성된 발광 다이오드 (LED).

청구항 11

제 9항 또는 제 10항에 있어서, LED 성분 및 인접 성분은 하나 이상의 무기 재료로 구성된 발광 다이오드 (LED).

청구항 12

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 펄프 LED는 III-V 반도체 재료를 포함하는 발광 다이오드 (LED).

청구항 13

제 9항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 인접 성분은 파장 변환기, 렌즈 또는 프리즘인 발광 다이오드

(LED).

청구항 14

제 13항에 있어서, 파장 변환기는 다층 반도체 파장 변환기 또는 임베드된 인광체 입자를 포함하는 무기 매트릭스인 발광 다이오드 (LED).

청구항 15

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 커버 시트를 더 포함하는 발광 다이오드 (LED).

청구항 16

제 13항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 파장 변환기는 폴리실라잔 중합체를 포함하는 경화된 결합층을 이용하여 커버 시트에 결합된 발광 다이오드 (LED).

청구항 17

폴리실라잔 중합체를 포함하는 경화된 결합층을 이용하여 인접 무기 성분에 결합된 광투과성 무기 성분을 포함하는 전자 조명 디스플레이.

청구항 18

제 14항에 있어서, 광투과성 무기 성분은 제 9항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 따른 발광 다이오드 (LED)인 전자 조명 디스플레이.

청구항 19

폴리실라잔 중합체를 포함하는 결합층을 이용하여 파장변환기 웨이퍼, 펌프 LED 성분, 또는 이들의 조합을 인접 성분에 결합시키는 것을 포함하는 반도체 성분의 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 파장 변환기는 무기 광투과성 커버 시트에 결합되는 방법.

청구항 21

제 19항 또는 제 20항에 있어서, 폴리실라잔 결합층을 열경화하는 것을 포함하는 방법.

청구항 22

제 19항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 있어서, 접착제는 (메트)아크릴레이트 단량체를 더 포함하는 방법.

청구항 23

제 22항에 있어서, 폴리실라잔 중합체를 열경화시키기 전에 (메트)아크릴레이트 단량체를 광경화시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 24

제 19항 내지 제 23항 중 어느 한 항에 있어서, 파장 변환된 발광 다이오드를, 개별적인 파장 변환된 LED 다이오드로 기계적으로 분리시키는 것을 더 포함하는 방법.

명세서

배경 기술

보통 발광 다이오드(LED)에 의해 생성되지 않는 색의 광이 필요한 경우, 또는 보통 다수의 상이한 LED에 의해 함께 생성되는 스펙트럼을 갖는 광의 생성에 단일 LED가 사용될 수 있는 경우의 조명 응용을 위해 파장 변환된 LED가 점차 중요해지고 있다. 그러한 응용의 일례는 액정 디스플레이(LCD), 컴퓨터 모니터 및 텔레비전과 같은 디스플레이의 후방-조명에 있다. 그러한 응용에서, LCD 패널을 조명하기 위해 실질적으로 백색 광이

[0001]

필요하다. 단일 LED로 백색 광을 생성하기 위한 한 가지 접근법은 먼저 LED로 청색 광을 생성시킨 다음에 이 광의 일부 또는 전부를 상이한 색으로 변환시키는 것이다. 예를 들어, 청색-방출 LED가 백색 광의 공급원으로서 사용되는 경우에, 청색 광의 일부는 파장 변환기를 사용하여 황색 광으로 변환될 수 있다. 그 결과의 광은 황색과 청색의 조합으로서, 관찰자에게 백색으로 나타난다.

[0002] 몇몇 접근법에서, 파장 변환기는 LED에 매우 인접하게 배치되어, LED 내에서 생성된 광의 큰 분율이 변환기 내로 통과하도록 하는 반도체 재료의 층이다. WO2009/048704호는 발광 다이오드(LED)에 의해 방출된 광의 파장을 변환시키기 위한 파장 변환기를 포함하는 LED를 기재하고 있다. 결합층은 LED 웨이퍼를 파장 변환기에 부착시킨다. 또다른 접근법은 반도체 파장 변환기를 LED 다이의 반도체 재료에 직접 웨이퍼 결합하는 것이다.

발명의 내용

[0003] 파장 변환된 LED에 대한 한 시도로서 일반 기관 상에 다수의 디바이스를 위한 복수의 LED 반도체층을 생산하고, 이의 예로서 웨이퍼 톱을 이용하여 개별적인 디바이스로 분리시키는 것이 있다. 파장 변환기를 LED 반도체 층에 결합시키기 전에, 그를 커버 유리에 결합시킬 수 있다. 이러한 목적을 위하여 전형적으로 실리콘 접착제가 사용되어 왔는데, 이는 그의 뛰어난 광학 투명도와 뛰어난 열 안정성으로 인한 것이다. 그러나, 이러한 실리콘 접착제는 웨이퍼 톱으로 다이싱(dicing)하는 동안 깔끔하게 절단되지 않는 것으로 알려져 왔다. 따라서, 바람직한 광학적 성질은 손상시키지 않으면서 이러한 문제를 다루는 다른 접착제를 찾는 것이 산업적으로 유리하다.

[0004] 한 실시양태에서, 파장 변환기 웨이퍼와 같은 반도체 성분이 설명되며, 그 파장 변환기는 폴리실라잔 중합체를 포함하는 경화된 결합층을 이용하여 인접 무기 성분에 결합된다. 파장 변환기는 다층 반도체 파장 변환기 또는 임베드된(embedded) 인광체 입자를 포함하는 무기 매트릭스일 수 있다.

[0005] 또다른 실시양태에서, 반도체 성분은, 폴리실라잔 중합체를 포함하는 경화된 결합층을 이용하여 인접 성분에 결합된 펌프 LED 성분이다. 인접 성분은 설명된 파장 변환기(들) 또는 무기물질(들)로 구성된 또다른 성분, 예컨대 렌즈 또는 프리즘일 수 있다.

[0006] 본 발명에 따라 파장 변환기 및 LED와 같은 반도체 성분의 제조방법도 설명된다.

[0007] 이러한 각각의 실시양태에서, 결합층은 폴리실라잔 중합체를 단독으로 포함하거나 또는 자유 라디칼 중합성 단량체, 예컨대 (메트)아크릴레이트 단량체를 더 포함하는 혼합물로서 포함할 수 있다. (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 조성물을 조립된 성분들의 배치를 유지시키기 위하여, 유리하게는 열경화에 의한 경화 완료 전에 방사선 경화시킬 수 있다. 결합층이 자유라디칼 중합성(예로서, (메트)아크릴레이트) 단량체(들)을 비교적 저농도로 포함하는 경우, 그 폴리실라잔 재료의 광학 투명도 및 열안정성은 실질적으로 손상되지 않는다.

[0008] 이러한 선호되는 성질 면에서, 폴리실라잔 중합체를 포함하는 결합층은, 전자 조명 디스플레이 장치의 다른 광투과성 무기 성분용 광학 접착제로서의 용도에 적합한 것으로 추측된다.

도면의 간단한 설명

[0009] 첨부 도면과 관련하여 본 발명의 다양한 실시 형태의 하기의 상세한 설명을 고려하여 본 발명이 더욱 완전하게 이해될 수 있다.

<도 1>

도 1은 커버 유리에 결합된 다층 반도체 파장 변환기 웨이퍼의 실시양태를 도식적으로 예시한다;

<도 2>

도 2는 파장-변환된 발광 다이오드(LED)의 실시양태를 도식적으로 예시한다;

<도 3a~3e>

도 3a~3e는 파장 변환된 LED용 제조 공정의 실시양태에서의 공정 단계를 도식적으로 예시한다.

본 발명은 다양한 변형 및 다른 형태로 변경될 수 있지만, 그 구체적 사항은 도면에 예시적으로 도시되어 있으며 상세하게 설명될 것이다. 그러나, 본 발명을 설명되는 특정 실시예로 제한하고자 의도한 것이 아님을 이해해야 한다. 이와 반대로, 첨부된 특허청구범위에 의해 한정된 바와 같은 본 발명의 사상 및 범주 내에 속하는 모든 변형, 균등물 및 대안을 포함하고자 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

