



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510064945.0

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100413101C

[22] 申请日 2002.1.24

[21] 申请号 200510064945.0

分案原申请号 02800161.3

[30] 优先权

- [32] 2001. 1. 24 [33] JP [31] 2001 - 16367
- [32] 2001. 1. 31 [33] JP [31] 2001 - 24794
- [32] 2001. 2. 21 [33] JP [31] 2001 - 45659
- [32] 2001. 3. 19 [33] JP [31] 2001 - 78322
- [32] 2001. 3. 30 [33] JP [31] 2001 - 101924
- [32] 2001. 9. 28 [33] JP [31] 2001 - 301833
- [32] 2001. 9. 28 [33] JP [31] 2001 - 302390
- [32] 2001.10. 2 [33] JP [31] 2001 - 306707

[73] 专利权人 日亚化学工业株式会社

地址 日本德岛县

[72] 发明人 阪野显正 阪井一彦 冈田雄志

梅津利彦

[56] 参考文献

- JP2000223752A 2000.8.11
- CN1207206A 1999.2.3
- US5882949A 1999.3.16
- US6060729A 2000.5.9
- JP2000 - 31532A 2000.1.28

审查员 张清涛

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈长会

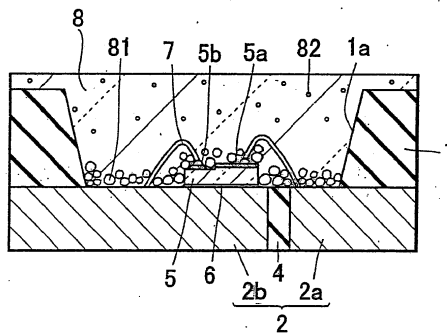
权利要求书 2 页 说明书 49 页 附图 14 页

[54] 发明名称

发光二极管及其制造方法

[57] 摘要

一种含有 LED 晶片的发光二极管，所述 LED 晶片具有由氮化物化合物半导体制成的发光层，以及含有荧光物质的透光性树脂，所述荧光物质可吸收 LED 晶片发出的光的至少一部分而发出不同波长的光，其中荧光物质包括小粒径荧光物质与大粒径荧光物质，大粒径荧光物质在透光性树脂中分布于 LED 晶片附近而形成波长转换层，小粒径荧光物质在透光性树脂中分布于波长转换层的外面。



1. 一种发光二极管，包括：

封装体，其具有：由构成正负电极的一对金属薄板组成的金属基底，所述正负电极通过用于彼此电绝缘的树脂绝缘体连接在一起；结合到所述金属基底的一侧上的所述金属基底的周围从而形成安装区的侧壁；

安装于所述安装区的 LED 晶片，和；

充填于所述安装区以封住所述 LED 晶片的透光性树脂，其中所述透光性树脂含有填充剂；

其中，所述透光性树脂为从所述安装区在所述侧壁的顶部上连续形成，所述透光性树脂的顶部是平坦的并且基本上与所述金属基底平行，以及，所述透光性树脂的外周侧面基本上与所述封装体的外周侧面相平齐，

其中所述填充剂含有可吸收由所述 LED 晶片发出的光的至少一部分并且发出不同波长的光的荧光物质，其中，所述荧光物质含有小粒径荧光物质与大粒径荧光物质，所述大粒径荧光物质分布于所述透光性树脂中的所述 LED 晶片附近而形成波长转换层，所述小粒径荧光物质分布在所述透光性树脂中的所述波长转换层的外面，

其中所述大粒径荧光物质的粒径分布的波峰粒径值是所述小粒径荧光物质的粒径分布的波峰粒径值的 20 倍-90 倍。

2. 根据权利要求 1 的发光二极管，其中所述荧光物质的中值粒径设定于 15 μm -50 μm 的范围。

3. 发光二极管的制造方法，所述发光二极管包含：

封装体，其具有：由构成正负电极的一对金属薄板组成的金属基底，所述正负电极通过用于彼此电绝缘的树脂绝缘体连接在一起；结合到所述金属基底的一侧上的所述金属基底的周围从而形成安装区的侧壁；

安装于所述安装区的 LED 晶片，和；

充填于所述安装区以封住所述 LED 晶片的透光性树脂，其中所述透光性树脂含有填充剂；

其中，所述透光性树脂为从所述安装区在所述侧壁的顶部上连续形

成，所述透光性树脂的顶部是平坦的并且基本上与所述金属基底平行，以及，所述透光性树脂的外周侧面基本上与所述封装体的外周侧面相平齐，

其中所述填充剂含有可吸收由所述LED晶片发出的光的至少一部分并且发出不同波长的光的荧光物质，其中，所述荧光物质含有小粒径荧光物质与大粒径荧光物质，所述大粒径荧光物质分布于所述透光性树脂中的所述LED晶片附近而形成波长转换层，所述小粒径荧光物质分布在所述透光性树脂中的所述波长转换层的外面，

所述方法包括如下步骤：

第一步：通过将具有多个通孔的绝缘基板与具有被对应于所述通孔的树脂绝缘体分隔的部分的金属基板结合，制备由多个封装体组成的封装体组件，其中所述多个通孔相应于所述安装区集合在一起；

第二步：在由通孔形成的各封装体的安装区内安装LED晶片；

第三步：通过使用具有对应于相应于所述安装区集合在一起的所述通孔的开口的掩模进行油印，从而将所述透光性树脂涂布并固化在所述绝缘基板的表面上和所述通孔内；

第四步：将具有涂布在其上的透光性树脂的所述封装体组件分成各个封装体。

4. 根据权利要求3的发光二极管的制造方法；其中所述油印在重复减压及加压循环的同时进行。

发光二极管及其制造方法

本申请为申请人提交的发明名称为“发光二极管、光学半导体元件及适用的环氧树脂组合物及其制造方法”、申请日为2002年1月24日、申请号为02800161.3 (PCT/JP02/00484)的分案申请。

技术领域

本发明涉及一种光学半导体元件，例如可利用于液晶显示器的背灯、全彩显示器、开关内照明灯、照明用光源、各种指示器或交通信号灯等主要为表面安装型的发光二极管，与其制造方法，及适用于该发光二极管的耐光性及挠曲性高的透明性环氧树脂组合物。

背景技术

近来已开发出蓝色光为可呈高辉度发光的半导体发光元件，即利用氮化物半导体($\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$)，的LED晶片。基于氮化物半导体的发光元件为与利用其他的GaAs、AlInGaP等材料且发出红色至黄绿色的发光元件比较，具有输出功率高且受温度引起的色偏移小等优点，但是，至今有在具有绿色以上波长的长波区域很难得到高输出的缺点。另外，在此LED晶片上配置一可吸收从LED晶片放出的蓝色光的一部份而黄色可发光的萤光物质即YAG:Ce萤光体等，而白色为可发光的发光二极管也已由本申请人开发，参见申请(国际公开号WO 98/5078)。

尽管1晶片2端子的结构比较简单，但是这种发光二极管能够由凸透镜输出白色光(其为来自电气连接于导线电极的LED晶片的光、与被覆LED晶片的透光性树脂中所含有的YAG:Ce等萤光物质的光的混色光)。

此外，此发光二极管通过调节萤光物质的使用量，将从发光二极管所放出的混色光调整成略带蓝的白色至略带黄的白色等的任意色。添加颜料也可得到例如黄色光或红色光。

然而，随着发光二极管应用领域日益广泛，出现了可对发出高辉度的发光二极管的需求。

此外，近年来，广泛使用晶片型的发光二极管，作为开关内照明、全色显示器、液晶显示器背光等的光源。晶片型的发光二极管的结构，为使用一种具有可收藏发光元件晶片的凹部的封装体（package），于该封装体的凹部电气连接发光元件晶片，并包覆发光元件晶片的方式形成透光性树脂而封住。

另外，由于当今光学半导体技术的快速进步，光学半导体元件趋向高输出功率化及短波长化，例如，在使用氮化物半导体的发光二极管中，通过构成发光层的组成的元素而可在主发光峰约 365 nm 至 650 nm 的任意发光峰发光，即使以 550 nm 以下的可见光（具体上近紫外线至蓝绿色光等）于氮化物半导体的发光层利用多重量子井结构也可发出 5 mW 以上的高输出功率。此高输出功率产生新的问题。即，可发出或接受如此高能量光的光学半导体元件中，光引起的模塑树脂的劣化，或，通过热缓和发生于模塑树脂与光学半导体晶片之间的应力成为特别重要的课题。

在特开平 2000-196151 号公报中，公开了以脂环族环氧树脂作为主体的模塑树脂取代一般双酚型环氧树脂。以脂环族环氧树脂作为主体而以酸酐使其固化的环氧树脂组合物，由于主骨架上几乎不含成为光劣化原因的碳-碳间的双键，因此，长时间的光照射后模塑树脂的劣化也很少，此外，挠曲性相当好，因此，热应力也很难造成半导体晶片的损伤。

但是，在半导体晶片直接安装于基板表面的表面安装型元件（=SMD型、SMD；Surface Mounted Device）中，必须使模塑树脂形成薄膜，故无法使用酸酐固化型的环氧树脂。即，表面安装型元件的模塑树脂一般必须形成约 1 mm 以下的薄膜，因此，所涂布的环氧树脂混合液与外气的接触面积很广。但是，酸酐固化剂的挥发性、吸湿性很高，而且，以酸酐固化剂而进行固化必须要 5-20 小时的比较长的时间，因此，固化中酸酐固化剂会引起吸湿或挥发，环氧树脂的固化进行不正常。引起固化不良的环氧树脂由于无法发挥树脂原来的性能，而造成耐光性或耐热性大幅降低。

因此，用于如表面安装型元件的薄膜涂布的，并不是酸酐固化剂，而一般使用芳香族硫鎓盐等阳离子固化剂。阳离子固化剂因挥发性低，与环氧树脂的混合液涂布于薄膜时，也可进行良好的固化。

但是，阳离子固化剂因原本易吸收蓝色以下的短波长光，因此，受阳离子固化剂而固化的环氧树脂由于照射短波长光易引起黄变。因此，要将被阳离子固化剂所固化的环氧树脂组合物使用于一可发出或接受蓝色以下的短波长光的光学半导体元件是很难的。此外，由阳离子固化剂引起的固化反应几乎只通过环氧基间的开环反应来进行，所得到的环氧树脂组合物具有醚键比较规则排列的三维网状结构，且挠曲性低。因此，使用一受阳离子固化剂固化的环氧树脂作为光学半导体元件的模塑树脂情形下，光学半导体元件的加热、冷却时在光学半导体晶片与模塑树脂之间会产生很大的应力，易造成光学半导体晶片的龟裂或导线断裂。

为改善一使用阳离子固化剂而固化的环氧树脂组合物的挠曲性，也可于固化的环氧树脂中混合单缩水甘油基醚、多元醇缩水甘油基醚、叔羧酸单缩水甘油基醚等的低分子量的反应性稀释剂。但是，混合这种反应性稀释剂时，为避免环氧树脂的固化，必须增加阳离子固化剂的使用量，从而使环氧树脂组合物的黄变问题更加严重。

发明内容

为满足对于上述氮化物半导体的发光二极管的各种要求而开发了本发明，本发明的目的在于如下几个方面：

本发明的一个目的在于提供一种发光特性更优异的波长转换型发光二极管。

本发明的另一个目的在于提供一种大规模生产性能良好的发光二极管的制造方法。

本发明的再一个目的在于提供一种在以阳离子固化剂进行固化的同时不易黄变，并且挠曲性优良的环氧树脂组合物，并通过将这样的环氧树脂组合物利用于模塑树脂，提供耐光性及耐热性优良的发光二极管。

为达到上述目的，本发明的第一种发光二极管包含：具有由氮化物化合物半导体形成的发光层的 LED 晶片，及一种可吸收自该 LED 晶片发出的光的至少一部分并发出不同波长光的荧光物质的透光性树脂。

所述荧光物质含有小粒径荧光物质与大粒径荧光物质，所述大粒径荧光物质在所述透光性树脂中分布于 LED 晶片附近从而形成波长转换层，

所述小粒径荧光物质在所述透光性树脂中分布于所述波长转换层的外面。

在具有上述结构的第一种发光二极管中，由大粒径荧光物质所构成的波长转换层可有效地改变光色，同时分散于其外周的小粒径荧光物质可抑制颜色不规则。

在本发明的第一种发光二极管中，所述大粒径荧光物质的粒径优选通过将粒径控制在 $10\ \mu\text{m}$ - $60\ \mu\text{m}$ 范围内而制备，由此，可使所述大粒径荧光物质比较稀疏地分布于所述透光性树脂中的 LED 晶片附近，从而可有效发挥波长变换功能。

本发明的第一种发光二极管中，所述小粒径荧光物质通过将粒径控制在 $0.2\ \mu\text{m}$ - $1.5\ \mu\text{m}$ 范围内而制备，由此，可防止小粒径荧光物质的沉淀，并且可有效发挥光的散乱功能，从而可更有效抑制色彩不规则。