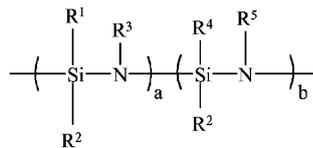
- [0010] 본 발명은 파장 변환기, 발광 다이오드(LED), 및 기타 광투과성 무기 성분과 같은 반도체 층 결합에 적용가능하다.
- [0011] 본 명세서에 사용되는 바와 같은, "파장 변환기"는 LED에 의해 방출된 광의 적어도 일부의 파장을 상이한 파장, 전형적으로 더 긴 파장으로 변환시키는 성분을 의미한다. 파장 변환기는 다층 반도체 파장 변환기 또는 임베드된 인광체-입자들을 포함하는 무기 매트릭스일 수 있다. 모두 본 명세서에 참고문헌으로서 통합된, W02006/097876호 및 W02010/024981호는 임베드된 인광체 입자들을 포함하는 세라믹 매트릭스를 포함하는 예시적인 파장 변환기를 기재하고 있다. 이러한 파장 변환기는 발광 세라믹 매트릭스 콤포지트로서 언급될 수도 있다.
- [0012] 바람직한 실시양태에서, 파장 변환기는 스펙트럼 중 청색 또는 UV 부분에서의 광을 가시광선 또는 적외선 스펙트럼의 더욱 긴 파장으로 전환시켜, 방출광은 예로서 녹색, 황색, 호박색, 주황색 또는 적색으로 보일 수 있거나, 또는 다수의 파장과 조합되어, 광은 청록, 자홍색 또는 백색과 같은 혼합색상으로 보일 수 있다. 예로서, 청색광을 생성하는 AlGaIn LED는, 황색광과 같은 보다 긴 파장을 생성하기 위하여 청색광 부분을 흡수하는 파장 변환기로서 사용될 수 있으며, 청색광과 황색광의 조합으로 백색으로 나타나는 결과를 갖는다.
- [0013] 더욱 구체적으로, 일부 실시양태에서, 폴리실라잔 결합층을 이용한 다층 반도체 파장 변환기의 결합이 설명된다. 반도체 파장 변환기(108) (도 1 참조)의 한 적합한 유형이 미국 특허 출원 제11/009,217호에 설명되어 있으며, 이는 본 명세서에 참고문헌으로서 통합된다. 다층화된 파장 변환기는 II-VI 반도체 재료, 예로서 CdMgZnSe와 같은 각종 금속 합금 셀레나이드를 포함하는, 다층화된 반도체 구조물(예로서, 양자 우물(quantum well) 구조물)을 전형적으로 이용한다. 이러한 다층화된 파장 변환기에서, 양자 우물 구조물(114)은, 그 구조물 중 일부에서의 밴드 갭(band gap)이, LED (도 2에서 102)에 의해 방출된 펌프 광(pump light)의 적어도 일부가 흡수되게 선택되도록 조작된다(engineered). 펌프 광의 흡수에 의해 발생하는 전하 캐리어(charge carrier)는 보다 작은 밴드 갭을 갖는 구조물의 다른 부분 - 즉, 양자 우물 층 - 내로 이동하고, 여기에서 캐리어는 재결합하여 더욱 긴 파장의 광을 발생한다. 이러한 설명은 반도체 재료의 유형 또는 파장 변환기의 다층 구조물을 제한하도록 의도되지 않는다.
- [0014] 경화된 폴리실라잔 결합층을 이용하여 유리 커버시트에 결합된 파장 변환기 웨이퍼의 예(예로서, 다층 반도체)를 도 1에 도시하였다. 성분(10)은 경화된 폴리실라잔 결합층(140)을 갖는 무기 광투과성(예로서, 유리) 커버시트(145)에 부착된 반도체 파장 변환기(108)를 포함한다.
- [0015] 본 발명의 제 1 실시양태에 따른, 파장 변환된 LED 디바이스(100)의 예를 도 2에 도식적으로 나타내었다. 디바이스(200)는 LED 기판(106) 상의 LED 반도체층(104)의 적층물을 갖는 LED(102)를 포함한다. LED 반도체층(104)은, 이에 제한되지는 않지만 p- 및 n-유형 접합(junction)층, 광 방출층(전형적으로, 양자 우물 함유), 완충층, 및 수퍼스트레이트(superstrate) 층을 포함하는 몇몇 상이한 유형의 층들을 포함할 수 있다. LED 반도체층(104)은 일반적으로 III-V 반도체 재료를 포함한다.
- [0016] LED 반도체 층(104)은 이들이 전형적으로 에피택시 공정을 사용하여 성장된다는 사실로 인해 때때로 에피레이어(epilayer)로 불린다. LED 기재(106)는 대체로 LED 반도체 층보다 더 두껍고, 아래에서 추가로 설명되는 바와 같이 LED 반도체 층(104)이 그 위에서 성장되는 기재일 수 있거나 또는 반도체 층(104)이 성장 후에 부착되는 기재일 수 있다.
- [0017] 반도체 파장 변환기(108)의 상부 및 하부 표면(122 및 124)은, 예로서 미국특허출원 일련번호 제11/009,217호에 기재된 것과 같은, 광 여과층, 반사재 또는 거울과 같은 상이한 유형의 코팅을 포함할 수 있다. 표면들(122 및 124) 중 어느 한 표면 상에서의 코팅은 반사방지(anti-reflection) 코팅을 포함할 수 있다.
- [0018] 일부 실시양태에서, 반도체 파장 변환기(108)는 결합층(110)을 통해 LED(102)의 상부층(112)에 결합된다. 이에 따라, 결합층(110)은 파장 변환기(108)를 LED(102)에 결합시킨다. LED (102)가 폴리실라잔 접착제를 열경화하는데 필요한 온도에서의 열경화를 견딜수 있다면, 결합층(110)은 선택적으로 또는 결합층(140)과 조합되어 경화된 폴리실라잔 결합층을 포함할 수 있다.
- [0019] 결합층, 및 특히 파장 변환기와 무기 광투과성 커버 시트 사이의 결합층(140)은 경화성 폴리실라잔 조성물을 포함한다. 경화성 폴리실라잔 조성물은 광학 접착제로서 기능한다.
- [0020] 본 명세서에 사용되는 바와 같은, "폴리실라잔"은 적어도 하나의 Si-N 연결을 포함하는 선형, 분지형 또는 환형

주쇄를 갖는 화합물을 의미하고; 이들 화합물은 적어도 하나의 에틸렌성 불포화기 또는 SiH 기를 포함한다. 간단하게 나타내기 위하여, 본 출원에서 "폴리실라잔"은 "폴리실록사잔" 및 "폴리우레아실라잔 (polyureasilazane)"도 포함한다. "폴리실록사잔"은 Si-N 및 Si-O 연결을 모두 포함하는 선형, 분지형, 또는 환형 주쇄 중 적어도 하나를 갖는 화합물을 의미한다. "폴리우레아실라잔"은 적어도 하나의 Si-N 연결을 포함하는 적어도 하나의 선형, 분지형 또는 환형 주쇄를 갖고, 두개의 질소 원자 각각에 결합된 적어도 하나의 카르보닐기를 갖는 화합물을 의미한다. 폴리실록산의 주쇄는 Si-O 연결을 포함하지만, 폴리실록산은 Si-N 연결이 없다는 점에서, 폴리실라잔 중합체는 폴리실록산 중합체와 구분된다.

[0021] 폴리실라잔 중합체는 본 명세서에 참고문헌으로서 통합된, 미국특허 제7,297,374호에서 설명된 것과 같이 알려져 있다.

[0022] 랜덤, 교대(alternating), 또는 블록 중합체일 수 있는, 유용한 폴리실라잔은 일반적으로 하기 화학식 I로 표시되는 선형 폴리실라잔을 포함한다:

[0023] [화학식 I]

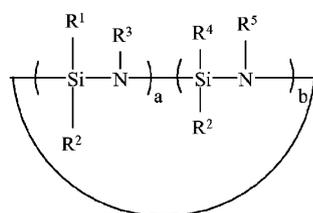


[0024]

[0025] [식 중, R¹ 및 R²는 독립적으로 H, 9개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형, 또는 환형 지방족, 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 헤테로알킬기, 13개 미만의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴기, 에틸렌성 불포화기이거나, 또는 식 중 R¹과 R²는 함께 8개 미만의 탄소 원자를 갖는 고리를 형성할 수 있으며; R³ 및 R⁵는 독립적으로 H, 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 헤테로알킬기이고; R⁴는 H 또는 에틸렌성 불포화기이며; a 및 b는 몰 분율로, a와 b의 합은 1이고, b는 0 초과이며, 바람직하게는 a가 b보다 크다]. 화학식 I의 폴리실라잔의 수평균 분자량은 약 160 g/몰 내지 약 10,000 g/몰, 바람직하게는 약 300 g/몰 내지 약 7,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 약 500 g/몰 내지 약 3,000 g/몰, 및 가장 바람직하게는 약 700 g/몰 내지 약 2,000 g/몰의 범위일 수 있다.

[0026] 유용한 환형 폴리실라잔의 예에는 일반적으로 화학식 II로 표시되는 것들이 포함된다:

[0027] [화학식 II]

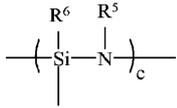


[0028]

[0029] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, a, 및 b는 화학식 I의 폴리실라잔에서 설명된 바와 같다]. 화학식 II의 환형 폴리실라잔의 수평균 분자량은 약 160 g/몰 내지 약 3,000 g/몰, 바람직하게는 약 300 g/몰 내지 약 2000 g/몰, 및 더욱 바람직하게는 약 350 g/몰 내지 약 1500 g/몰의 범위일 수 있다. 다른 유용한 환형 폴리실라잔의 예들은 선형 및 환형 폴리실라잔 부분들을 모두 포함하는 것들이 포함된다.

[0030] 유용한 분지형 폴리실라잔의 예들은 화학식 I (분지를 갖는 선형 폴리실라잔) 또는 화학식 II (분지를 갖는 환형 폴리실라잔)로 일반적으로 표시되는 것들이 포함되며, 여기에서 폴리실라잔의 적어도 하나 이상의 반복 단위에서 R¹ 및 R² 중 어느 하나 또는 이들 모두는 화학식 III으로 표시되는 구조를 갖는다:

[0031] [화학식 III]



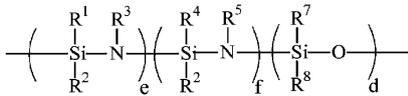
[0032]

[0033] [식 중, R⁵는 화학식 I에서 설명된 바와 같으며, R⁶은 H, 9개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족기, 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 헤테로알킬기, 13개 미만의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴기, 에틸렌성 불포화기이고, 그리고 c는 몰 분율로, a, b와 c의 합은 1이고, b는 0보다 크며, 바람직하게는 b는 c보다 크고, c는 0 초과이고, 바람직하게는 a는 b보다 크다. 분지형 폴리실라잔의 수 평균 분자량은 약 160 g/몰 내지 약 3,000 g/몰, 바람직하게는 약 300 g/몰 내지 약 2000 g/몰이고, 더욱 바람직하게는 약 350 g/몰 내지 약 1500 g/몰의 범위일 수 있다. 다른 유용한 분지형 폴리실라잔의 예들로는 다수의 분지들을 포함하는 것과, 환형 폴리실라잔 부분을 포함하는 것들이 포함된다.

[0034] Si-N 단위에 추가적으로 Si-O 단위를 포함하는 폴리실라잔은 폴리실록사잔으로 명명되며, 본 발명에 유용하다.

[0035] 유용한 선형 폴리실록사잔은 화학식 IV로 일반적으로 표시되는 것들을 포함한다:

[0036] [화학식 IV]



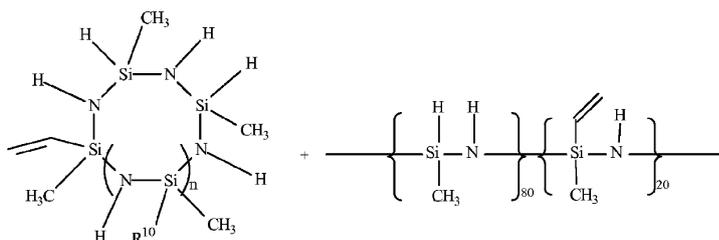
[0037]

[0038] [식 중, R¹, R², R⁷, 및 R⁸은 독립적으로 H, 9개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족기, 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 헤테로알킬기, 13개 미만의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴기, 에틸렌성 불포화기이거나, 또는 여기에서 R¹과 R², 또는 R⁷과 R⁸, 이들 각 쌍은 독립적으로 함께, 8개 미만의 탄소 원자를 갖는 고리를 형성하고; R³ 및 R⁵는 독립적으로 H, 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 헤테로알킬기이고; R⁴는 H 또는 에틸렌성 불포화기; e, f, 및 d는 몰 분율로, e, f 및 d의 합은 1이고, f와 d는 각각 0 초과이고, 바람직하게는 e는 f와 d 보다 크다]. 화학식 IV의 폴리실록사잔의 수 평균 분자량은 약 160 g/몰 내지 약 10,000 g/몰, 바람직하게는 약 300 g/몰 내지 약 7,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 약 500 g/몰 내지 약 3,000 g/몰, 가장 바람직하게는 약 700 g/몰 내지 약 2,000 g/몰의 범위일 수 있다.

[0039] 유용한 폴리실록사잔은 환형 또는 분지형일 수 있다. 유용한 환형 폴리실록사잔은 Si-O 연결을 포함하는 환형 부분을 갖는 폴리실록사잔 및 Si-O 연결이 환형 부분에 없는 폴리실록사잔을 포함한다. 유용한 분지형 폴리실록사잔은 Si-N 또는 Si-O 연결 중 하나 또는 이들 모두에서 분지된 폴리실록사잔을 포함한다.

[0040] 특히 유용한 상업적으로 구매가능한 폴리실라잔인, KION HTT1880 (KION Corp(Clariant 계열사)로부터 구매가능, Huntington Valley, PA소재)은 다음 구조를 갖는다:

[0041] [화학식 V]



[0042]

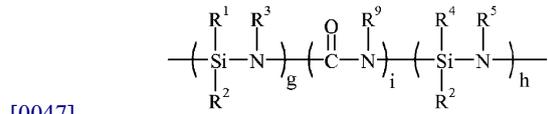
[0043] [식 중, n은 1~20의 정수이고, R¹⁰은 H 또는 비닐기일 수 있다].

[0044] 2개의 질소 원자 각각에 결합된 카르보닐기를 포함한 폴리실라잔은 폴리우레아실라잔으로 명명되며, 본 발명에

유용하다.

[0045] 유용한 선형 폴리우레아실라잔은 하기 화학식 VI로 일반적으로 표시되는 것들을 포함한다:

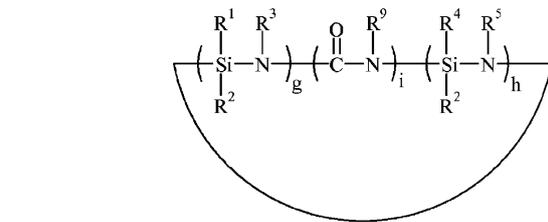
[0046] [화학식 VI]



[0048] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, 및 R⁵는 화학식 I의 폴리실라잔에 대하여 설명된 것과 같으며, R⁹는 H, 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 지방족기이고, g, h 및 i는 몰 분율로, g, h 및 i의 합은 1이고, h와 i는 모두 0 초과이고, 바람직하게는 g는 h보다 크다. 화학식 VI의 폴리우레아실라잔의 수평균분자량은 약 160 g/몰 내지 약 10,000 g/몰, 바람직하게는 약 300 g/몰 내지 약 7,000 g/몰, 더욱 바람직하게는 약 500 g/몰 내지 약 3,000 g/몰, 및 가장 바람직하게는 약 700 g/몰 내지 약 2,000 g/몰의 범위일 수 있다.

[0049] 유용한 환형 폴리우레아실라잔은 하기 화학식 VII로 일반적으로 표시되는 것들을 포함한다:

[0050] [화학식 VII]



[0052] [식 중, R¹, R², R³, R⁴, 및 R⁵는 화학식 I의 폴리실라잔에 대해서 설명된 것과 같고, R⁹ 및 g, h 및 i는 화학식 VI의 폴리우레아실라잔에 대해서 설명된 것과 같다]. 화학식 VII의 환형 폴리우레아실라잔의 수평균 분자량은 약 160 g/몰 내지 약 3,000 g/몰, 바람직하게는 약 300 g/몰 내지 약 2000 g/몰, 더욱 바람직하게는 약 350 g/몰 내지 약 1500 g/몰의 범위일 수 있다. 다른 환형 폴리우레아실라잔의 유용한 예들로는 선형 및 환형 폴리우레아실라잔 부분 모두를 포함하는 것들이 포함된다.

[0053] 유용한 분지형 폴리우레아실라잔의 예들로는 화학식 VI (분지를 갖는 선형 폴리우레아실라잔) 또는 화학식 VII (분지를 갖는 환형 폴리우레아실라잔)로 일반적으로 표시되는 것들을 포함하며, 여기에서 폴리우레아실라잔의 반복단위들 중 적어도 하나에서 R¹ 및 R² 중 어느 하나 또는 이들 모두는 상기 설명된 것과 같은 화학식 III으로 표시되는 구조를 갖는다.

[0054] 광학 접착제층 또는 결합층은 선택적으로 적어도 하나의 자유라디칼 중합성 단량체, 올리고머 또는 중합체, 예컨대 (메트)아크릴레이트 단량체를 더 포함한다. 충분한 농도의 자유라디칼 중합성 단량체의 포함은, 이중 경화 메커니즘, 즉 자유라디칼 중합성 부분 및 열경화성 부분의 조합을 갖는 접착제 조성물을 제공할 수 있다. 광학 성분들의 조립체에서, 열경화에 의한 경화 완료에 대하여 조립된 위치를 유지하기 위하여, 자유라디칼 중합 조립된 성분에 의하여 먼저 부분적으로 경화시키는 것이 유리하다. 그러나, 다른 실시양태에서, 결합층은, (메트)아크릴레이트 단량체와 같은 다른 자유라디칼 중합성 성분 부재하에, 폴리실라잔을 포함할 수 있다. 따라서, 경화성 폴리실라잔 결합 조성물은 열경화성이고, 선택적으로 광을 이용하여 경화 또는 하드닝(hardened)된다.