还可优选地，所述大粒径荧光物质的粒径分布谱峰粒径值优选为所述小粒径荧光物质的粒径分布谱峰粒径值的 20-90 倍，由此，可提高光的取出效率。

本发明的第二种发光二极管含有：由半导体制成的发光元件、及含有一种可吸收该发光元件发出的光的至少一部分而发出不同波长光的荧光物质的透光性树脂；其中该荧光物质的特征在于其体积基准粒度分布曲线，所述曲线在累积值为 0.01 vol%-10 vol%之间的区域是平坦的。采用这种结构可得到具有高辉度和高输出功率的发光二极管。

本发明的第二种发光二极管中，优选地，荧光物质由以所述平坦区域为界的小粒径荧光物质及大粒径荧光物质组成，所述大粒径荧光物质的粒径分布谱峰粒径值优选为小粒径荧光物质的粒径分布谱峰粒径值的 20-90 倍，这样，可得到具有高光取出效率的发光二极管。

在本发明的第一与第二种发光二极管中，荧光物质的中值粒径优选为 $15\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ ，由此，可提高发光效率并得到辉度高的发光二极管。此外，可抑制可能影响光学特性的密集沉淀的形成。

在本发明的第一与第二种发光二极管中，中值粒径的粒径分布值若为 20-50%的范围，可减少粒径变化，由此可抑制色彩不规则，得到具有良好对比的发光。

此外，在本发明的第一与第二种发光二极管中，若于所述透光性树脂中含有萤光物质以及扩散剂，更可抑制色彩不规则并得到均一的发光，因此是优选的。

此外，在本发明的第一与第二种发光二极管中，所述透光性树脂的发光面优选为曲面。具有这种结构时，发光元件发出的光在从所述透光性树脂取出到外部时会在所述透光性树脂与外部的空气层之间的界面中扩散，从而当使用大粒径萤光物质时可抑制易于产生的色彩不规则。也可提高在发光面的光的取出效率，并以更高输出功率发光。

本发明的第三发光二极管具有封装体 (package)，其具有：由构成正负电极的一对金属薄板组成的金属基底，所述正负电极通过用于彼此电绝缘的树脂绝缘体连接在一起，和；结合到所述金属基底的一侧上的所述金属基底的周围从而形成安装区的侧壁；安装于所述安装区的 LED 晶片，和；充填于所述安装区以封住所述 LED 晶片的透光性树脂；

其中，所述透光性树脂为从所述安装区在所述侧壁的顶部上连续形成，和，所述透光性树脂的顶部是平坦的并且基本上与所述金属基底平行，以及，所述透光性树脂的外周侧面基本上与所述封装体的外周侧面相平齐。

具有这种结构的发光二极管，可提供具有高度可靠及适于工业规模生产的发光二极管。由于所述透光性树脂是从所述安装区到侧壁的上表面连续形成的，因此，发光面可扩展到发光二极管的整个上表面，从而可实现良好的光束指向特性。

所述透光性树脂也可含有填充剂，其可以是能吸收来自发光元件的光的一部分而发出不同波长光的萤光物质。

尽管加入萤光物质容易产生色彩不规则，但是，本发明的结构可得到抑制色彩不规则的较好发光面。

萤光物质的粒径分布的中值粒径优选为 $15\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $20\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ 。若使用这种粒径范围的萤光物质，可有效发挥萤光物质的波长变换功能，并且可良好地实施切片步骤，从而可提高产率。

本发明的发光二极管的制造方法，是用于制造所述第三发光二极管的方法，包括如下步骤：第一步：通过将具有多个通孔的绝缘基板与具

有被对应于所述通孔的树脂绝缘体分隔的部分的金属基板结合，制备由多个封装体组成的封装体组件，其中所述多个通孔相应于所述安装区域集合在一起；第二步：在由通孔形成的各封装体的安装区内安装 LED 晶片；第三步：通过使用具有对应于各组的开口的掩模进行油印，从而将所述透光性树脂涂布并固化在所述绝缘性基板的表面上和所述通孔内；第 4 步：将具有涂布在其上的透光性树脂的所述封装体组件分成各个封装体。

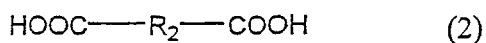
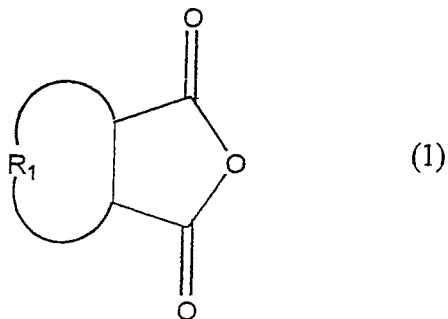
由此，可以工业生产性能良好地形成厚度均匀且具有平滑发光面及端面的发光二极管。

在本发明的制造方法中，优选在重复进行减压及加压循环时进行所述油印。由此可非常容易地脱去气泡等，可制造特性差异程度更少且发光不均或色彩不规则很少的发光二极管。

优选地，透光性树脂中含有无机物即填充剂时，混合中有气泡易进入的倾向。此外，光的路程长会变长，且各种填充剂间、及这种与透光性树脂的比重差异而易产生色彩不规则，但是，可通过本发明的制造方法抑制色彩不规则。可得到一种所制造的各发光二极管间的色差异程度很少且可靠度高的发光二极管。

本发明的环氧树脂组合物，含有：

环氧树脂，其含有脂环族环氧树脂，和通式(1)所示的酸酐或以通式(2)所示的二羧酸，其中所述脂环族环氧树脂占环氧树脂的 65 重量%或更多，所述的酸酐或二羧酸的基于所述环氧树脂的环氧当量的含量为 0.005-1.5 摩尔：



(式中, R_1 为碳原子数 0-12 的环族或脂肪族烷基或芳基, R_2 为碳原子数 0-12 的烷基或芳基), 和以所述环氧树脂的环氧当量计, 0.0001-0.01 摩尔的阳离子固化剂。

本发明的环氧树脂组合物以常规 1/10 至 1/100 的量的阳离子固化剂可完全地固化, 因为脂环族环氧树脂与酸酐或二羧酸(以下称为酸酐等)反应而生成具有某种聚合度的交联低聚物。因此, 可抑制阳离子固化剂引起的短波长光吸收, 可防止所得到的环氧树脂组合物的黄变。此外, 本发明的环氧树脂组合物不仅具有因环氧基开环反应所产生的醚键, 也具有脂环族环氧树脂与酸酐等的交联反应所产生的酯键, 并具有环氧树脂间不规则连结的三维网状结构。因此, 该环氧树脂组合物即使不使用反应性稀释剂也具有高的挠曲性, 在光学半导体元件的模塑树脂中使用环氧树脂组合物时, 可使光学半导体晶片与模塑树脂之间的热应力降低, 从而可以防止龟裂或导线断裂等问题。

环氧树脂与酸酐等反应所得到的环氧树脂组合物的挠曲性往往与交联低聚物的分子量成正比。交联低聚物中的酸酐等拥有的羧基中, 与环氧树脂或后述的促进剂反应而转化成酯的羧基比率越高, 所得到的环氧树脂组合物的挠曲性越好。据认为原因如下: 酯转化进行时, 酸酐等不大可能在薄膜固化时挥发。交联低聚物中的酸酐等拥有的羧基的酯转化率为 10%或以上, 更优选为 70%或以上。酯转化率可以通过反应温度与时间来调节。

此外, 本发明的环氧树脂组合物具有如下优点: 脂环族环氧树脂与酸酐或二羧酸反应得到交联低聚物后, 可使所述交联低聚物与阳离子固化剂的混合物固化。当脂环族环氧树脂与酸酐等预先在适当的反应容器中反应形成交联低聚物时, 使交联低聚物与阳离子固化剂的混合物模塑于光学半导体元件的基板上, 即使模塑成薄膜状时也可防止固化反应中酸酐的挥发。此外, 交联低聚物与阳离子固化剂的混合物的粘度可通过酸酐等的添加量或酯转化率而自由调节, 因此很容易设定适于处理的粘度。此外, 交联低聚物与阳离子固化剂的混合物因已进行某种程度的聚合, 故粘度随时间变化很小, 适用期(pot life)也长。

当将本发明的环氧树脂组合物用于光学半导体元件的模塑树脂中

时，也可适当混合填充剂、荧光剂粒子、扩散剂粒子和着色剂粒子等功能粒子。由于，交联共聚物与阳离子固化剂的混合液具有较高粘度，这些功能粒子分散性好。因此，很小的粒子含量即可显现所希望的功能，并降低功能粒子的光散乱和遮蔽等引起的光学半导体元件的发光或受光损失。

用于本发明环氧树脂组合物的脂环族环氧树脂，可以为，例如，优选使用环氧化环己烯衍生物、氢化双酚 A 二缩水甘油基醚、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油基酯等。利用这种脂环族环氧树脂，可得到挠曲性优并且很难引起光劣化的环氧树脂组合物。

用于本发明环氧树脂组合物的阳离子固化剂，可以优选使用，例如，芳香族硫鎓盐、芳香族重氮鎓、芳香碘鎓盐、芳香族硒盐等。这种阳离子固化剂的固化速度快，且使用少量即可实现充分固化。

优选地，本发明的环氧树脂组合物还含有，以酸酐或二羧酸计，0.1-5.0 当量的多元醇或其缩聚物。多元醇可使用如乙二醇、二甘醇、1,3-丙二醇、三乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇等。通过添加这些多元醇或其缩聚物，可进一步改善所得到的环氧树脂组合物的挠曲性。

此外，本发明的光学半导体元件包括：至少一对导线电极，电气连接于所述导线电极的光学半导体晶片，及封住所述光学半导体晶片的模塑树脂；其中，本发明的环氧树脂组合物用作模塑树脂。由此，可得到一种光学半导体元件，其由于模塑树脂黄变引起的发光或受光效率的降低很少，此外，不易发生热循环引起的晶片损伤或导线断裂。

优选地，本发明的光学半导体元件该元件为通过将所述光学半导体晶片结合在具有所述在其上形成的导线电极的基板表面上而制得的表面安装型。其中所述光学半导体晶片为具有由至少含有 In 与 Ga 的氮化物半导体制成的发光层并且主发光波峰为波长 550 nm 或更短的发光二极管晶片，这种情况下，耐光性及耐热性会得到明显改善。

本发明的荧光物质的第一种制造方法，是通过烧制原料与助熔剂的混合物而制造荧光物质的方法，其中，所述烧制步骤包括：

在第一还原气氛中进行烧制的第一烧制步骤；与在第二还原气氛中

进行烧制的第二烧制步骤，所述第一还原气氛的还原能力比所述第二还原气氛弱。

以本方法制造萤光物质，可制造一种能够更有效地吸收激发光的萤光物质。

在本发明的萤光物质的第一种制造方法中，可使用氟化铝作为所述助熔剂。

在本发明的萤光物质的第一种制造方法中，可使用含有氟化钡与硼酸的物质作为所述助熔剂，在此情形下，优选地，该助熔剂含有液体。

通过使用其中加有液体的含氟化钡与硼酸的物质作为助熔剂，可抑制发出的光的色度变动。

本发明的萤光物质的第二种制造方法，是将原料与助熔剂的混合物进行烧制以制造萤光物质的方法，其中，所述助熔剂含有氟化钡、硼酸和液体。

该方法可以抑制由该方法制造的萤光物质发出的光的色度变动。

在所述制造方法中，可使用水作为液体。

在所述制造方法中，可使用 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 及 CeO_2 。

附图的简单说明

图 1 为本发明实施方式 1 的 SMD 型发光二极管的截面简图。

图 2A 为表示实施方式 1 的萤光物质的以体积为基准的分布曲线(粒径的累积百分比)图。

图 2B 为表示实施方式 1 的萤光物质的以体积为基准的分布曲线(粒径的分布频率 (distribution frequency))图。

图 3A 为在实施方式 1 的制造方法中，使用于油印的掩模的平面简图。

图 3B 为图 3A 的掩模的放大部分的平面示意图。

图 4A-4D 为实施方式 1 的制造方法中的油印步骤图。

图 5 为实施方式 1 的制造方法中，进行油印而使透光性树脂固化后的封装体组件的一部分的截面图。

图 6 为本发明实施方式 2 的 SMD 型发光二极管的截面简图。

图 7A、7B 为表示实施例 5 的发光二极管的透光性树脂的制备方法的

截面图。

图 8 为本发明实施例 1 的 SMD 型发光二极管的截面简图。

图 9A 为表示比较例 1 的荧光物质的以体积为基准的分布曲线(粒径的累积频率分布值)图。

图 9B 为表示比较例 1 的荧光物质的以体积为基准的分布曲线(粒径分布)图。

图 10A 为本发明实施例 9 的灯型发光二极管的截面简图。

图 10B 为图 10A 的点线圆(dashed circle)部分的放大图。

图 11A 为表示有关环氧树脂组合物在耐光性试验前的透光率图。

图 11B 为表示有关环氧树脂组合物在耐光性试验后的透光率图。

图 12A 为表示有关环氧树脂组合物在耐热试验前的透光率图。

图 12B 为表示有关环氧树脂组合物在耐热试验后的透光率图。

图 13 为将环氧树脂组合物用作模塑树脂的发光二极管,其常温下寿命试验中测定的输出强度变化图。

图 14 为将环氧树脂组合物用于模塑树脂的发光二极管,其高温高湿寿命试验中测定的输出强度变化图。

图 15 为表示环氧树脂组合物的粘度随时间变化图。

最佳实施方式

下面,参照附图说明本发明的优选实施方式。

实施方式 1

本发明的实施方式 1 的发光二极管如图 1 所示,其具有表面安装型(SMD 型),所述表面安装型包括被透光性树脂 8 封在封装体中的发光二极管晶片(LED 晶片)5。在本实施方式 1 的发光二极管中,封装体包括金属基底 2 与侧壁 1,侧壁 1 接合于金属基底 2 的一侧上的周围,形成安装区 1a。LED 晶片 5 被模粘合(die-bonded)于封装体的安装区 1a 内,通过引线接合形成配线后,用透光性树脂 8(例如 LED 晶片上,厚约 1 mm)密封。

本发明的发光二极管中,适用于本发明的环氧树脂用作密封树脂 8,

该密封树脂 8 包括分散在其中的荧光物质(荧光体粒子)，所述荧光物质将发光二极管(LED)晶片所发出的光变换成波长不同的光并发出该光，从而提供以下特征。

第一，通过使用包括环氧树脂组合物的透光性的密封树脂 8 可以改进耐光性及耐热性，所述环氧树脂组合物可以用少量阳离子固化剂固化，因为交联低聚物是通过脂环族环氧树脂与酸酐或二羧酸反应而形成的。

第二，通过控制分散于本发明特定粒径分布的透光性树脂中的荧光物质(波长变换材料)的粒径，可大幅改善发光输出及发光辉度。

下面，详细说明有关本实施方式 1 的发光二极管的结构。

<封装体>

在本实施方式中，封装体的金属基底 2 由构成正端子的金属薄板 2a 与构成负端子的金属薄板 2b 组成的，所述金属薄板 2a 和 2b 用绝缘性树脂 4 接合，并分别通过焊线 7 连接到 LED 晶片 5 的正电极 5a 与负电极 5b 上。

此处，在本实施方式 1 中，LED 晶片 5 被用模粘合树脂 6 模粘合在金属薄板 2b 上。但是，在本发明中，LED 晶片 5 也可于另一个金属薄板 2a 上模粘合，也可在金属薄板 2a 与金属薄板 2b 上被模粘合。

<LED 晶片 5>

由于本实施方式 1 的发光二极管是以使通过 LED 晶片 5 发出的光的一部分或全部进行波长变换的方式构成的，因此，LED 晶片 5 是采用发出可激发荧光物质的发光波长的光的结构制成的。尽管各种半导体如 ZnSe 和 GaN 可用作 LED 晶片 5，但是，在本发明中，LED 晶片 5 优选使用可有效激发荧光物质的短波长光的氮化物半导体($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq X$ 、 $0 \leq Y$ 、 $X+Y \leq 1$)。该 LED 晶片 5 具有由 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$)制成的发光层，其中可通过改变混晶组合物使所发出的光的波长在约 365 nm 至 650 nm 范围内变化。尽管 LED 晶片 5 可以采取如下结构：具有 MIS 接合、PIN 接合或 pn 接合等的均质结合结构、异质结合结构或双异质结合结构，但是，优选采用可得到更高辉度的双异质结构。此外，通过控制构成发光层(活性层)的半导体的化学组成或其混晶组成可在宽范围内选择各种发光波长。

此外，活性层可由包括可产生量子效果的薄膜所构成的单一量子井结构或多重量子井结构制造。

LED 晶片 5 使用氮化物半导体时，对于基板，可使用蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO 等材料，但为了工业生产性能好地形成结晶性良好的氮化物半导体，优选使用蓝宝石基板。在此蓝宝石基板上可使用 MOCVD 法等形式形成氮化物半导体。此时，优选在蓝宝石基板上形成 GaN、AlN 或 GaAlN 等的缓冲层而于其上形成具有 pn 接合的氮化物半导体层。

具有氮化物半导体制得的 pn 接合的 LED 晶片可以通过依次形成如下涂层以双异质结合结构制造：于蓝宝石基板上形成缓冲层，于缓冲层上形成 n 型氮化镓的第一接触层，以 n 型氮化铝/镓形成的第一覆盖层、以氮化镱/镓所形成的活性层、以 p 型氮化铝/镓所形成的第二覆盖层、以 p 型氮化镓所形成的第二接触层。

尽管氮化物半导体当不掺杂杂质时显示出 n 型导电性，但是，为形成所希望的 n 型氮化物半导体，优选导入 Si、Ge、Se、Te、C 等作为 n 型掺杂物。为形成 p 型氮化物半导体，优选加入 Zn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba 等作为 p 型掺杂物。由于只掺混 p 型掺杂物很难使氮化物半导体 p 型化，故 p 型掺杂物导入后，优选通过在炉中加热或等离子照射等使其低电阻化。因此，通过形成特定的氮化物半导体层后，将具有于预定位置形成的电极的大晶片 (wafer) 切成各个晶片，可制得使用氮化物半导体的 LED 晶片 5。

在本实施方式 1 的发光二极管中，为了使其发白色，考虑到与由萤光物质发出的光的补色关系以及防止透光性树脂劣化的需要，LED 晶片 5 的发光波长优选设定于 400 nm 至 530 nm，更优选设定于 420 nm-490 nm。为提高 LED 晶片本身的发光效率且提高通过萤光物质激发所得到的发光效率，更优选将 LED 晶片 5 发出的光的波长设定于 450 nm - 475 nm。此外，在本发明中通过选择萤光体的种类，也可应用到发出比 400 nm 还短的紫外线区域波长的光的 LED 晶片上。

使用蓝宝石或尖晶石等绝缘性基板的氮化物半导体 LED 晶片，为为了于半导体表面侧形成 p 型及 n 型用的电极，蚀刻 p 型半导体而使 n 型半导体露出，分别于 p 型半导体层及 n 型半导体层使用溅镀法或真空蒸镀

法等而形成特定形状的各电极。从半导体侧取出光时，形成于 p 型半导体层的全面的电极，为作为由金属薄膜所构成的透光性电极。

<萤光物质>

萤光物质的比重达到固化前的液状树脂的数倍。此外，热固化性树脂当加热固化时，粘度会大幅降低。因此，以含有萤光物质的液状树脂覆盖 LED 晶片并进行热固化，树脂中的萤光物质的几乎全部有密集集结于 LED 晶片周边而沉淀的倾向。

如此密集集结而沉淀的萤光物质叠合和沉淀于 LED 晶片 5 的周边，因此，只有在 LED 晶片表面附近的萤光物质才可有效地吸收来自 LED 晶片的光。因此，多数的萤光物质不能充分发挥波长的变换功能，反而会遮蔽其他萤光物质经过波长变换的光而只会使光的能量衰减。结果，引起发光二极管的发光输出功率的降低。

为了避免上述问题，本发明中使用如下一种具有特定粒度分布的萤光物质，其可使全部萤光物质充分发挥波长变换功能，从而提高发光二极管的输出功率。

具体地讲，用于本实施方式 1 的发光二极管的萤光物质为包括大粒径萤光物质 81 的集合体(第一分布部分)与小粒径萤光物质 82 的集合体(第二分布部分)，第一分布部分与第二分布部分之间为存在于萤光物质几乎不存在的区域。本发明中，通过使用如此分布的萤光物质，可防止一对光学特性有不良影响的沉淀体的形成，而且，可以防止发光色的颜色不规则。图 2A、2B 显示在本实施方式 1 中所使用的萤光物质的以体积为基准的分布曲线。图 2A 表示各粒径中的累积百分分布，图 2B 表示在各粒径的粒径分布分布。

如图 2A 所示的那样，本发明所使用的萤光物质为于以体积为基准的分布曲线中，具有累积值 0.01 vol%-10 vol%之间斜率为零的平坦区域。此平坦区域位于上述第一分布与第二分布之间的粒径范围(区域)，几乎未分布萤光物质。

在本实施方式 1 中，小粒径萤光物质 82 的含量为萤光物质总量的 0.01 vol%-10 vol%，而大粒径萤光物质 81 的含量为萤光物质总量的 90 vol%

以上。在本发明中，更佳的小粒径荧光物质的含量为 0.01 vol%-5 vol%。如此，使小粒径荧光物质成为少量，可防止颜色不规则，同时以不遮蔽来自 LED 晶片及大粒径荧光物质的光的方式将荧光物质分散于树脂中。

此外，大粒径荧光物质 81 的粒径分布波峰粒径值 (peak diameter of particle size distribution) 优选为小粒径荧光物质 82 的粒径分布波峰粒径值的 20 倍-90 倍。当两组具有如此大的粒径差时，在发光二极管中，就有可能能够充分利用两组荧光物质的功能 (小粒径荧光物质 82 主要散射光，大粒径荧光物质 81 主要进行波长变换)。

即，小粒径荧光物质 82 光变换效率低，但是，可反射和散射光，由此可防止发光色的色彩不规则。因此，小粒径荧光物质优选在透光性树脂中而不是沉淀于 LED 晶片周边而进行分散。

在本发明所使用的小粒径荧光物质以极少量制备。其粒径比大粒径荧光物质的粒径小得多。由此，可得到在透光性树脂中小粒径荧光物质良好地分散的发光二极管。小粒径荧光物质 82 的粒径优选为 0.2 μm -1.5 μm 的范围。由此，可抑制各小粒径荧光物质沉淀且可有效发挥光的散乱功能。此外，具有所述范围的粒径的小粒径荧光物质 82 在未固化的透光性树脂中几乎未沉淀，因此，可与大粒径荧光物质 81 分离放置。即，由大粒径荧光物质 81 与小粒径荧光物质 82 所构成的本发明荧光物质位于被覆 LED 晶片 5 的透光性树脂中，大粒径荧光物质 81 存在于 LED 晶片 5 的接近部分，在其外侧小粒径荧光物质 82 几乎均一分散而存在。在如此所分散的荧光物质中，大粒径荧光物质 81 的作用是转变来自 LED 晶片 5 的光的波长，其外侧的小粒径荧光物质 82 的作用是反射光从而防止所发的光的颜色不规则。

此外，也可包括具有粒径分布峰位于所述小粒径荧光物质 82 与大粒径荧光物质 81 之间的粒径范围的中值粒径大小的荧光物质。大粒径荧光物质要全部吸收而变换要被变换的光是很困难的。大粒径荧光物质 81 具有大的表面积，因此，粒径大的荧光物质所反射的光仍存在。因此，使大粒径荧光物质 81 与比大粒径荧光物质 81 粒径还小且比小粒径荧光物质 82 还大的中粒径荧光物质共存，这样，未被大粒径荧光物质 81 吸收的光可以被所述中粒径荧光物质吸收且变换成不同颜色。通过有效地使

于大粒径荧光物质的表面完全被反射且来自 LED 晶片的光进行变换，可以最少量的荧光物质得到所希望的色调，并提高辉度。所述中粒径荧光物质的中值粒径优选为所述大粒径荧光物质 81 的 0.3 倍-0.9 倍，更优选为 0.5 倍-0.8 倍，由此，可有效地吸收于所述大粒径荧光物质的表面被反射的光并将其进行颜色变换。

一般，荧光物质为粒径愈大光波长变换效率愈高。本发明的发光二极管进一步设定成如后述大粒径荧光物质 81 的粒度分布，以免在 LED 晶片 5 的周边以互相重叠的方式配置大粒径荧光物质 81，使来自 LED 晶片 5 的光有效地被全部的大粒径荧光物质 81 吸收并变换。

即，本发明的荧光物质中，具有大粒径的大粒径荧光物质 81，是如图 4A，4B 所示的那样分布，因此这些颗粒在树脂中很难彼此接触，但是可以在保持彼此较佳间隔的同时进行沉淀。因此，从 LED 晶片 5 所发出的光，不仅可以导向 LED 晶片 5 的大粒径荧光物质 81，而且可以导向全部的大粒径荧光物质 81。由此，可使更多的荧光物质帮助进行变换，从而提高了整个荧光材料的光吸收效率及波长变换效率。

即，使用粒径未适当管理的习知荧光物质，而为得到所希望的光，必须于树脂中含有大量的荧光物质，因荧光物质层会变厚且互相重叠，无助于光变换的荧光物质的比例会增加，对光变换无用的荧光物质会将光遮蔽。因此，现有荧光材料的取出效率差，且无法得到高辉度。然而，如本发明那样，若使用其平均粒径与粒度分布被适当控制的大粒径荧光物质 81，所述大粒径荧光物质 81 会密集重叠而沉淀的机率很低，可比常规荧光物质更稀疏地使大粒径荧光物质 81 分散，从各荧光物质至发光面的距离也可比较短，因此，变换后的光不会被树脂吸收而直接维持高辉度并可有效地取出于外部。

以上乃设定本发明的大粒径荧光物质 81 分布的基本想法。

如上所述，根据本发明，通过使用由大粒径荧光物质 81 与小粒径荧光物质 82 所构成的荧光物质和以良好之间隔将大粒径荧光物质 81 配置于 LED 晶片 5 的周边而成为波长转换层以进一步提高将光取出到外部的效率、光吸收率、光变换效率，可以得到高光度及高输出的发光二极管。