[0055] 적합한 (메트)아크릴레이트는, 예로서 Palazzotto 등의 미국특허 제5,545,676호 중, 컬럼 1, 65줄 내지 컬럼 2, 26줄에서 설명되어 있으며, 이의 설명은 본 명세서에 참고문헌으로서 통합되고, 모노-, 다이- 및 폴리-아크릴레이트 및 메타크릴레이트 (예로서, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 아이소프로필 메타크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리세롤 다이아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이메타크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이아크릴레이트, 1,3-프로판다이올 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트, 1,2,4-부탄트라이올 트라이메타크릴레이트, 1,4-사

이클로헥세인다이올 다이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 헥사크릴레이트, 비스[1-(2-아크릴옥시)]-p-에톡시페닐다이메틸메탄, 비스[1-(3-아크릴옥시-2-하이드록시)]-p-프로폭시페닐다이메틸메탄, 트라이하이드록시에틸-아이소시아아누레이트 트라이메타크릴레이트, 분자량 약 200~500의 폴리에틸렌 글리콜의 비스-아크릴레이트 및 비스-메타크릴레이트, 미국특허 제4,652,274호에 개시된 것들과 같은 아크릴화 단량체의 공중합성 혼합물, 및 미국특허 제4,642,126호에 개시된 것들과 아크릴화 올리고머를 포함하고, 이에 대한 기재내용은 본 명세서에 참고문헌으로 통합된다. 적합한 반응성 중합체에는, 예를 들어 중합체 사슬 당 1 내지 약 50 개의 (메트)아크릴레이트기를 갖는, 펜던트 (메트)아크릴레이트기를 갖는 중합체가 포함된다. 둘 이상의 단량체, 올리고머 및/또는 반응성 아크릴레이트 중합체의 혼합물이, 바람직한 경우 사용될 수 있다.

[0056] 바람직한 실시양태에서, (메트)아크릴레이트 단량체는, 2 이상의 (메트)아크릴레이트기를 갖는 다중- (메트)아크릴레이트 단량체이다. 메트(아크릴레이트) 단량체는 바람직하게는 3, 4, 5 또는 그 이상의 (메트)아크릴레이트기, 예컨대 아크릴레이트기를 포함한다.

[0057] 각종 다관능성 (메트)아크릴레이트 단량체들이 Sartomer Company, Inc., Exton, PA사로부터 상업적으로 구매 가능하며, 예컨대 3관능성 아크릴레이트 에스테르(SR9012), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트 (SR351), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (SR444), 트라이메틸올프로판 트리아크릴레이트 (SR351LV) 및 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 (SR399LV)가 있다. 열 안정성 개선을 위하여, 하이드록실기가 없는 다중-(메트)아크릴레이트 단량체를 이용하는 것이 일반적으로 바람직하다.

[0058] 적은 농도의 (메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머의 포함은 앞서 설명된 것과 같이 방사선경화 (예로서 UV)에 의하여 접착제 조성물을 부분적으로 경화가능하게 만들 수 있다. 폴리실라잔 광학 접착제 또는 결합층 중 (메트)아크릴레이트 단량체의 농도는 전형적으로, 접착제 조성물 또는 경화된 결합층의 고형분 총 중량을 기초로 적어도 2 중량% 또는 3 중량%이다. 그러나, 이러한 포함은 폴리실라잔 중합체 단독인 경우에 비하여 열안정성을 감소시킬 수도 있다. 따라서, (메트)아크릴레이트 단량체 또는 올리고머의 농도는 전형적으로, 15 중량% 또는 10 중량% 이하이다.

[0059] 접착제 조성물은, 경화 속도를 증가시키기 위하여 적어도 하나의 자유라디칼 개시제를 전형적으로 포함한다. 유용한 자유라디칼 열 개시제는, 예로서 아조, 퍼옥사이드, 퍼술페이트, 레독스 개시제, 및 이의 조합을 포함한다. 각종 열 개시제는 예컨대 Arkema Inc(Philadelphia, PA소재)로부터 상표명 "Luperox P" (t-부틸 퍼옥시벤조에이트), "Luperox 233M75" (에틸 3,3-다이-(t-부틸퍼옥시)부티레이트), "Luperox 533M75" (에틸 3,3-다이-(t-아밀퍼옥시)부티레이트), 및 "Luperox TAP" (t-아밀 퍼옥시벤조에이트)로 상업적으로 구매가능하다. 폴리실라잔 결합층이 (열경화 전에) 광경화에 의하여 부분적으로 경화되기에 충분한 농도로 다관능성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 경우, 이 폴리실라잔 결합층은 전형적으로 광개시제를 더 포함하며, 이는 예컨대 Ciba Geigy사로부터 상표명 "Darocur 1173", "Darocur 4265", "Irgacure 1800", "Irgacure 369", "Irgacure 1700" 및 "Irgacure 907"로 상업적으로 구매가능한 것들; 및 BASF(Charlotte, NC 소재)사로부터 상표명 "Lucirin TPO"(2,4,6-트라이메틸벤조일 다이페닐 포스핀 옥사이드) 및 "Lucirin TPO-L" (에틸-2,4,6-트라이메틸벤조일 페닐포스피네이트) 하에 구매가능한 것들이 있다. 개시제는 단독으로 또는 다양하게 조합되어, 약 0.1 내지 10 중량%의 농도로 사용될 수 있다.

[0060] 반도체 층 또는 기타 무기 광투과성 성분을 결합시키기 위한 폴리실라잔 접착제의 이용 전에, 접착제 성분 중 NH₃과 같이, 존재하는 임의의 휘발물질은 제거되는데, 이의 존재는 결합층에서 공극(void) 또는 탁함에 영향을 미치는 것으로 발견되었기 때문이다. 접착제 조성물을 질소 분위기의 밀봉된 글로브 박스(glove box) 내에서 하룻밤동안 방치 및/또는 진공 오븐 (예로서, 실온에서) 내에서 탈기와 같은 본 기술분야에서 알려진 각종 방법에 의하여 이러한 휘발물질을 제거할 수 있다.

[0061] 폴리실라잔 결합 재료는 파장 변환기 (208) 또는 임베드된 인광체 입자를 포함하는 무기 매트릭스를 포함하는 파장 변환기, LED의 반도체층 (즉, 펌프 LED 성분), (예로서, 커버) 유리와 같은 광투과성 무기 성분의 표면으로, 또는 양 표면으로 임의의 적합한 방법을 이용하여 전달될 수 있다. 그러한 방법은 스핀 코팅, 나이프 코팅, 증기 코팅, 전사 코팅 및 당업계에 알려진 것과 같은 다른 방법을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 일부 접근법에서 결합 재료는 주사기 애플리케이터를 사용하여 적용될 수 있다.

[0062] 폴리실라잔 재료는 습기에 매우 민감하며 경화는 O₂에 매우 민감하다 (라디칼 경화). 따라서, 접착제는 바람직하게는 건조한 상자 내에 보관되고, 이 접착제는 질소 블랭킷(blanket)의 이용에 의하여 달성될 수 있는 바와

같이 바람직하게는 불활성 환경 중에서 적용된다.

- [0063] 폴리실라잔 재료는 열경화되고, 열경화 전에 바람직하게는 자유라디칼 중합에 의하여 부분적으로 경화된다. 폴리실라잔 광학 접착제의 열경화는 각종 온도에서 실시될 수 있다. 200℃ 이하, 바람직하게는 175℃ 또는 150℃ 미만의 경화 온도는 일반적으로 II-IV 반도체 재료의 파장 변환기와 LED를 손상시키지 않는다.
- [0064] 경화된 폴리실라잔 결합층은 비교적 긴 기간동안 일반적으로 열에 안정하다 (예로서, 125℃에서 20,000 시간). 이러한 열 안정성은 강한 청색광 조명 하에서 뚜렷하다. 양호한 광학 투명도, 즉 황변과 같은 광학 접착제의 변색이 실질적으로 없는 것과 함께 결합 강도가 충분히 유지된다. 바람직한 실시양태에서, 폴리실라잔 광학 결합층은, 적어도 160℃, 또는 170℃, 또는 180℃, 또는 185℃의 고온에서 1, 2, 3, 4 또는 5주 동안 노화 후, 적절한 결합 강도 및 양호한 광학 투명도를 나타낸다.
- [0065] 결합층들(110 및 140)은, 대부분의 빛이, 결합된 광투과성 성분, 예컨대 파장 변환기(108) 및 커버 시트(145) 및/또는 LED(102)를 통하여 파장 변환기(108)로 통과되도록 실질적으로 투명하다. 예로서, 90% 초과 광(예로서, LED (102)에 의해 방출된 광)은 결합층을 투과할 수 있으며, 또한 결합층에 의해 결합된 광투과성 무기 성분을 투과할 수 있다. 결합층들 (110 및 140)은 바람직하게는 무색이고, 결합층이 노화에 따라 색(예로서, 황색)을 생성하지 않기에 충분한 색상 안정성을 갖는다.
- [0066] 웨이퍼 다이싱을 용이하게 하기 위하여, 결합층들 (110 및 140)은 바람직하게는 높은 모듈러스의 재료로부터 제조된다. 본 명세서에 기재된 것과 같은, 폴리실라잔 중합체를 포함하는 광학 접착제는 유리하게는 폴리실록산 접착제 조성물보다 실질적으로 더욱 높은 모듈러스를 갖는다. 폴리실록산 접착제가 전형적으로 약 2~3MPa의 저장 모듈러스를 갖는 반면, 폴리실라잔 접착제 조성물은 적어도 약 1 기가파스칼(gigapascal: GPa) 이상의 저장 모듈러스를 전형적으로 갖는다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 모듈러스에서의 증가는, 개별 성분들(즉, 다이(die))로의 기계적 분리 동안, 깔끔한 절단 및 톱 등에 남는 접착제 잔여물의 감소와 관련된 것으로 추측된다. 일부 실시양태에서, (예로서, 다관능성) (메트)아크릴레이트 단량체를 더 포함하는 경화된 폴리실라잔 결합층은 적어도 2, 3 또는 4 기가파스칼(GPa)의 저장 모듈러스를 갖는다. 다른 실시양태에서, 폴리실라잔 결합층은, KION 사로부터 상표명 "HTT1880"하에 구매가능한 것과 같은 폴리실라잔 중합체만을 포함하며, 적어도 5 또는 6 GPa의 저장 모듈러스를 갖는다.
- [0067] 결합층 (110) 및 선택적으로 비교적 높은 열 전도성을 갖는 결합층 (140)을 이용하는 것이 일반적으로 바람직하며: 파장 변환기에서 광 변환은 100% 효율은 아니며, 결과의 열은 변환기의 온도를 상승시켜서, 색상 전이 및 광학 변환 효율에서의 감소를 일으킬 수 있다. 열 전도성은 결합 층(110)의 두께를 감소시킴으로써 그리고 상대적으로 높은 열 전도성을 갖는 결합 재료를 선택함으로써 증가될 수 있다. 접합 재료의 선택에 있어서 추가 고려사항은 LED와 파장 변환기와 접합 재료간의 상이한 열 팽창 결과로서 발생하는 기계적 응력의 가능성이다. 2가지의 제한사항이 고려된다. 결합 재료의 열팽창 계수(CTE)가 LED(102) 및/또는 파장 변환기(108)의 CTE와 크게 상이한 경우, 결합 재료는 유연하여, 즉 상대적으로 낮은 모듈러스를 가져서 재료가 변형하여 LED의 열 사이클링과 관련된 응력을 흡수할 수 있는 것이 바람직하다. 결합 층(110)의 접착 특성은 아래에서 더 상세하게 설명되는 바와 같이, 디바이스를 제조하는 데에 사용된 다양한 공정 단계들의 전체에 걸쳐서 LED(102)를 파장 변환기(108)에 결합시키기에 충분하다. 결합 재료와 LED(102) 반도체 층 사이의 CTE 차이가 작은 경우, 더 높은 계수를 갖고 더 강성인 결합 재료가 사용될 수 있다.
- [0068] 결합 재료(110) 및 선택적인 결합 재료(140)는 열 전도성을 증진시키고, 열팽창계수를 감소시키거나 또는 결합 층의 평균 굴절률 지수를 증가시키기 위하여 무기 나노입자를 포함할 수 있다. 적합한 무기 입자의 예로는 금속 산화물 입자, 예컨대 Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, ZnO, SnO₂, 및 SiO₂가 포함된다. SiO₂ 나노입자가 일반적으로 바람직하다. 기타 적합한 무기 나노입자에는 세라믹 또는 광밴드갭 반도체, 예컨대 Si₃N₄, 다이아몬드, ZnS, 및 SiC가 포함될 수 있다. 적합한 무기 입자는 박막 결합층 형성이 가능하도록 전형적으로 1미크론이하의(submicron) 크기이며, 방출 LED 및 파장 변환기 층의 방출의 스펙트럼 대역너비(bandwidth)에 걸쳐 실질적으로 비흡수성이다. 입자의 크기 및 밀도는 원하는 수준의 투과 및 산란을 달성하도록 선택될 수 있다. 무기 입자는 결합 재료 내에서 그들의 균일한 분산을 촉진하기 위해 표면 처리될 수 있다. 그러한 표면 처리 화학물질의 예에는 실란, 실록산, 카르복실산, 포스폰산, 지르코네이트 및 티타네이트 등이 포함된다.
- [0069] 일반적으로, 폴리실라잔 광학 접착제 및 결합층(110)에서의 용도에 적합한 기타 물질은 약 1.7 미만의 굴절률을 갖는 반면, LED 및 파장 변환기에 사용된 반도체 재료의 굴절률은 2는 충분히 넘고, 3보다 높을 수도 있다. 결합층(110)과 결합층(110)의 어느 한쪽 면 상의 반도체 재료의 굴절률간의 이러한 큰 차이에도 불구하고, 도 1에

서 예시된 구조물은 LED (102)로부터의 파장 변환기(108)로 광의 뛰어난 커플링을 제공한다는 것이 놀랍게도 발견되었다. 따라서, 결합층의 이용은 반도체 파장 변환기를 추출 효율에 대한 유해한 효과 없이 LED에 부착시키는데 효과적이며, 따라서 집적 웨이퍼 결합과 같이, 파장 변환기를 LED에 부착시키기 위해 비용이 더욱 많이 드는 방법을 이용할 필요가 없다.

[0070] 코팅은, 광투과성 무기 성분, 예컨대 커버 시트 (145), 파장 변환기 (108), 또는 LED (102) 중 어느 하나에 적용될 수 있거나, 또는 폴리실라잔 결합 재료에 대한 접착을 개선 및/또는 LED (102)에서 생성된 광에 대한 반사 방지 코팅으로서 작용하기 위하여 적용될 수 있다. 이들 코팅은 예로서, TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 및 기타 무기 또는 유기 재료를 포함할 수 있다. 코팅은 단층 또는 다층 코팅일 수 있다. 예를 들어 코로나 처리, O_2 플라즈마에 대한 노출 및 UV/오존에 대한 노출과 같은 표면 처리 방법이 또한 접착력을 향상시키기 위해 수행될 수 있다.

[0071] 일부 실시양태에서, LED 반도체 층(104)은 임의의 결합층(116)을 통하여 기판(106)에 부착되며, 전극(118 및 120)은 LED(102)의 하부 및 상부 표면 상에 각각 제공될 수 있다. 결합층(116)은 전형적으로 전도성 금속 뱀납 재료이다. 이러한 유형의 구조물은 LED가 질소화물 재료를 기초로 하는 경우 일반적으로 사용된다: LED 반도체 층(104)은 기판, 예를 들어 사파이어 또는 SiC 상에서 성장된 다음에, 다른 기판(106), 예를 들어 규소 또는 금속 기판으로 전달될 수 있다. 다른 실시 형태에서, LED는 예를 들어 사파이어 또는 SiC와 같은 기재(106)를 사용하고, 그 기재 상에 반도체 층(104)이 직접 성장된다.

[0072] 일부 실시양태에서, 도 2에 나타내고, 본 명세서에 참고문헌으로서 통합된 것과 같은 WO 2009/048704호에 설명된 것과 같은; LED (102)의 상부 표면(112)은, 평평한 상부 표면(112)에 비하여 LED로부터의 빛 추출을 증가시키는 텍스처화된(textured) 층이다. 상부 표면 상의 텍스처는 반도체층(104)에 평행하지 않은 표면부를 제공하는 임의의 적합한 형태일 수 있다. 예로서, 텍스처는 구멍, 움기, 피트(pit), 원뿔형, 피라미드형, 각종 기타 형태 및 상이한 형태들의 조합인 형태일 수 있으며, 이는 예로서 본 명세서에 참고문헌으로서 통합된 미국특허 제6,657,236호에 기재된 바와 같을 수 있다. 텍스처는 랜덤 특징부 또는 비랜덤 주기적 특징부를 포함할 수 있다. 특징부 크기는 대체로 1마이크로미터 미만이지만 수 마이크로미터만큼 클 수 있다. 주기성 또는 가간섭성 길이(coherence length)가 또한 1 마이크로미터 미만 내지 마이크로미터 스케일의 범위일 수 있다. 몇몇 경우들에서, 텍스처화된 표면은 문헌[Kasugai 등 in Phys. Stat. Sol. Volume 3, page 2165, (2006) 및 미국특허출원 공보 제2006/0001056호에 기재된 것과 같은 나방눈(moth-eye)형 표면을 포함할 수 있다.

[0073] 표면은 에칭(습식 화학 에칭, 건식 에칭 공정, 예컨대 반응성 이온 에칭 또는 유도 결합 플라즈마 에칭, 전기화학 에칭, 또는 포토에칭을 포함함), 포토리소그래피 등과 같은 다양한 기술을 사용하여 텍스처화될 수 있다. 텍스처화된 표면은 또한 반도체 성장 공정을 통해, 예를 들어 아일랜드링(islanding) 등을 촉진시키기 위한 비-격자 정합된 조성물의 신속한 성장물에 의해 제조될 수 있다. 대안적으로, 성장 기판 자체는 LED 층의 성장 개시 전에 전술된 임의의 에칭 공정을 사용하여 텍스처화될 수 있다. 텍스처화된 표면이 없으면, 광은 단지 LED 내에서의 그의 전파 방향이 추출을 가능하게 하는 각도 분포 내에 놓이는 경우에만 LED로부터 효율적으로 추출된다. 이러한 각도 분포는 LED의 반도체 층의 표면에서의 광의 내부 전반사에 의해 적어도 부분적으로 제한된다. LED 반도체 재료의 굴절률이 비교적 높기 때문에, 추출을 위한 각도 분포는 비교적 좁아진다. 텍스처 표면의 제공은 LED 내의 광을 위한 전파 방향의 재분포를 허용하여, 더 높은 비율의 광이 추출될 수 있다.