本发明中使用的大粒径荧光物质 81 的粒径，为改善将光朝外部取出

的效率、光吸收效率、光变换效率，优选为 $10\ \mu\text{m}$ - $60\ \mu\text{m}$ ，更优选 $10\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ ，最佳为 $15\ \mu\text{m}$ - $30\ \mu\text{m}$ 。具有比 $10\ \mu\text{m}$ 还小且比所述小粒径荧光物质 82 还大的粒径的荧光物质，易形成沉淀体，在液状树脂中成为密集而沉淀，故减少光的穿透效率。具有比 $15\ \mu\text{m}$ 还小且比所述小粒径荧光物质 82 还大的粒径的荧光物质，比 $15\ \mu\text{m}$ 以上者更易形成沉淀体，若制造步骤控制不好，在液状树脂中会变密集而沉淀，故有减少光的穿透效率之虞。

此外，大粒径荧光物质的粒度整齐一致较佳，由此，更可有效防止大粒径荧光物质密集沉淀。大粒径荧光物质的粒度分布的标准偏差，为无特别分级，可设定于较佳的范围即 0.3 以下。通过进一步分级，也可设定于 0.15 以下(本发明人等经确认通过分级可制备标准偏差 0.135 的大粒径荧光物质)。

在本发明中，通过使用这样的大粒径荧光物质，可抑制荧光物质遮蔽光并提高发光二极管的输出。此外，本发明所使用的大粒径荧光物质的材料，优选光的吸收率及变换效率高且激发波长幅宽广的那些材料。

这样，通过使具有优异光学特性(所谓光的吸收率及变换效率高且激发波长幅宽广的特性)的大粒径荧光物质 81 于全荧光物质中含有 90 vol% 以上，可使 LED 晶片的主波长周边的光良好地变换而发出波长不同的光，也可提高发光二极管的工业生产性能。

这样，本发明的发光二极管通过使用上述的荧光物质而分离配置成：分散于远离树脂中的 LED 晶片 5 的部分且由小粒径荧光物质 82 所构成的具有光扩散功能的层；及，于 LED 晶片 5 的周边具有良好间隔而沉淀，并且由大粒径荧光物质 81 所构成的波长转换层。由此，按照本发明，可得到可以没有颜色不规则且均一地发出高输出且高光度的光的发光二极管。

此处，在本发明中，荧光物质的粒径为以体积为基准的粒度分布曲线所得到的值来表示。此外，以体积为基准的粒度分布曲线为依雷射绕射、散射法来测定荧光物质的粒度分布而得到的。具体地讲，是在气温 $25\ ^\circ\text{C}$ 、湿度 70% 的环境下，使荧光物质分散于浓度为 0.05% 的六偏磷酸钠水溶液，通过雷射绕射式粒度分布测定装置(SALD-2000A)，在粒径范围 0.03

μm -700 μm 的范围进行测定而得到的。

在本发明中，所谓萤光物质的中值粒径是指在所述以体积为基准的粒度分布曲线中累积值为 50 vol%时的粒径值，优选为 15 μm -50 μm 。此外，优选所述萤光物质含有具有高浓度，优选为 20%-50%，中值粒径的颗粒。如此，通过使用粒径变化很小的萤光物质，可得到一种颜色不规则被抑制且具有良好对比色的发光二极管。

即，大粒径萤光物质 81 与粒径比此还小的萤光物质比较而有易造成发光二极管的色彩不规则的倾向，但是，在大粒径萤光物质 81 中若粒径变化很小，会比变化大者更可改善颜色不规则。

在本发明的发光二极管中，萤光物质优选使用一种可激发从以氮化物半导体作为发光层的半导体 LED 晶片所发出的光而发光的铈，以铈所激活的钇/铝氧化物类萤光物质作为基础的荧光物质。

具体的钇/铝氧化物类萤光物质可举例如下： YAlO_3 : Ce、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce (YAG: Ce) 或 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$: Ce 或其混合物。Y/Al 氧化物类萤光物质中也可含有 Ba、Sr、Mg、Ca、Zn 的至少一种。此外，含有 Si 可抑制结晶成长的反应，并得到具有大小均一的萤光物质颗粒。

在本说明书中，被 Ce 激活的钇/铝氧化物系萤光物质为特别广义解释者，含有以下的萤光物质。

(1) 在钇/铝氧化物系萤光物质中，钇的一部分或全体被至少一种选自 Lu、Sc、La、Gd 及 Sm 的元素所取代。

(2) 在钇/铝氧化物系萤光物质中，铝的一部分或全部乃被至少一种选自 Ba、Tl、Ga、In 的元素所取代。

(3) 在钇/铝氧化物系萤光物质中，钇的一部分或全部乃被至少一种选自 Lu、Sc、La、Gd、及 Sm 的元素所取代、且、铝的一部分或全体乃被至少一种选自 Ba、Tl、Ga、In 的元素所取代。

更具体地说，以通式 $(\text{Y}_z\text{Gd}_{1-z})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce ($0 < z \leq 1$) 所示的光致发光萤光体或以通式 $(\text{Re}_{1-a}\text{Sm}_a)_3\text{Re}'_5\text{O}_{12}$: Ce ($0 \leq a < 1$, $0 \leq b \leq 1$, Re 为至少一种选自 Y、Gs、La、Sc, Re' 为至少一种选自 Al、Ga、In) 所示的光致发光萤光体。

此萤光物质由于其石榴石结构，具有高耐热、耐光及耐水性，可使

在 450 nm 附近出现激发光谱的波峰，在 580 nm 附近（拖尾至 700 nm）也出现发光波峰。

此外，光致发光萤光体通过于结晶中加入 Gd(Cadmium)可提高不短于 460 nm 的长波长区域的光致发光效率。随着 Cd 的含量增加，发光波峰波长会移动至长波长，全体的发光波长也偏移至长波长侧。即，可以通过增多 Cd 的置换量来实现红色更强的发光。另外，Cd 含量增加会降低蓝色光引起的光致发光的发光辉度。进一步，可根据需要加入 Ce，也可含有 Tb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Eu 等。

而且，具有石榴石结构的钇/铝/石榴石类萤光体的组成中，以 Ga 取代 Al 的一部分，发光波长会偏移至短波长侧。此外，以 Gd 取代组成的 Y 的一部分，发光波长会偏移至长波长侧。

以 Gd 取代 Y 原子的一部分时，优选保持 Y 被 Gd 取代的比例在 1%之内，并将 Ce 含量(取代)从 0.03 增加到 1.0。当 Y 被 Gd 取代的比例小于 20%时，则绿色组分增加，红色组分降低，但是，增加 Ce 的含量可补偿这种变化，以补偿红色组分的降低，从而得到所希望的色调，而不会降低降低。若形成这样的组成，温度特性会变良好，可提高发光二极管的可靠性。此外，若使用一调整成具有很多红色成分般的光致发光萤光体，能制备一种可使橙色等的中间色的发光二极管。

这样的光致发光萤光体为可制备如下。首先，使用氧化物、或在高温下容易变成氧化物的化合物作为 Y、Gd、Al 及 Ce 的原料，将这种以化学计量比充分混合而得到原料。或，将 Y、Cd、Ce 的稀土族元素以化学计量比溶解于酸的溶解液，使其与草酸共沉淀，再烧制所得到的共沉氧化物，将此共沉氧化物与氧化铝混合而得到混合原料。于其中再适量混合氟化钡或氟化铝等的氟化物作为助熔剂而填塞于坩锅中，在空气中、1350-1450℃的温度范围烧制 2-5 小时而得到烧制品，其次，将烧制品于水中进行球研磨，而洗净、分离、干燥、最后过筛而得到。

在本发明的发光二极管中，这样的光致发光萤光体，为也可混合被 2 种以上的铈激活的钇/铝/石榴石等萤光体或其他的萤光体。

通过混合从 Y 朝 Gd 的置换量不同的二种钇/铝/石榴石为萤光体，可很容易实现所希望的色调的光。优选地，若以所述置换量很多的萤光物

质作为上述大粒径萤光物质，以所述置换量很少或为零的萤光物质作为上述中粒径萤光物质，则可同时提高演色性（color rendering performance）及辉度。

（透光性树脂）

透光性树脂 8 是使这样一种溶液涂布于收藏有氮化物半导体 LED 晶片 5 的安装区 1a 的内部后，进行加热固化形成的，所述溶液是通过将含 65 重量%或以上的脂环族环氧树脂的环氧树脂与酸酐或二羧酸（相对于环氧当量为 0.005-1.5 摩尔）反应得到的交联低聚物，与少量阳离子固化剂（以环氧当量计，0.00005-0.003 摩尔，优选 0.0001-0.01 摩尔）混合得到的。

如此所形成的透光性树脂 8 因吸收蓝色光的阳离子固化剂的含量为公知的 1/10 至 1/100，故树脂的黄变几乎不成问题。因此，以可蓝色发光的氮化物半导体 LED 晶片 5 的发光及萤光物质进行波长变换的光，可高效率地输出至外部。此外，透光性树脂 8 因具有比较高的挠曲性，因此，可缓和透光性树脂 8 与 LED 晶片 5 的热膨胀系数相异而产生的应力，而防止氮化物半导体 LED 晶片 5 上发生龟裂，或防止引线 7 的断裂。

下面，详细说明有关用于透光性树脂 8 的环氧树脂组合物的组成。

构成透光性树脂 8 的环氧树脂组合物为以脂环族环氧树脂作为主成分的环氧树脂、与、酸酐或二羧酸、阳离子固化剂作为必要成分，进一步，依需要，也可含有由多元醇或其缩聚物所构成的促进剂等。各成分详细描述如下。

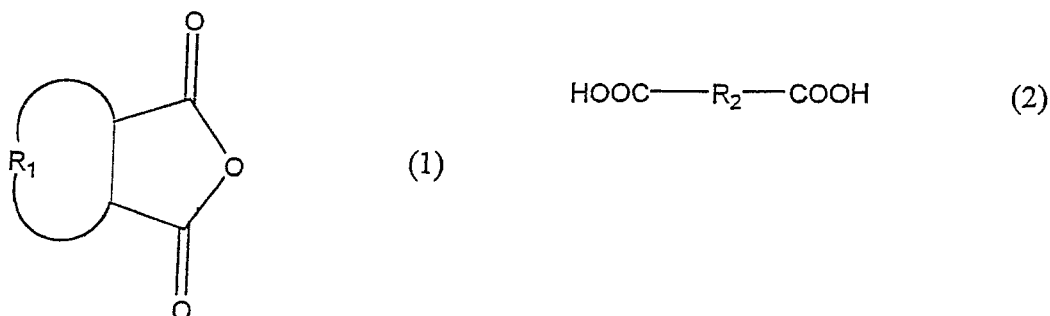
（环氧树脂）

透光性树脂 8 必须维持高透光性，因此，使用于本发明的环氧树脂，为以脂环族环氧树脂占有全环氧树脂成分（=只除去固化剂等的环氧树脂的总量）中的 65 重量%以上，较佳为 90 重量%以上的方式，极力减少成为着色成分的芳香族成分、尤其酚衍生物的含量。脂环族环氧树脂，例如，环氧化环己烯衍生物、氢氧化双酚 A 二缩水甘油基醚、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油基酯等，单独或 2 种以上结合使用。优选地，以 3,4-环氧基环己基甲基-3',4' 环氧基环己基羧酸酯为代表的环氧化环己烯衍生物为主体，依需要而混合六氢邻苯二甲酸二缩水甘油基酯、或由氢化双酚 A

二缩水甘油基醚等的环己烷衍生物与环氧氯丙烷所构成的环氧树脂。此外，也可依需要而混合由双酚 A 二缩水甘油基醚所构成的液状或固形的环氧树脂等。

(酸酐或二羧酸)

于酸酐或二羧酸中，可使用以下通式(1)所示的酸酐或通式(2)所示的二羧酸。



式中， R_1 表示碳原子数 0-12 的环式或脂肪族烷基或芳基、 R_2 表示碳原子数 0-12 的烷基或芳基。酸酐可使用如：丙酸酐、无水琥珀酸、1,2-环己烷二羧酸酐、3-甲基-1,2-环己烷二羧酸酐、4-甲基-1,2-环己烷二羧酸酐、无水邻苯二甲酸、4,4'-双无水邻苯二甲酸、六氢无水邻苯二甲酸、甲基六氢无水邻苯二甲酸、三烷基四氢无水邻苯二甲酸、氢化甲基钠吉酸酐等。此外，二羧酸可使用如：4,4'-双苯基二羧酸、2,2'-双苯基二羧酸、草酸、琥珀酸、己二酸、1,6-己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、o-邻苯二甲酸、m-邻苯二甲酸、p-邻苯二甲酸等。

于环氧树脂中混合酸酐或二羧酸而形成交联低聚物后，于交联低聚物中混合阳离子固化剂而固化时，优选相对于环氧当量以 0.005-0.5 摩尔的比例混合酸酐或二羧酸，更优选以 0.01-0.2 摩尔的比例混合。另外，于环氧树脂中同时混合酸酐或二羧酸与阳离子固化剂而使其固化时，优选相对于环氧当量以 0.005-1.5 摩尔的比例混合酸酐或二羧酸，更优选以 0.1-0.8 摩尔的比例混合。

(阳离子固化剂)