[0074] 다른 실시양태에서, 파장 변환기 및 파장-변환된 LED의 제조방법이 설명된다. 그 방법은 일반적으로 반도체 성분, 예컨대 파장 변환기, 펌프 LED 반도체 층, 또는 이의 조합물을, 폴리실라잔 중합체를 포함한 결합층을 이용하여 인접 성분에 결합시키는 것을 포함한다. 반도체 성분이 파장 변환기인 일부 실시양태에서, 인접 성분은 전형적으로 무기 광투과성 (예로서, 유리) 커버 시트 (245) 및/또는 펌프 LED 반도체층 (204)이다. 파장 변환기에 인접한 성분은, 본 명세서에 참고문헌으로서 통합된 미국특허 제7,541,610호에 기재된 것과 같은, 수렴 추출기(converging extractor)와 같은 또다른 광학 소자일 수도 있다. 반도체 성분이 펌프 LED인 다른 실시양태에서, 인접 성분은, 파장 변환기, 렌즈, 프리즘 또는 수렴 추출기와 같은 기타 광학 소자일 수 있다(본 명세서에 참고문헌으로서 통합된 WO 2008/083188호에 기재된 것과 같음). 어느 한 실시양태에서, 파장 변환된 LED는 도 2 및 3e에 나타낸 바와 같이, 커버 시트에 마주하는 반도체 파장 변환기에 인접한 펌프 LED 반도체 층을 포함한다.

[0075] 파장 변환 LED 디바이스를 구성하기 위한 일부 예시적인 공정 단계가 이제 도 3a 내지 도 3e를 참조하여 설명된다. 펌프 LED 웨이퍼(200)가 제공된다. 펌프 LED 웨이퍼는, LED 기판(206) 위에 걸친 LED 반도체 층(204)을 전형적으로 포함한다(도 3a 참조). 일부 실시양태에서, LED 반도체층(204)은 기판 (206) 상에서 직접

성장하고, 이 LED 반도체 층(204)은 결합층(216) (예로서, 금속 땀납)을 통하여 기판(206)에 부착된다. LED 층(204)의 상부 표면은 도 3a~3e에 예시된 것과 같은, 텍스처화 표면(212)일 수 있다. 웨이퍼(200)에는 이후의 와이어-결합(wire-bonding)에 사용될 수 있는 금속화된 부분(220)이 제공될 수 있다. 기판(206)의 하부 표면에는 금속화된 층(218)이 제공될 수 있다. 웨이퍼(200)는 메사스(mesasa)(222)를 생성하도록 에칭될 수 있다. 결합 재료 층(210)은 웨이퍼(200) 위에 배치된다. 이러한 결합 재료(210)는 폴리실라잔을 포함할 수 있거나 또는 대안적인 조성물을 포함할 수 있다.

[0076] 변환기 기판(224) 상에서 성장한, 다층화된 반도체 파장 변환기(208)는 도 3b에 나타난 바와 같이, 폴리실라잔 결합층(210)에 부착된다.

[0077] 파장 변환기(208)는 임의의 적합한 방법을 이용하여 폴리실라잔 결합층에 부착될 수 있다. 예를 들어, 접착제와 같은 결합 재료의 측정된 양이 실온의 열판 상에 놓인 웨이퍼(200, 208) 중 하나에 적용될 수 있다. 그 다음, 파장 변환기(208) 또는 LED 웨이퍼(200)가 임의의 적합한 방법을 사용하여 결합 층에 부착될 수 있다. 그 다음, 예를 들어, 웨이퍼(200, 200)의 평탄한 표면은 상하로 대략 정렬될 수 있고 알려진 질량을 갖는 중량체(weight)가 웨이퍼(200, 208)의 상부에 부가될 수 있어 결합 재료가 웨이퍼의 에지로 유동하는 것을 촉진할 수 있다. 그 다음, 열판의 온도가 상승되어 결합 재료를 경화시키기에 적합한 온도에 유지될 수 있다. 그 후, 열판이 냉각될 수 있고 중량체가 제거되어 아교 결합된 변환기-LED 웨이퍼 조립체를 제공할 수 있다. 다른 접근법에서, 선택된 접착성 중합체 재료의 시트가 웨이퍼 형상으로 다이 절단된 전사 라이너를 사용하여 웨이퍼에 적용될 수 있다. 그 다음, 웨이퍼는 다른 웨이퍼에 정합되고 결합 재료는 예를 들어 위에서 설명한 바와 같이 열판 상에서 경화된다. 다른 접근법에서, 결합 재료의 균일 층이 파장 변환기 웨이퍼의 표면에 사전 적용될 수 있고 웨이퍼(200, 208)가 결합될 준비가 되는 시간까지 접합 재료의 노출 표면이 제거 가능한 라이너로 보호될 수 있다. 경화성 결합 재료의 경우, 여전히 그의 접착 특성을 유지하면서 취급을 위해 충분히 높은 점성 및/또는 기계적 안정성을 갖도록 결합 재료를 일부 경화시키는 것이 바람직할 수 있다. 열경화에 의하여 부분 경화를 달성할 수 있다. 그러나, 부분 경화는 다중(메트)아크릴레이트 단량체를 더 포함하는 폴리실라잔 결합층을 광경화함으로써 달성하는 것이 더 바람직하다.

[0078] 이어서, 변환기 기판(224)는 도 3c에 도시된 결합된 웨이퍼 구조를 생성하기 위해 에칭 제거될 수 있다.

[0079] 추출 특징부(extraction feature)가 에칭되면, 파장 변환기(208)는 폴리실라잔 중합체 및 임의의 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는 결합층(240)을 이용하여 무기 광투과성 (예로서, 유리) 커버 시트(245)에 결합되며, 이는 도 3d에 나타난 바와 같다. 무기 광투과성 (예로서, 유리) 커버 시트를 파장 변환기(208)에 대하여 적절하게 배치한 후, 폴리실라잔 광학 접착제를 경화시킨다. 한 실시양태에서, 이 방법은 폴리실라잔 결합층을 열경화시키는 것을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 폴리실라잔 조성물은 자유라디칼 중합성 (메트)아크릴레이트 단량체를 포함한다. 폴리실라잔 광학 접착제는 먼저 방사선 경화에 의하여 부분 경화되어 조립된 성분들의 배치를 유지하고, 이어서 폴리실라잔 중합체의 완전한 경화를 위하여 열경화된다.

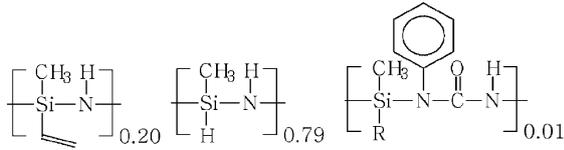
[0080] 바이아(Via) (226)를 그 후 파장 변환기(208)를 통해 에칭하고, 결합 재료(210)는 금속화된 부분(220)에 노출시키며, 이는 도 3e에 나타난 바와 같다.

[0081] 복수의 LED가 일반 기판 상에 제작된 실시양태의 경우에서, 이 방법은 파장 변환된 발광 다이오드를 개별적인 파장 변환된 LED 다이로 (예로서, 기계적으로)분리시키는 것을 더 포함한다. 도 3e를 참조하면, 웨이퍼는 예로서 웨이퍼 톱을 이용하여, 그어진 선(228)에서 절단되어 별개의 파장 변환된 LED 디바이스를 생성할 수 있다. 웨이퍼로부터 개별 소자를 분할시키기 위해 다른 방법, 예를 들어 레이저 스크라이빙(laser scribing) 및 워터젯 스크라이빙(water jet scribing)이 사용될 수 있다. 비아를 에칭하는 것 외에, 절단 단계 중 파장 변환기 층 상의 응력을 감소시키기 위해서 웨이퍼 톱 또는 다른 분할 방법을 사용하기 전에 절단선을 따라 에칭하는 것이 유용할 수 있다.

[0082] 본 발명에서 설명된 폴리실라잔 광학 접착제의 광학 투명도 및 열안정성 면에서, 본 명세서에 설명된 것과 같은 이러한 폴리실라잔 광학 접착제는 기타 광학 기판, 성분 및 디바이스에 대한 광학 접착제로서의 용도에 적합한 것으로 추측된다. 본 발명에서 설명된 폴리실라잔 광학 접착제는 열경화되기 때문에, 이러한 광학 접착제로 결합된 성분 또는 기판은 전형적으로 열경화 온도보다 실질적으로 더 높은 유리 전이온도를 갖는다. 예로서, 이러한 광학 접착제로 결합된 성분, 및/또는 기판 조립체는 전형적으로 열안정성이다. 바람직한 실시양태에서, 기판은 적어도 150°C, 또는 200°C, 또는 250°C 이상의 Tg 를 갖는다. 이에 따라, 광학 접착제는 예컨대 전자 조명 디스플레이 장치의 성분의 경우에서와 같이 기판 및 하나 이상의 무기 재료로 구성된 성분을 결합하는데 특히 유용하다.

[0083] 실시예

[0084] KION Corporation (Clariant 계열사)(Huntington Valley, PA 소재)로부터, 하기에 나타낸 가능한 구조를 갖는, 상표명 HTT1880의 폴리실라잔 중합체 (PSZ)를 획득하였다:



[0085]

[0086] SR351LV는 Sartomer USA, LLC(Exton, PA 소재)로부터 상표명 SR351LV로 획득된 저점도 트라이메틸올프로판 트리아아크릴레이트 (TMPTA, Mn 296)이다.