阳离子固化剂可使用芳香族硫鎓盐、芳香族重氮鎓、芳香族碘鎓盐、

芳香族硒等。芳香族硫鎓盐是通过热及/或 360 nm 以下的紫外线进行分解，产生阳离子。例如，三苯基硫鎓六氟化铋盐、三苯基硫鎓六氟化磷盐等。三苯基硫鎓六氟化铋盐为固化速度快，即使以少量调配也可充分固化，因而是优选的。阳离子固化剂，以环氧当量计，的用量为 0.00005-0.003 摩尔，优选使用 0.0001-0.01 摩尔，更优选为 0.0002-0.005 摩尔。

(促进剂)

用来作为促进剂的多元醇可使用如乙二醇、二甘醇、三甲二醇、三乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇等。此外，也可使用缩合聚合这种多元醇中的一种或二种以上得到的缩聚物。多元醇或其缩聚物相对于酸酐或二羧酸的用量为 0.1-5.0 当量，更优选使用 0.2-3.0 当量。

此外，使用于透光性树脂 8 等的环氧树脂组合物，也可含有上述各组成以外的成分。例如于透光性树脂 8 中，也可含有填充剂 10。此外，除填充剂 10 外，也可含有扩散剂、着色剂等的各种功能颗粒。

下面将详细描述形成透光性树脂 8 的方法。

透光性树脂 8 的形成方法，例如，包括：(i)将通过使环氧树脂和酸酐及阳离子固化剂同时混合制得的溶液进行涂布、并固化该溶液的方法；(ii)将通过使酸酐与环氧树脂反应而形成交联低聚物并将该交联低聚物与阳离子固化剂混合制得的溶液进行涂布，并固化该涂膜的方法。例如，使透光性树脂 8 的厚度为 500 μm 或以下时，以(ii)的方法为佳。通过采由(ii)的方法，可防止当将透光性树脂 8 涂布为薄膜状并固化该薄膜时酸酐的挥发。此外，所涂布的溶液的粘度调整很容易，适用期也变长，故可使用性得以改善。

下面，详细说明有关(ii)的方法。

首先，在适当的反应容器中，使 65 重量%以上由脂环族环氧树脂所构成的环氧树脂，与相对于环氧当量为 0.005-0.5 摩尔，优选为 0.01-0.20 摩尔的酸酐或二羧酸反应而形成交联低聚物。当使用多元醇或其缩聚物作为促进剂时，其是与酸酐或二羧酸同时地混合于环氧树脂中。环氧树脂与酸酐或二羧酸的反应，优选在氧化等的副反应很难发生的室温下进行。使用酸酐的情况下，反应时间约为 1-360 小时，使用二羧酸时，反

应时间约为 1-180 小时。为了通过促进酸酐的开环反应而缩短反应时间，也可加热至 50-150℃ (较佳为 60-120℃)。

然后，通过将所得的交联低聚物与阳离子固化剂混合制备溶液，其中阳离子固化剂以环氧当量计的用量为 0.00005-0.03 摩尔，优选为 0.0001-0.01 摩尔。然后，将混合溶液充填于其中安装有氮化物半导体的 LED 晶片 5 的安装区 1a 的内部后，通过加热进行固化而形成透光性树脂 8。优选地，混合溶液在 80-100℃ 下加热 2-4 小时而第一次固化，在 140-150℃ 下加热 2-4 小时而第二次固化。

此外，更具体的制造方法如后所述。

如上述般最后所得到的环氧树脂组合物的挠曲性，与中间所得到的交联低聚物的分子量成正比。即，酸酐或二羧酸的羧基中，与环氧树脂或促进剂反应而转化成酯的比率愈高，所得到的环氧树脂组合物的挠曲性愈好。此外，交联低聚物与阳离子固化剂的混合液的粘度，为依存于交联低聚物的分子量，故通过调节酸酐等的添加量或酯转化率而可自由地调节粘度。

<实施方式 1 的制造方法>

下面说明有关本实施方式 1 的发光二极管的制造方法。

本制造方法为一种使实施方式 1 的表面安装型的发光二极管稳定且工业生产性能佳地进行制造的方法。

在本制造方法中，多个封装体集中处理，直至以透光性树脂覆盖 LED 晶片 5 的步骤，和使用由多个封装体组成的封装体组件。此封装体组件为形成对应于各封装体的安装区 1a 的多个通孔 101a 的绝缘性基板 101 与金属基板 102 接合而制成的。

此处，绝缘性基板 101 是例如由厚为 0.06 mm-2.0 mm 的树脂积层品等所构成的，形成贯通于厚度方向的多个通孔 101a。通孔 101a 的横截面形状可为椭圆，也可为圆形或方形。即，本发明为不被通孔 101a 的横截面形状所限定，可从各种形状之中任意地选定。此外，在通孔 101a 中，优选以通孔 101a 的开口经由绝缘基板的一面(与金属薄板所接合的面)朝另外一面而变大的方式，使通孔的侧面倾斜。如此若使通孔 101a 的侧面倾斜，从 LED 晶片朝通孔的侧面所射出的光于侧面反射而朝上方输出，

因此，可效率佳地从发光二极管取出一从LED晶片5所射出的光。

此外，金属基板102被切断成一个一个的封装体时，于各封装体中以金属薄板2a与金属薄板2b通过绝缘性树脂4电气分离的方式，分别对应于各通孔而形成分离沟，其分离沟中充填绝缘性树脂4。

在各封装体部分中，在通孔101a内露出金属薄板2a的一部分、绝缘性树脂4、及金属薄板2b的一部分。

进而，在封装体组件中进一步相对于后述掩模112的1个的开口部113而多个封装体被分组配置。

<LED晶片的安装>

在如上述所构成的封装体组件的各通孔(安装区)的特定位置使用模粘合树脂而使LED晶片5进行模粘合，通过引线粘合进行特定的配线(图5)。

于各通孔的内侧为露出金属薄板2a与金属薄板2b，LED晶片5结合于负电极的金属薄板2b上，其LED晶片5的p侧电极5a及n侧电极5b为通过引线7分别连接于金属薄板2a及金属薄板2b。

<第一步骤：油印>

其次，密封构件即透光性树脂(本发明的环氧树脂组合物)8于腔室内通过油印进行涂布。图3A为本实施方式1的制造方法的油印所使用的掩模112的平面图。对于掩模112，如图3A所示，形成多个开口部113，各开口部113的位置及大小为相对于1个开口部113，归纳成1群组的多个封装体对应设定(图3B)。如此本发明所使用的掩模为不只于各通孔内设置透光性树脂，也于周围的绝缘性基板101上形成树脂层的方式进行设计。在本实施方式的制造方法中，使用这样的掩模112而进行油印，于绝缘基板的通孔101a内及绝缘性基板101上以固化后表面呈平滑面的方式而可形成透光性树脂。

即，在本制造方法中，如图5所示的那样，除去一很难使开口部113的周边部分的透光性树脂形成平坦的部分，而配置被分群的多个封装体，于配置多个封装体的部分以一定的厚度且表面呈平坦的方式形成透光性树脂，从而抑制在封装体间的透光性树脂层厚度的差异程度且使得各封装体的透光性树脂表面平坦化。

在对于多个发光二极管如上所述形成透光性树脂后，于图 5 所示的虚线部分切断而分离以形成各个发光二极管。由此，可在发光二极管间不产生大小不一或色彩不一的方式、高产率地形成一具有均一膜厚的发光二极管。此外，以调整掩模的板厚可任意地变更形成于所述绝缘性基板上的透光性树脂膜厚。

下面，描述用于透光性树脂的方法的实例，所述透光性树脂具有均匀厚度和平坦表面，在各开口部 113 中，于配置多个封装体的部分以一定的厚度且表面呈平坦的方式形成透光性树脂。

(步骤 1)

首先，将一通孔 101a 朝掩模 112 侧的封装体组件 100 吸引至升降台 117 上(图 4A)，使台 117 上升而对准封装体组件 100 与掩模 112 位置，而接触掩模 112 的下面(图 4B)。由此，以矫正封装体组件的翘曲的状态可使封装体组件 100 接触掩模 112。如此，通过矫正封装体组件 100 的翘曲，可于封装体组件 100 上的一面形成均一的膜厚透光性树脂。即，若于封装体基板翘曲直接形成密封构件，在所形成的各个发光二极管间会产生厚度差异程度且产率会恶化。

含有萤光物质的透光性树脂，如图 4A 所示，在大气压下配置于掩模 112 的开口部外端。以此状态减压而进行脱泡。减压优选设定于 100 Pa-400 Pa 的范围，若为此范围，可有效地取出树脂内部所含有的气泡。在使用上述封装体组件 100 与掩模 112 的本实施方式中，可使用比较高粘度者作为透光性树脂。

如本实施方式 1 般，使萤光物质含于透光性树脂而使用时，具有特大的粒径的萤光物质在液状树脂中的沉淀速率会很快，因此，优选使用一具有在保持分散均一性上的粘度的树脂。然而，粘度愈高的树脂脱泡愈困难，制造产率有下降之虞。于是，本发明首先在进行油印之前进行减压而脱泡，其后，采用反复加压及减压同时进行油印的方法，从而不使制造产率降低并可使用高粘度的透光性树脂。目的在于当使用大粒径的萤光物质时，可改善容易造成的色彩差异程度，并可使用高的粘度树脂。此外，即使使用高粘度的树脂时，也可产率高地制造发光二极管。

若于透光性树脂中直接混合气泡而被封住，因气泡使来自 LED 晶片

的光或荧光物质的发光反射折射，故色彩不规则或辉度不均明显被观测到。因此，形成一含有荧光物质的透光性树脂时，如本实施方式般反复减压及加压极其有效，有抑制色彩不均或辉度不均的显著效果。此外，若于透光性树脂中含有气泡，这是原因所在而有透光性树脂的剥离、引起接合部分的剥离、引线断裂等产生时，可靠性会降低。因此，通过本方法防止气泡，在提高可靠性方面也极为有效。

(步骤 2)

其次在减压下，进行第一循环的往压挤扫描（forward squeegee sweep）（图 4C）。此时所使用的往压挤用刮刀 114，如图 4C 所示，相对于掩模 112 的垂直方向朝动作方向倾斜，通过空压使刮刀 114 押抵掩模 112 而动作，使树脂 8 流入掩模 112 的开口部 113。往压挤扫描因在减压下进行，升降台 117 的吸引作用不起作用，但是，因物理上使升降台 117 押抵掩模 112，故不会造成封装体组件 100 与掩模 112 的偏移。

(步骤 3)

然后，加压至大气压，加压完了后，第一循环的返压挤（return squeegee sweep）与往压挤扫描逆方向进行（图 4D）。往压挤用刮刀 115 为相对于掩模 112 的垂直线朝动作方向比往压挤用刮刀 114 更大倾斜且比往压挤扫描时更强的空压进行动作。如此，通过很强的压力增大返压挤用刮刀 115 与掩模 112 的接触面积而再充填透光性树脂，可有效地除去充填于开口部 113 内的树脂表面出现的气泡，并加精加工密封构件的表面呈平滑的面。

(步骤 4)

按照步骤 2 和步骤 3 相同的方法，而反复减压及加压使其同时并进行数次循环压挤，从而于开口部 113 内以均一膜厚充填树脂。

(步骤 5)

以此状态（使掩模 112 接触封装体组件 100 的状态）使透光性树脂固化，然后于固化后除去掩模，在配置著 LED 晶片的通孔内及绝缘性基板上面所整体成形的透光性树脂的上面形成大致与封装体底面平行且平滑的面。

通过使用如此油印的密封树脂形成方法，即使在固化前也可使用比

较高粘度的透光性树脂。因此，如当使用粘度低的树脂时，在树脂中荧光物质不会自由沉淀或浮游。因此，可比较良好地维持荧光物质的混合状态。此外，在成形时，透光性树脂会溶解而成为液体而存在的时间为数十秒至数分，与通过粘合方法流入通孔内而热固化形成的数小时比较而可非常缩短。进而，因至固化的时间也可极缩短，故可避免在 LED 晶片上荧光物质重叠而沉淀的状态。

即，若依本实施方式 1 的制造方法，因可使用粘度高的透光性树脂，故于透光性树脂中含有荧光物质后，可防止至充填于基板上之间的树脂与荧光物质的分离。由此，可抑制在发光二极管间的荧光物质含量的差异程度，从而可能制造出同一制造批次内、及制造批次之间的色彩差异程度很少的发光二极管。此外，可提高制品优良率。

此外，在充填于各通孔后至固化之间，也可避免大粒径荧光物质密集沉淀于 LED 晶片的表面附近，并能有效发挥各大粒径荧光物质的光变换功能。此外，可将小粒径荧光物质均一配置于大粒径荧光物质的外侧的透光性树脂中，由此，可防止发光二极管的色彩不规则。

尤其形成一含有 YAG: Ce 荧光体作为荧光物质的可白色发光的发光二极管时，比透光性树脂，荧光物质的比重还大，有密集沉淀的倾向，但是，即使此情形下，也可避免大粒径荧光物质 81 密集沉淀于 LED 晶片 5 的表面附近等，并可使色温度均一的发光二极管稳定而制造。

其次，详细说明有关切片步骤。如上述做法而形成(固化)透光性树脂后，如以下般进行切片而分割成各个发光二极管。

<第二步骤：切片步骤>

(切片步骤 1)

首先，使树脂固化后，将封装体组件 100 的透光性树脂侧结合于切片薄片。如上述般，封装体组件 100 与切片薄片的结合面为实质上由同一材料所构成且平滑的平面，故结合强度可很强。由此，可防止切片时的晶片飞出或切片偏差，可高产率地切成各个发光二极管。

相反，使用一具有对应于封装体组件的各个通孔的开口部的掩模，而进行树脂的充填及固化后，所充填的树脂会热收缩而于通孔部分陷没，与切片薄片接触的面为只成为除通孔上的绝缘性基板上面，结合强度会

降低。此外，使用一具有对应于各个通孔的开口部的掩模而大量充填树脂量再使其固化，树脂的上面比所得切片的部分即绝缘性基板上面还高，与切片薄片的结合面只成为树脂上面，此情形下，封装体组件与切片薄片的结合强度会变得极弱，而产生切片偏差。这样，若封装体组件与切片薄片的固定不稳定而直接进行切片，会造成晶片的飞出或切片偏差。此外，所得到的发光二极管的切口有时也会产生毛边等的不良状况。毛边在后步骤的安装过程等有龟裂之虞，若所述毛边部分龟裂很深，湿气会从外部混入至密封构件内，发光二极管的可靠性会降低，或，成为内部的金属部分被氧化而变色等不良原因。

<步骤 2>

将步骤 1 结合性能良好地固定于切片薄片的封装体组件上，从封装体组件底面侧通过切片刀分别切断(沿图 5 的虚线切断)。所谓切片刀具有由围绕于结合(bond)的粒径很小的金刚石颗粒构成的切割边。如此构成的金刚石刀为当切割填充在金刚石颗粒之间的发光二极管时，具有这种组成的金刚石刀片往往装有作为锯末产生的金属晶片。为解决该问题，在第一步骤中，若于密封构件即透光性树脂中含有很硬的填充剂，所填塞的金属会被所述填充剂刮出，而可良好地进行切片步骤，因此是优选的。若使用粒径特大的填充剂，上述的作用效果会变大。在本实施方式 1 中使用粒径很大的大粒径荧光物质作为填充剂，且，其大粒径荧光物质因具有高的硬度，故上述的作用效果会变大。

以上制造方法所制备的发光二极管中，为透光性树脂于绝缘基板的上面与绝缘基板的通孔内整体形成，且，透光性树脂的上面乃与封装体底面约平行，且透光性树脂的外周侧面为与所述封装体的外周侧面在约同一面上。如此，发光二极管的上面全部形成的透光性树脂，可使发光面变宽并提高输出功率。此外，通过绝缘基板上的透光性树脂，可得到一来自 LED 晶片的光通过外部扩散且具有良好指向特向的发光二极管。此外，于所述绝缘基板上的透光性树脂含有填充剂时，通过其填充剂进一步可得到其作用增大且具有较佳发光特性的发光二极管。

如以上详细说明的那样，本发明的实施方式的发光二极管，为使用一种荧光物质，其被分级成具有各别的粒径分布区域分开成小粒径荧光

物质及大粒径萤光物质，以这种的作用可呈最大限活用的方式配置，能提高光度及发光输出功率。小粒径萤光物质以全萤光物质的 0.01 vol%-10 vol%的范围分散于透光性树脂中的状态被固化，可良好地使光散射并得到均一的发光。此外，大粒径萤光物质以可充分发挥高的发光效率的状态调整成可配置于 LED 晶片周边的粒径范围，能充分发挥原来作用即波长变换作用。此外，以本实施方式所使用的大粒径萤光物质具有很宽广的激发波长，故也可对应于电流引起的 LED 晶片波长移位或封装体小型化所引起的色度降低等，可形成可靠性及工业生产性能优异的发光二极管。

此外，通过本实施方式的发光二极管的制造方法，可高工业生产性能地制造发光特性稳定的发光二极管。此外，即使工业生产步骤时间很长时，最初所制造的发光二极管，与最后所制造的发光二极管间的发光的差异程度现象也非常小。进一步，因可减低在发光二极管内的发光不均，故可提高产率。

在本实施方式 1 所说明的本发明透光性树脂，为以阳离子固化剂使环氧树脂与酸酐或二羧酸的交联低聚物固化，因此，可提供一种很少黄变且挠曲性优的环氧树脂组合物。

此外，由于环氧树脂组合物的粘度可以通过酸酐或二羧酸的添加量或酯转化率自由地控制，本发明环氧树脂组合物易于控制，并且适用期。

实施方式 2

图 6 为本发明实施方式 2 的 SMD 型发光二极管的截面简图。本实施方式 2 的发光二极管包括 LED 晶片 5，晶片 5 配置于具有一对引线电极 12a、12b 的玻璃环氧基板 12 上；该 LED 晶片 5 为于蓝宝石基本上由 $\text{Ga}_d\text{Al}_{1-d}\text{N}$ ($0 \leq d \leq 1$) 所构成的缓冲层而形成由氮化物半导体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_z\text{N}$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $x+y+z=1$) 所构成的 pn 接合。LED 晶片 5 至少具有氮化物半导体层所构成的发光层。设于此 LED 晶片 5 之一的面侧的正负各电极，被电气连接于一对导线电极 12a、12b 与各个导电性引线 7 上。

继而，在实施方式 2 的发光二极管中，使与实施方式 1 相同的萤光物质分散于透光性树脂 18 中。

即，分散于透光性树脂 18 中的荧光物质，为包括大粒径荧光物质 81 与小粒径荧光物质 82，在发光二极管中对全部的大粒径荧光物质 81 使波长变换作用发挥至最大限，谋求发光二极管的输出提高，同时以小粒径荧光物质 82 防止色彩不规则。

在本实施方式的发光二极管中，透光性树脂 18 优选使用在实施方式 1 所说明的环氧树脂。

然而，在实施方式 2 中并非于封装体中充填树脂，而是在基板上模塑树脂，因此，也可使用适用于其制造方法的其他环氧树脂或玻璃、硅酮树脂、丙烯酸树脂等。

实施方式 3

本发明实施方式 3 的发光二极管例如于图 1 或图 6 的结构中，使用一以 400 nm 附近的短波长区域作为主发光波峰的紫外线可发光的 LED 晶片而构成的发光二极管。紫外线可发光的 LED 晶片通过使氮化物半导体的半导体层在蓝宝石基板上成长，可很容易构成。

在本实施方式 3 的发光二极管使用抗紫外线的树脂或玻璃等作为透光性树脂，荧光物质使用具有在实施方式 1 所说明的粒度分布的荧光物质。

荧光物质的材料可使用：受紫外线区域的短波长光所激发而发出红色光的 $Y_2O_3S:Eu$ 荧光体、受紫外线区域的短波长光所激发而发出蓝色光的 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、受紫外线区域的短波长光所激发而发出绿色光的 $(SrEu)OAl_2O_3$ 。

混合红色荧光体、蓝色荧光体及绿色荧光体而于 LED 元件的表面分布成为波长转换层，可制备输出白色光的白色发光二极管。

除上述荧光物质外，可适当使用 $3.5 MgO \cdot 0.5 MgF_2 \cdot GeO_2: Mn$ 、 $Mg_6As_2O_{11}: Mn$ 、 $Gd_2O_3: Eu$ 、 $LaO_3S: Eu$ 作为红色荧光体，使用 $Re_5(PO_4)_3Cl: Eu$ (但 Re 为至少一种选自 Sr、Ca、Ba、Mg)、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}: Eu$ 等作为蓝色荧光体。通过使用这种荧光物质可得到一种呈高辉度发光的白色发光二极管。

在本实施方式 3 的发光二极管中，荧光物质包括：与实施方式 1 相同的大粒径荧光物质 81 与小粒径荧光物质 82，故可形成一能有效变换紫

外线的波长转换层，得到高辉度的发光二极管。优选地，使用多种荧光体而混色发光时，优选通过小粒径荧光物质的散射作用有效抑制色彩不规则。

混合这种不同种类的荧光物质而形成 1 层的变换薄膜层时，各荧光物质的中值粒径及形状优选都是相近的。由此而从各种荧光物质所发出的光被很好地混合，可抑制色彩不规则。

在本实施方式 3 中，也可形成各荧光物质作为各波长转换层。使各荧光物质的波长转换层作为多重层而配置时，考虑各荧光物质的紫外光透光率，而于 LED 晶片上依序形成红色荧光物质层、绿色荧光物质层、及蓝色荧光物质层，则全部的层都可有效地吸收紫外线，因此是优选的。此外，以在变换多重层中从下层至上层而各层中的荧光物质的粒径会变小的方式，使各荧光物质的中值粒径形成蓝色荧光物质>绿色荧光物质>红色荧光物质，则可至最上层良好地透过紫外线同时于变换多重层中可不泄漏紫外线而吸收，因此是优选的。

其他，也可以成为条纹状、格子状、或三角形的方式使各波长转换层配置于 LED 晶片上。此时，也可在含有不同的荧光体的不同层之间设置间隔而配置，若这样，混色性变成良好。另外，若以全部被覆 LED 晶片周围的方式配置波长转换层，可抑制紫外线被密封树脂等的外部吸收，因此是优选的。

实施方式 4

本发明实施方式 4 涉及适于发光二极管的荧光物质的制造方法，为一种可防止发光色的色度偏差，并防止带红色成分的减少的荧光物质合成方法。

就荧光物质的合成法，化学计量上混合荧光物质的各原料，于混合原料中添加硼酸作为助熔剂而烧制的方法已揭示于特开昭 48-4985 号公报中。此外，在特开昭 61-36038 号公报中已揭示一种在化学计量上混合各原料的混合原料中添加氟化钡作为助熔剂，使粒子成长的方法。

但是，为促进粒子成长，若使用一于硼酸中添加氟化钡的物质作为助熔剂而形成荧光物质，则照射激发光所得到的发光色的色度会产生偏差，红色成分会减少。

因此，在本实施方式 4 中，烧制一由含有混合原料与氟化钡的助熔剂所构成的混合物时，于所述混合物中添加液体而进行烧制，从而抑制萤光物质的色度变动。此作用是在烧制时通过添加液体，混合原料间会变密，反应性会提高，可得到一种材质均一且粒子形状整齐的萤光物质。此外，通过烧制时进行压制，可进一步提高效果。

此外，所添加的液体量愈多，粒子形状的整齐愈佳，可抑制色度的变动。液体量相对于混合原料优选为 5 wt%-200 wt%，更优选为 10 wt%-70 wt%，最优选为 50 wt%-70 wt%。通过向作为萤光物质激活剂的 Ce 添加 Fe，可以提高上述效果。

此外，在本实施方式 4 的萤光物质的制造方法中，优选按照如下两个阶段进行烧制，即由混有萤光物质原料的混合原料与助熔剂所构成的混合物在大气中或弱还原气氛中进行的第一烧制步骤；及，在还原气氛中进行的第二烧制步骤。

此处，在本发明中，所谓弱还原气氛在从混合原料形成所希望的萤光物质的反应过程中，设定成至少含有必须的氧量的弱还原气氛，通过进行第一烧制步骤至在此弱还原气氛中所希望的萤光物质的结构形成结束，可防止萤光物质变黑且防止光的吸收效率劣化。此外，在第二烧制步骤中的还原气氛中，是比弱还原气氛还强的还原气氛。

若如此地以二阶段进行烧制，可得到激发波长的吸收效率高的萤光物质。由此，例如适用于发光二极管时，为得到所希望的色调，可减少必须的萤光物质量，得到光取出效率高的发光二极管。

变形例 1

(透光性树脂)

在实施方式 1 中使用特定的环氧树脂作为较佳例，但在本发明中，也可将其他的树脂或玻璃与实施方式 1 所说明的萤光物质混合使用，以构成发光二极管。

适合作为透光性树脂的具体材料，可举例如下：其他种类的环氧树脂(含氮环氧树脂等)、丙烯酸树脂、硅酮等耐候性好的透明树脂或玻璃等。这种树脂也可含有由大粒径萤光物质及小粒径萤光物质所构成的萤光物质，也可构成高输出的发光二极管。此外，于透光性树脂中也可含

有所述荧光物质以及颜料。

此外，为提高透光性树脂的耐候性，也可于透光性树脂中添加紫外线吸收剂，进一步，也可于透光性树脂中添加氧化防止剂、或有机羧酸锌、酸酐、锌螯合化合物等。

变形例 2

(扩散剂)

此外，在本发明中，在透光性树脂中也可向荧光物质中加入扩散剂。具体的适用扩散剂包括但不限于钛酸钡、氧化钛、氧化铝、氧化硅、碳酸钙等。此外，也可使用蜜胺树脂、CTU 胍胺树脂、苯并胍胺树脂等的有机扩散剂。

若这样，可构成一具有良好指向特向的发光二极管。

此处在本说明书中所谓扩散剂为指中值粒径为 1 nm 以上 5 μm 以下者。1 μm 以上 5 μm 以下的扩散剂为使来自 LED 晶片及荧光物质的光良好地散射，通过使用大粒径荧光物质可抑制易产生的色彩不规则，因此是优选的。此外，通过扩散剂的使用，可缩小发光光谱的半幅值，并得到色纯度高的发光二极管。