[0087] SR444는 Sartomer USA, LLC, (Exton, PA 소재)로부터, 상표명 SR444로 획득된 펜타에리트리톨 트리아아크릴레이트 (용매 0.1%; 물, 0.5%; Mn: 298)이다.

[0088] SR295는 Sartomer USA, LLC, (Exton, PA 소재)로부터, 상표명 SR295로 획득된 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(물, 0.1%; 용매, 0.1%; 산, 0.05%, Mn: 352, 용점. 15~18C)이다.

[0089] SR399LV는 Sartomer USA, LLC, (Exton, PA 소재)로부터, 상표명 SR399LV로 획득된, 저점도 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 (Mn: 525)이다.

[0090] SR9041은 Sartomer USA, LLC, (Exton, PA 소재)로부터, 상표명 SR9041로 획득된, 펜타아크릴레이트 에스테르 (용매, 0.1%; 물 0.2%; 산, 0.1%)이다.

[0091] DCP는 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI 소재)로부터 획득된 다이쿠밀 퍼옥사이드로, 열개시제로서 사용되었다.

[0092] DMAP는 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI 소재)로부터 획득된 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논 (IRGACURE 651로서도 알려짐)으로, UV 개시제로서 사용되었다.

[0093] 실시예 1

[0094] 폴리실라잔-아크릴레이트 배합된 접착제를 이용하여 유리 웨이퍼에 접착된 II-VI 변환층으로 이루어진 단색 소판(Monochrome platelet)을 제작하였다. 출발 기판은 GaInAs 완충층에 이어 최상부에 II-VI 변환층이 있는 InP 바닥 기판층으로 이루어졌으며, 예로서 W02009/048704호에 기재되어 있는 것과 유사하게, 분자 빔 에피택셜 (molecular beam epitaxial: MBE) 공정을 이용하여 성장시켰다.

[0095] II-VI 재료의 최종 LED 디바이스로의 접착을 촉진시키기 위하여, 300nm의 질화규소 (Si₃N₄) 및 100nm의 SiO₂를 약 100°C에서 플라즈마 화학 기상 증착 (PECVD) 방법을 이용하여 II-VI 층 위에 증착시켰다. Si₃N₄ 및 SiO₂ 층을 코팅시키기 전에, II-VI 재료 표면을 120초 동안 O₂ 플라즈마를 이용하고 그 후 16초 동안 아르곤 플라즈마를 이용하여 반응성 이온에칭(RIE)시켰다.

[0096] II-VI 재료 중 Si₃N₄/SiO₂ 코팅된 면을 임시 유리 캐리어 기판(temporary glass carrier substrate)에 결합시켜 InP 기판 및 GaInAs 완충층의 제거를 도왔다. 이를 달성하기 위하여, 먼저 II-VI/InP 웨이퍼를 원하는 크기로 쪼갠 후, 아세톤, 메탄올 및 IPA를 이용하여 세정하고 이어서 질소 가스를 이용하여 건조시켰다. 유리 담체 기판을 적절한 크기로 절단하고 동일한 절차를 이용하여 세정하였다. 왁스 분말 (Rahway, NJ소재의 Frank B. Ross Co., Inc.로부터 획득한, ROSS WAX 160)을 유리 기판에 적용하고, 핫 플레이트(hot plate)를 이용하여 205C에서 용해시켰다. II-VI 샘플을 왁스 위에 놓고 거품을 제거하기 위하여 유리 위에서 미끄러트렸다. II-VI/InP 웨이퍼 및 유리를 핫플레이트에서 치우고 방냉시켰다. 그 후, InP층을 거칠게하는 공정(roughening) 및 에칭 공정에 의한 2단계 공정으로 InP 기판을 제거하였다. 거칠게하는 공정은 샘플을 수반 중에 편평하게 놓고, 500 그리트(grit)의 사포를 이용하여 전체 표면이 무광 마감(matte finish)이 될때까지 사포질하여 수행되었다. 그 후 샘플을 세정 및 건조시켰다. HCl:H₂O의 3:1 용액에 샘플을 50~60 분 동안 침지시켜 InP를 에칭 제거하였다. 샘플을 탈이온수 (DI)로 헹구고, N₂ 가스를 이용하여 건조시켰다.

[0097] InP를 에칭으로 제거하고, InGaAs 완충층은 아디프산, 탈이온수, 수산화암모늄 및 과산화수소로 이루어지는 산

성 용액 중에서 제거시켰다. 에칭 시간은 약 10 분이었으며, 이 기간에 투명한 거울같은(specular) II-VI 층이 드러났다. 샘플을 DI 수로 철저히 행구고 건조시켰다.

[0098] II-VI 변환층 중에 광이 포획되는 것을 방지하기 위한 추출 특징부를, 리소그래피 시스템(lithography system)을 이용하여 1미크론의 피치(pitch)를 갖는 정사각형 어레이(array)의 특징부를 패터닝하여 최상층에 형성하였다. HBr:BR₂ 에칭제를 이용하여 15초 초과와 에칭 시간으로 II-VI 재료에 패턴을 에칭하였다. 에칭 시간은 원하는 에칭 깊이에 의하여 결정하였다. 패턴을 에칭한 후, 포토레지스트(photoresist)를 제거하고 PECVD 기술을 이용하여 추출 특징부를 60nm Si₃N₄로 코팅하였다.

[0099] 다음 단계는 II-VI 변환된 층을 0.5 mm 두께의 유리 커버에 결합시키므로써 소판(platelet)을 형성하고자 하였다. 접착제는 폴리실라잔 (HTT 1800), 5 중량% 다관능성 아크릴레이트(SR295) 배합물, 및 각각 1 중량%의 2종의 개시제, 즉 다이쿠밀 퍼옥사이드 (DCP)와 2,2 다이메톡시-2 페놀 아세토페논 (DMPAP)을 포함하였다. PSZ-아크릴레이트 접착제를 다음 순서에 따라 제조하였다: 1) 0.02그램의 열 및 UV 개시제를 병 안에 칭량하였다; 2) 0.1그램의 SR295를 첨가한 후 2그램의 PSZ를 첨가하였다; 3) 조성물을 질소 분위기의 글로브 박스 내에 하룻밤 동안 두거나, 또는 70°C 오븐에서 10분 동안 두어 UV 및 열 개시제를 용해시켰다; 4) PSZ 용액을 진공 오븐(실온) 중에서 68 kPa 진공으로, 1.5시간 동안 탈기시켰다; 5) 이 혼합물이 담긴 병을 진공오븐에서 꺼내어 병뚜껑을 연 채로 5분 내지 10분 동안 질소 분위기 중에 두었다; 그리고 6) 그 후 질소 환경 중에 있는 동안 병뚜껑을 닫았다.

[0100] 결합시키기 전에, 소판용 커버 유리를, 스핀(spinning) 동안 차례대로 분무되는 아세톤, 메탄올 및 아이소프로필 알코올(IPA)을 이용하여, 3000 rpm의 스핀 코팅기 상에서 세정하였다. 마지막 용매 행구 후, 별도 30초 동안 스핀시켜서 커버 유리를 건조시켰다. II-VI 샘플을 아세톤, 메탄올 및 IPA 중에서 신속하게 행구어 세정하고 질소 중에서 건조시켰다.

[0101] II-VI 변환된 층을 유리 커버에 결합시키기 위하여, PSZ 접착제 한방울을 피펫을 이용하여 세정된 커버 유리 위에 분배하였다. 핀셋을 이용하여 임시 캐리어 유리의 뒷면 상에 압력을 가하면서, II-VI 샘플을 II-VI 면을 아래로 하여 PSZ 점적물 상에 놓았다. 샘플 가장자리 주변의 과량의 PSZ는 면봉으로 닦아내었다. 접착제 경화는 접착제의 UV 노출에 의하여, 유리면에서부터 개시되었다. (접착제의 B-단계화를 위한 UV 노출은, 다량 노출 시스템인, EFOS NOVACURE UV 광원에서, 90초, 75 mW/cm²의 5 사이클을 사용하여 달성되었다). PSZ를 열경화시키기 위하여, 샘플을 소판-유리면을 아래로 하여 120°C의 핫플레이트 상에서 10분동안 놓아두었다. 최종 경화를 위하여, 핫플레이트 온도를 60분 동안 170°C로 올렸다.

[0102] 왁스가 170°C 핫플레이트 상에서 연화되었을 때, 임시 캐리어 유리를 이 면에 대하여 밀어서 떼어내었다. 샘플을 방냉하고, 임시 왁스는 아세톤을 이용하여 제거하였다.