另外，1 nm 以上 1 μm 以下的扩散剂对于来自 LED 晶片的光的干涉效果低的反面，不会使光度下降而可提高树脂粘度。若利用此，通过粘合等于封装体的凹部内充填树脂时，可在注射器内略均一地使树脂中的荧光物质分散并维持其状态，即使使用比较难处理的大粒径荧光物质时，也可产率佳地进行生产。如此在本发明中的扩散剂为依粒径范围而作用相异，可配合使用方法而选择或组合而使用。

变形例 3

(填充剂)

进一步，在本发明中，也可于透光性树脂中加于荧光物质而含有填充剂。具体的材料为与扩散剂相同，但是，扩散剂与中值粒径乃相异，在本说明书中填充剂乃指中值粒径为 5 μm 以上 100 μm 以下者。若于透光性树脂中含有如此粒径的填充剂，通过光散射作用可改善发光二极管的色度差异程度，尚且，可提高透光性树脂的耐热冲击性。因此，即使在高温下的使用，也可防止 LED 晶片与封装体等电极电气连接的引线

断掉或所述 LED 晶片的底面与封装体的凹部底面的剥离等。由此，可提供一种可靠性高的发光二极管。进一步可调整树脂的流动性成长时间一定，可于所希望之处涂布特定量的透光性树脂，并可高产率地进行工业规模生产。

此外，填充剂优选具有与萤光物质类似的粒径及/或形状。此处在本说明书中所谓“类似的粒径”指各粒子的各个中值粒径之差为 20%以下，所谓“类似的形状”是指表示与各粒径的真圆的近似程度的圆形成度 (roundness factor) (圆形成度=粒子的投影面积的一样的真圆的周长/粒子的投影周长) 小于 20%的情形。通过使用这样的填充剂，萤光物质与填充剂会互相作用，在树脂中可良好地分散萤光物质，并抑制色彩不规则。此外，萤光物质及填充剂其中值粒径均为 $15\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ ，更优选为 $20\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ ，通过如此调整粒径，可于各粒子间设有较佳的间隔而配置这些颗粒。因此可确保光的取出路径，并能抑制填充剂混入造成的光度降低同时能改善指向特性。此外，若于透光性树脂中含有这样的粒径范围的萤光物质及填充剂，并以油印法形成透光性树脂，在固化透光性树脂后的切片步骤中切片刮刀的填塞可产生所循环的修整效果，并提高工业生产性能。

在切片步骤中，为得到良好的修整效果，优选含有大粒径填充剂。若于透光性树脂中含有中值粒径为 $15\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ ，优选 $20\ \mu\text{m}$ - $50\ \mu\text{m}$ 的填充剂，可得到优异的修整效果以有效地恢复被填塞的切片刮刀。

变形例 4

(发光面)

在本发明中，接触发光二极管的发光面的透光性树脂表面可为曲面。优选地，实施方式 2 所示并于基板上模塑树脂的发光二极管中，通过封装体的侧壁无法于上方使光反射，故优选以透光性树脂的表面作为曲面而实现所希望的指向特向。

这样的曲面即发光面为通过一使用对应于各个发光二极管而分别形成开口部的掩模 39 (图 7A)，以油印形成一必须的物质被分散的透光性树脂来实现的。图 7A、图 7B 中描述了该方法。如此所形成的透光性树脂的表面，一般在树脂被热固化后，成为曲面，但可对应于掩模 39 的材质及

结构、树脂的充填量而形成特定的形状。由此方法，可使发光二极管工业生产性能良好地进行制造。此外，即使长时间大规模地工业化生产含有一具有粒径的大粒径萤光物质与小粒径萤光物质的本发明的发光二极管时，其步骤最初所制备的发光二极管与最后所制备的发光二极管之间的发光差异程度可缩减至极小，提高产率。

进一步，使用硅酮作为掩模 39 的材料，可降低成本，尚且通过硅酮与透光性树脂的热膨胀差等，可形成一具有所希望曲面的发光面。

变形例 5

在本实施方式 1 中，LED 晶片与封装体通过引线连接，但本发明不限于此，也可以使用导电性构件而将 LED 晶片倒装于粘合于封装体的安装区 1a 的方式，取出自 LED 晶片的基板侧所输出的光。

即，封装体如图 1 所示的那样，绝缘分离部 4 位于安装区 1a(通孔)内，于其两侧露出金属薄板 2a、2b，故只要跨于绝缘分离部 4 而载置 LED 晶片，分别连接 LED 晶片的正负电极，连接于金属薄板 2a、2b 即可。

变形例 6

此外，在上述实施方式及变形例的发光二极管，形成 SMD 型发光二极管，但本发明不限于此。

例如，在实施方式 1 所说明的萤光物质及/或环氧树脂，可利用于显示器、8 段型或炮弹型等各种型态的发光二极管。

即，若利用实施方式 1 所说明的萤光物质，可得到高输出的发光二极管，若利用实施方式 1 所说明的环氧树脂，可提供可靠性高的发光二极管。

在本实施方式 1 中所说明的透光性树脂不仅用于发光二极管等的发光元件，也可适用于光二极管等的受光元件。

实施例

下面，说明有关本发明的实施例。但本发明并不限于这些实施例。

实施例 1

制备图 8 的截面图所示的 SMD 型发光二极管作为本发明的发光二极管，就 LED 晶片 5，使用一具有由 InGaN 所构成的发光层且主发光波峰为

470 nm 的 LED 晶片。在本实施例 1 的发光二极管中，封装体为由基底部分与侧壁部分以一体成形的树脂成形体 24 所构成。导线电极 22a、22b 为插入成形于树脂 24 的基底部份。LED 晶片为利用 MOCVD 法而形成的。具体来说，是于反应室内安装已洗净的蓝宝石基板，反应气体使用 TMG(三甲基)气体、TMI(三甲基铟)气体、TMA(三甲基铝)气体、氨气体及作为载体气体的氢气、进一步使用硅烷气体及环戊二镁作为杂质气体而进行成膜。

于蓝宝石基板上依序形成如下的层来形成 LED 晶片的层构造：

低温缓冲层即 AlGa_{0.1}N 层、

用以使结晶性提高的未掺杂 GaN(厚约 15000Å)、

形成电极的 n 型接触层即 Si 掺杂的 GaN 层(厚约 21650Å)、

用以提高结晶性的未掺杂的 GaN 层(厚约 3000Å)、

以未掺杂的 GaN(厚约 50 Å)与 Si 掺杂的 GaN(厚约 300 Å)超格子所构成的多层膜(n 型覆盖层)、

用以提高发光层结晶性的未掺杂 GaN(厚约 40 Å)与未掺杂 InGa_{0.1}N(厚约 20 Å)的超格子所构成的多层膜、

由未掺杂 GaN(厚约 250 Å)与 InGa_{0.1}N(厚约 30 Å)所构成的多重量子井结构的发光层、

由掺杂 Mg 的 InGa_{0.1}N(厚约 25 Å)与掺杂 Mg 的 GaAl_{0.1}N(厚约 40 Å)的超格子所构成的多层膜、及、

p 型接触层即掺杂 Mg 的 GaN 层(厚约 1200 Å)。

这样而形成多个氮化物半导体层的半导体晶圆部分被蚀刻而使 n 型接触层的一部分露出。继而，于所露出的 p 型及 n 型接触层上分别利用溅镀法而形成 n 型及 p 型的电极后，分割成各个 LED 晶片而制备可发出蓝色光的 LED 晶片。

将如以上所制备的 LED 晶片通过模粘合树脂 6 模粘合于一导线电极 22a、22b 于树脂 24 一体成形所构成的成形体封装体凹部，分别使用 35 μm 的金属引线 7 而将 LED 晶片的各电极与各导线电极 22a、22b 引线粘合、电气连接。

本实施方式 1 中，制备以 Gd 取代约 20%的 Y 且中值粒径为 21.429 μ

m 的 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_{2.965}Al_5O_{12}: Ce_{0.035}$ 而用来作为荧光物质。所述荧光物质包括大粒径荧光物质与小粒径荧光物质，具有图 2A、2B 所示的体积基准粒度分布。在以体积为基准的分布曲线中，斜率为 0 的平坦区域为累积值 4.6 vol%、且粒径范围 1.371 μm –8.379 μm 。即，全荧光物质中的 4.6 vol% 为由具有比 1.371 μm 还小粒径的小粒径荧光物质所构成，其余 95.6 vol% 为由具有比 8.379 μm 还大粒径的大粒径荧光物质所构成。为具有这样的分布，依沉淀法所分级的荧光物质的中值粒径为 21.4 μm ，在所述中值粒径的粒径分布值为 29.12%。此外，小粒径荧光物质的粒径分布波峰粒径为 0.613 μm ，大粒径荧光物质的粒径分布波峰粒径值为 22.908 μm 。此外，在本实施方式 1 中，大粒径荧光物质的粒度分布中的标准偏差为 0.295。

为得到在 CIE 的色度表呈 $x、y=(0.33、0.33)$ 的光，以重量比为 16:100 的方式混合所调整的荧光物质与透光性树脂。将如此所得到的含荧光物质环氧树脂通过浇灌充填于 LED 晶片，以金属线连接于一对导线电极的封装体凹部内，使其固化而形成发光二极管。

通过如此成形，可得到一拥有高辉度及高输出而能发白光的发光二极管。

比较例 1

为了比较，除了使用以体积为基准的分布曲线如图 9A、9B 的粒度分布范围很广的荧光物质，以及中值粒径为 6.315 μm 即 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_{2.965}Al_5O_{12}: Ce_{0.035}$ 荧光体以外，其余与实施例 1 相同做法，而制备一成为同样色度点的发光二极管。若测定此比较例的发光二极管的光度及输出，比实施例 1 的发光二极管的光度约降低 35%，输出约降低 25%。由此，可知本发明的发光二极管即使在白色等色纯度低的长波长侧也可呈高辉度发光。

此外，使用于本比较例的荧光物质的粒度分布中的标准偏差为 0.365。

实施例 2

实施例 2 使用经如下分级的荧光物质，即荧光物质的组成比为 $(Y_{0.995}Gd_{0.005})_{2.750}Al_5O_{12}: Ce_{0.250}$ ，累积值为 0.077 vol%且在 1.371 μm –8.379

μm 的粒径范围具有平坦区域, 所述荧光物质的中值粒径为 $25.626 \mu\text{m}$ 、所述中值粒径中的粒径分布值为 24.812% 、小粒径荧光物质的粒径分布波峰粒径值为 $0.613 \mu\text{m}$, 大粒径荧光物质的粒径分布波峰粒径值为 $28.012 \mu\text{m}$; 除此之外, 其余与实施例 1 相同, 而制备一成为同样色度点的发光二极管。若测定实施例 2 的发光二极管的光度及输出, 比实施例 1 的发光二极管, 光度约提高 18% , 输出约提高 10% 。通过实施例 2 的发光二极管, 可提供比实施例 1 更高辉度的发光二极管。

在本实施例 2 中, 大粒径荧光物质的粒度分布中的标准偏差为 0.259 。

实施例 3

以重量比为 $100:50$ 的方式混合环氧树脂与作为扩散剂而中值粒径为 $2.5 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 , 然后, 在含有其扩散剂的环氧树脂中混合与实施例 1 的荧光物质相同的荧光物质, 此外, 按照与实施例 1 相同的做法, 制备成为具有与实施例 1 同样色度点的发光二极管。此实施例 3 的发光二极管可得到与实施例 1 相同的辉度及输出功率, 此外, 比实施例 1 更可抑制色彩不均且可得到良好的色调。

实施例 4

如图 6 所示, 电气连接于基板上的 LED 晶片上, 使用模具而配置含有荧光物质的透光性树脂, 除此之外, 其余与实施例 1 做法相同, 制备成为同样色度点的发光二极管。可得到具有平滑发光面的发光二极管, 并得到与实施例 1 相同的特性。

实施例 5

如图 7A、7B 所示, 于电气连接 LED 晶片 5 的基板 32 上, 通过使用一由硅酮所构成的掩模 39 的油印法, 形成一含荧光物质的透光性树脂, 使其固化, 除此之外, 其余与实施例 1 做法相同, 制备一成为同样色度点的发光二极管。可得到发光面具有曲面的发光二极管, 并得到比实施例 1 更均一的发光。

此外, 于基板 32 上, 对应于各 LED 晶片, 分别设有正电极 32a、32b。

实施例 6

以重量比 $100:50$ 的方式混合环氧树脂与作为扩散剂而中值粒径为 $2.5 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 , 然后, 混合与实施例 2 相同的荧光物质, 进一步, 使用中

值粒径为 $6\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 作为填充剂，其相对于所述环氧树脂含有 70 wt%。将所得材料作为透光性树脂。将此透光性树脂通过油印法按照与实施例 5 相同做法充填于 LED 晶片以金属线连接于一对导线电极且具有壁面的框体的凹部内，以 $85^\circ\text{C}\times 3$ 小时，进一步以 $140^\circ\text{C}\times 4$ 小时固化，而制备一成为与实施例 1 同样色度点的发光二极管。此实施例 6 的发光二极管的寿命进一步提高，可得到具有均一发光的发光二极管。

实施例 7

使用与实施例 2 相同的荧光物质，并且使用具有与所述荧光物质相同的粒径且中值粒径为约 $25\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 作为填充剂，除此以外，其余与实施例 3 做法相同，形成发光二极管。由此，光度可比实施例 3 提高 10%。