[0103] 소판을 개별화(singulating)하기 전에, 샘플을 100°C 핫플레이트 상에 놓고 저온 왁스를 적용하여 II-VI의 최상부 표면을 보호하였다. 샘플을 무균실 와이프(wipe) 상에서 털고, 커버 유리 표면을 아세톤에 담갔던 면봉으로 먼저 닦고, 그 후 아이소프로필 알코올에 담갔던 면봉으로 닦았다. UV-유리 다이싱 테이프(UV-release dicing tape) (Santa Clara, CA 소재의 Nitto Denko America, Inc.)를 커버 유리 표면에 적용하여 다이싱 동안 캐리어를 변환기 조립체에 제공하였다. 샘플을 그 후 Disco 모델 DAD522 다이싱 톱(Santa, Clara, CA소재의 Disco Hi-Tech America, Inc.)을 이용하여 개별적인 소판들 (가로 세로, 1.0 mm × 1.0 mm)로 다이싱하였다. 다이싱 후, 아세톤을 이용하고, 이어서 메탄올 및 아이소프로필 알코올로 행구어, 보호 왁스층을 제거하였다. 30초 동안 75 mW/cm²에서의 UV 다량 노출 후 커버 유리로부터 다이싱 테이프를 유리시켰다. 접착제의 다이싱된 가장자리를 검사하였으며, 폴리실라잔 접착제의 스트링잉(stringing)은 없는 것으로 드러났다.

[0104] 실시예 2

[0105] 실시예 2를 위하여, PSZ (HTT 1800) - 각각 1 중량%의 2종의 개시제, 다이쿠밀 퍼옥사이드 (DCP) 및 2,2 다이메톡시-2 페놀 아세토페논 (DMPAP)을 포함하는 5 중량% 아크릴레이트 접착제 (SR9008)를, 실시예 1에 기재된 공정을 이용하여 제조하였다.

[0106] 실시예 1 및 2의 색상 안정성 및 투과%

[0107] 편의상, 다음 실험은 경화 공정을 제외하고 대기 중에서 실시하였다.

[0108] 실시예 1과 실시예 2의 접착제 약 10 마이크로리터를 미리 세정된 유리 슬라이드 상에 각각 분배하였다 (2.5 cm

× 2.5 cm). 유리 슬라이드를 탈이온수, 아세톤 및 메탄올을 순서대로 이용하여 초음파 조 내에서 세정하였다. 질소가스를 불어서 슬라이드와 커버 슬립(slip)을 건조시켰다. (유리 슬라이드에 대해 상기 설명된 바와 같이) 미리 세정된 유리 커버 슬립 (1 cm × 1 cm)을, 접착제 점적물 상의 각 유리 슬라이드 위에 놓고 커버 슬립을 살짝 눌러서 접착제가 펼쳐지도록 하였다. 각 슬라이드-접착제-커버 슬립을, EFOS NOVACURE UV 광원을 이용하여, UV광으로 5분 동안 조사하였다. 365 nm에서의 광원의 강도는 20 mW/cm²이었다. UV 노출 (예로서, 경화) 후, 슬라이드를 120℃로 설정된 오븐에 15분 동안 두고, 오븐 온도를 170℃로 올렸다. 접착제를 170℃에서 1시간 동안 열경화시키고, 평가를 위하여 샘플을 실온에서 방냉시켰다.

[0109] 경화된 샘플 (유리 슬라이드 사이에서 경화된)을 185℃ 오븐에서 노화시키고, UV-VIS 분광기술로 모니터링하였다. 185℃에서 3주 노화 후, 실시예 1은 투명하였으며, 이는 뛰어난 열안정성을 나타낸다. 실시예 2의 샘플은 투명하였으나, 가장자리가 황색이었다.

[0110] 1, 2 및 3주 후, 실시예 1의 투과%는 약 375 nm 내지 700 nm 범위의 파장에 대하여 91~92%였다. 1, 2 및 3주 후, 실시예 2의 투과%는 약 450 nm 내지 700 nm 범위의 파장에 대하여 91~92%였다. 400 nm의 파장에서의 투과%는 약 88%였다.

[0111] 실시예 3 내지 8

[0112] 실시예 1에 기재된 공정을 이용하여, PSZ (HTT 1800)와 각종 아크릴레이트 단량체의 혼합물을 포함하는 다양한 다른 접착제를 제조하였다. 아크릴레이트 단량체 및 그 농도를 하기 표에 기재하였다:

실시예:	사용된 아크릴레이트:
3	10중량% SR295
4	5중량% SR399LV
5	5중량% SR444
6	5중량% SR351LV
7	5중량% SR9041
8	5중량% SR9012

[0113]

[0114] 실시예 3의 투과%를 앞서 설명된 것과 같이 평가하였다. 185℃에서 4주 노화 후, 실시예 3은 열안정성인 것으로 나타났다.

[0115] 실시예 1 및 3의 열안정성 연구는 열-중량분석 (TGA)을 이용하여 수행하였다. 시험 결과는, 이러한 접착제가 열안정성이고 약 200℃까지 또는 그 이상의 온도에서 사용가능하다는 것을 나타내었다.

[0116] 185℃에서 5주 노화 후, 실시예 3의 투과%는 400 nm 내지 700 nm의 파장에 대하여 90% 내지 93%의 범위였다.

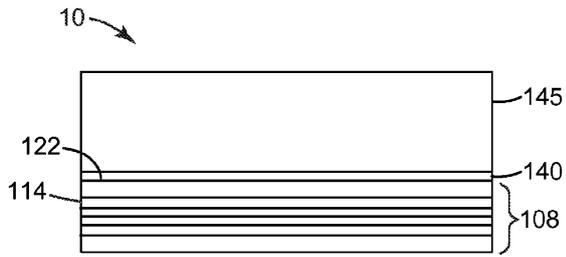
[0117] 185℃에서 5주 노화 후, 실시예 4 내지 8의 투과%는 400 nm의 파장에서 적어도 89%이고, 약 450 nm의 파장에서 91~93%였다.

[0118] 실시예 9

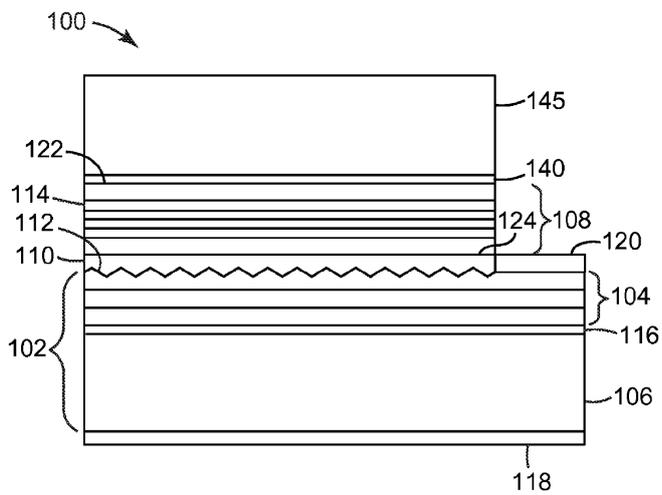
[0119] 실시예 9를 위하여, 실시예 1에 기재된 공정을 이용하여, 1중량%의 열개시제인 다이쿠밀 퍼옥사이드 (DCP)만을 포함하는 순수한 PSZ (HTT 1800) 샘플을 제조하였다. 노화 시험을 위하여, PSZ 접착제를 이용하여 유리 슬라이드를 상기 설명된 것과 같이 제조하였다. 색상 안정성 및 투과%를 앞서 설명된 것과 동일한 방식으로 평가하였다. 185℃에서 5주 노화 후, 실시예 9는 가시적인 색상 변화는 없었으며, 투과%는 400 nm 내지 700 nm의 파장에 대해서 91~92%로 안정하였다.

도면

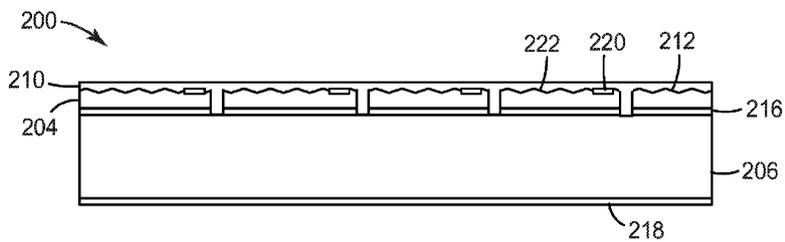
도면1



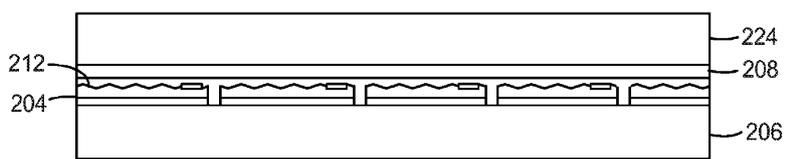
도면2



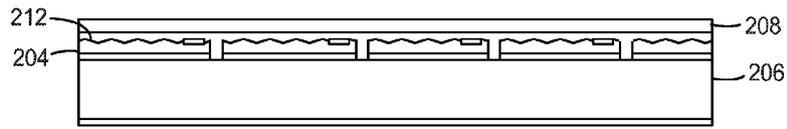
도면3a



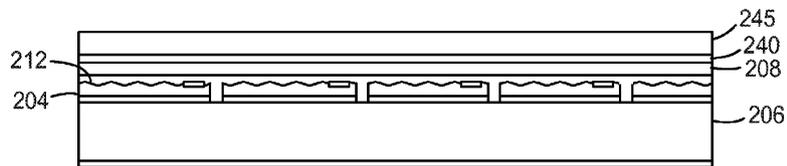
도면3b



도면3c



도면3d



도면3e