实施例 8

使用与实施例 2 相同的荧光物质，并且使用所述荧光物质与圆形度的差为 10% 且中值粒径为约 $25\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 作为填充剂，除此之外，其余与实施例 6 做法相同，形成发光二极管。由此光度可比实施例 6 提高 10%。

实施例 9

如图 10A 及其部分扩大图即图 10B 所示，将 LED 晶片 5（与实施例 1 同样）以环氧树脂 42 模粘合于一施予光泽镀膜的铜制安装引线 42a 的杯状部后，将 LED 晶片 5 的各电极与安装引线 42a 及第二引线 42b 分别使用直径为 $30\ \mu\text{m}$ 的引线 7 而进行引线粘合。其次，以可得到在 CIE 的色度表呈 $x、y=(0.33、0.33)$ 的光的方式，与实施例 2 相同的荧光物质与透光性树脂即环氧树脂混合成重量比为 5:100 者注入于所述安装引线的杯状内后，以 150°C 的温度固化 1 小时，形成含有荧光物质的涂覆部 48。进一步从发光观测面观看而呈圆状，以透光性环氧树脂形成炮弹型透镜 49。这样所得到的灯泡型发光二极管具有与实施例 1 相同的效果。

实施例 10

与实施例 2 相同的荧光物质、透光性树脂即环氧树脂、作为填充剂的所述荧光物质与圆形度的差为 10% 且中值粒径为约 $25\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 的重量比呈 100:10:35 的方式进行混合，再注入安装引线的杯状部内，除此之外，其余与实施例 9 做法相同而形成灯泡型发光二极管，则可得到比实施例 9 更高辉度且均一的发光。

实施例 11

在一插入形成引线电极的树脂封装体的凹部内配置与实施例 1 相同的 LED 晶片, 使透光性树脂即硅酮树脂、与实施例 1 相同的萤光物质、由中值粒径为约 $13 \mu\text{m}$ 的 $\text{Y}_{2.965}\text{Al}_{5}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.035}$ 所构成的萤光物质、中值粒径为约 $0.5 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 以重量比为 100: 0.69: 0.5: 10 的方式进行混合, 制备一将此混合溶液充填于所述凹部内的发光二极管, 则具有与实施例 1 相同的效果, 进一步可得到演色性优且辉度高的发光二极管。

实施例 12

将透光性树脂即硅酮树脂、中值粒径约为 $30 \mu\text{m}$ 的 $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_{2.965}\text{Al}_{5}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.035}$, 与实施例 2 相同的萤光物质、中值粒径约为 $0.5 \mu\text{m}$ 的 SiO_2 以重量比为 100: 0.69: 0.5: 10 的方式进行混合, 再将此混合溶液充填于所述凹部内, 除此之外, 其余与实施例 11 做法相同而形成发光二极管, 则具有与实施例 2 相同的效果, 进一步可得到演色性优且辉度高的发光二极管。

实施例 13

本实施例 13 为有关实施方式 1 的制造方法的实施例。

在本实施例 13 中, 为制造如图 1 所示的表面安装型的发光二极管。

在本实施例 13 中, LED 晶片 5 使用氮化物半导体 LED 晶片作为发光层, 而该氮化物半导体 LED 晶片具有单色性发光波峰为可见光即 475nm 的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 半导体作为发光层。更具体地, LED 晶片 5 是于已洗净的蓝宝石基板上使 TMG(三甲基镓)气体、TMI(三甲基铟)气体、氮气及掺杂气体与载体气体一起流动, 再以 MOCVD 法形成氮化物半导体而制备成的。此时, 通过切换 SiH_4 与 Cp_2Mg 作为掺杂气体而形成一成为 n 型氮化物半导体或 p 型氮化物半导体的层。

LED 晶片 5 的元件结构是于蓝宝石基板上依序形成如下层得到的:

由在低温下成长的 GaN 所构成的缓冲层、

未掺杂的氮化物半导体即 n 型 GaN 层、

形成 n 电极的 Si 掺杂的 GaN 层(n 型接触层)、

未掺杂的氮化物半导体即 n 型 GaN 层、

成为阻隔层的 GaN 层、构成电井层的 InGaN 层、以成为阻隔层的 GaN

作为 1 组，被 GaN 层挟住的 InGaN 层进行 5 层成层的多量子井结构的发光层、

已掺杂 Mg 的 AlGaIn 层(p 型覆盖层)、

已掺杂 Mg 的 GaN 层(p 型接触层)。

此外，p 型半导体成膜后在 400℃以上进行退火。

形成层后，通过蚀刻于蓝宝石基板上的氮化物半导体侧的同一面侧使 p 型和 n 型的各接触层表面露出。于每个接触层上使用溅镀法而分别形成正负电极。此外，于 p 型氮化物半导体上全面形成金属薄膜作为透光性电极后，在透光性电极的一部分形成台座电极。在完成的半导体晶圆拉出划线后，通过外力进行分割。由此制备发光元件即 LED 晶片。

使如以上般制备的 LED 晶片通过环氧树脂模粘合于实施方式 1 所说明的封装体组件的各通孔内，再使 LED 晶片的各电极、金属薄板 2a、2b 分别以金属线引线粘合，取得电气导通。

此外，荧光物质按以上方法进行制备。

首先，使 Y、Gd、Ce 的稀土族元素按化学计量比溶解于酸，此溶解液以草酸共沉淀。再烧制所得到的共沉氧化物，将其与氧化铝进行混合而得到混合原料。于其中混合氟化钡作为助熔剂而填塞于坩埚内，然后，在空气中，1400℃的温度下烧制 3 小时而得到烧制品。其烧制品于水中以球磨机研磨粉碎，洗净、分离、干燥后，过筛形成 $(Y_{0.995}Gd_{0.005})_{2.750}Al_5O_{12}: Ce_{0.250}$ 荧光物质。

通过使 17 wt%所述荧光物质和 70 wt%中值粒径为 10 μm 的 SiO₂ 混合并分散到 20 wt%的含有中值粒径为 0.3 μm 的 SiO₂ 环氧树脂而得到的脂环族环氧树脂组合物(粘度 8000 mPa·s)用作密封构件。

在本实施例 13 中，使用由不锈钢所构成且模厚为 100 μm 的掩模 112。掩模设计为与在实施方式 1 所说明的图 3 相同。于这样的掩模 112 上，通孔的开口侧朝向掩模 112 侧而使配置有 LED 晶片的封装体组件被基板升降台载置而吸引，使其接触掩模 112。

于掩模 112 的端部涂布所述透光性树脂印刷必须的特定量，减压至 330 Pa。减压完了后，对相对于掩模 112 的垂直线而朝动作方向倾斜 30 度的刮刀 14 施加 0.10 MPa 的空气压以在另一个方向进行压挤。其次，在真

空室内加压至 20000 Pa。加压完后，对相对于掩模 112 的垂直线而朝往压挤相反方向的动作方向倾斜 35 度的刮刀 15 施加 0.12 MPa 的空气压以在另一个方向进行压挤。此循环压挤重复进行 2 次。

然后，使基板升降台下降，封装体组件从掩模 112 拉离。其后，使透光性树脂在 85℃ 下以 3 小时暂时固化，其次在 140℃ 下以 4 小时二次固化。这样在所述通孔与其两端的绝缘基板上面可形成表面平滑的透光性树脂。

再者，于薄膜厚为 150 μm 且其粘合层为 20 μm 的紫外线固化型切片粘着片上，封装结合与结合层相对的一侧的封装体组件的透光性树脂。从封装体组件的底面侧使用切片刀，为分割成各个发光二极管，切眼深入至所述封装体组件及切片粘着片的 100 μm 的深度。最后从薄膜侧照射紫外线而使结合层固化，分割成各发光二极管。制备 500 个如此所得到的表面安装型(SMD 型)的发光二极管，测定无差异程度后，不同发光二极管间的色度差异程度很少。此外，在各发光二极管中无外观上的发光不均。

比较例

使用以 1 个开口部对应于封装体组件的一个通孔的方式所形成的掩模，除此以外，其余与实施例 13 相同而制备发光二极管。所得到的发光二极管的上面充填的透光性树脂会泄漏至两端的基板上面。此发光二极管粘着于切片用结合片而进行切片时，各发光二极管会七零八落。

此外，若观测所得到的发光二极管，与实施例 1 比较而于其上面侧会产生毛边。安装所得到的 500 个发光二极管而研究色温度的制造差异程度。其结果，与比较例的发光二极管的色度图上的面积相比，实施例 13 的发光二极管制造过程中的色温变化降低约 20%。

实施例 14

于未添加含有交联低聚物的液固化性环氧树脂中，使 15 wt% 所述萤光物质、40 wt% 中值粒径为 10 μm 的 SiO_2 混合分散而成的脂环族环氧树脂组合物(粘度 15000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) 用作密封构件的材料，除此以外，其余与实施例 13 相同而制备表面安装型的发光二极管。本实施例 14 的发光二极管为比实施例 13 更能提高光度及输出，且可大幅改善可靠性。

实施例 15

在实施例 15 中, 以相同于实施例 13 的方法制备 Y 被 Gd 取代约 20% 且中值粒径为 $21.429 \mu\text{m}$ 的 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_{2.965}\text{Al}_5\text{Gd}_{12}:\text{Ce}_{0.035}$ 作为荧光物质。该荧光物质由大粒径荧光物质与小粒径荧光物质构成。在以体积为基准的分布曲线中, 斜率为零的平坦区域内, 颗粒累积值为 4.6 vol%、且粒径范围为 $1.371 \mu\text{m}$ - $8.379 \mu\text{m}$ 。即, 全荧光物质中的 4.6 vol% 由具有比 $1.371 \mu\text{m}$ 还小粒径的小粒径荧光物质构成, 其余 95.6 vol% 由具有比 $8.379 \mu\text{m}$ 的粒径的大粒径荧光物质构成。依沉淀法按照这种粒径分布所分级的荧光物质的中值粒径为 $21.4 \mu\text{m}$, 在所述中值粒径中的粒径分布值为 29.12%。此外, 小粒径荧光物质的分布粒径分布波峰粒径值为 $0.613 \mu\text{m}$, 大粒径荧光物质的分布粒径分布波峰粒径值为 $22.908 \mu\text{m}$ 。若使用具有这样的粒度分布的荧光物质, 可提高发光强度及发光输出。

在本实施例 15 中, 除 15 wt% 树脂组合物中含有所述荧光物质以外, 其余与实施例 14 同样, 从而制得表面安装型的发光二极管。实施例 15 的发光二极管可得到与实施例 14 相同的效果, 同时可得到比实施例 14 辉度更高的发光二极管。

实施例 16

制备本发明的环氧树脂即 4 种树脂 C、D、E、F, 及比较例的树脂 A、B 并分别评估其特性。

1. 环氧树脂组合物的制备

以如下的条件制备环氧树脂组合物 A 至 F。添加酸酐时, 也评估羧基到酯的转化率。酯转化率是以摩尔%表示的酸酐中羧基转化成酯键的比率, 并以 KOH 水溶液所进行的中和反应来评估。具体地讲, 以环氧树脂 1.00 g 溶解于乙醇 50 ml 中, 添加 0.1N KOH 水溶液, 而以 BTB 指示剂从黄色变成蓝色 (pH 7.6) 的点作为中和点, 从中和所需的 KOH 水溶液量求取未进行酯转化的羧基量。

(树脂 A: 比较例)

于 300 ml 的四口烧瓶中, 加入作为脂环族环氧树脂的环氧化环己烯衍生物即 3,4-环氧基环己烷羧酸 3',4'-环氧基环己基甲基 256 g (1.95 e. eq)、及作为阳离子固化剂的芳香族硫鎓盐(阴离子型六氟化锑)即苯甲

基硫鎓盐类催化剂六氟化锑酸苯甲基甲基 p-羟基苯基硫鎓 0.6 g, 搅拌 0.5 小时后, 在 85°C 下加热 3 小时, 进一步于 140°C 下加热 4 小时而使其固化。

(树脂 B: 比较例)

于树脂 A 的成分中, 进一步加入作为反应性稀释剂的丙二醇单缩水甘油基醚 7.68 g (相对于环氧树脂为 3 wt%), 搅拌 0.5 小时后, 在 85°C 下加热 3 小时, 进一步在 140°C 下加热 4 小时而使其固化。

(树脂 C: 本发明)

于 300 ml 的四口烧瓶中, 加入作为脂环族环氧树脂的 3,4-环氧基环己烷羧酸 3',4'-环氧基环己基甲基 256 g (1.95 e. eq)、作为酸酐的 4-甲基六氢无水邻苯二甲酸/六氢无水邻苯二甲酸=70/30 的混合物 104.29 g (6.09×10^{-1} mol)、作为促进剂的乙二醇 2.56 g (4.12×10^{-2} mol)、作为阳离子固化剂的苯甲基硫鎓盐类催化剂即六氟化锑酸苯甲基甲基 p-羟基苯基硫鎓 0.6 g, 搅拌 0.5 小时后, 测定羧基的酯转化率, 为 0%。测定后, 在 85°C 下加热 3 小时, 进一步于 140°C 下加热 4 小时而使其固化。

(树脂 D: 本发明)

在 300 ml 的四口烧瓶中, 加入作为脂环族环氧树脂的 3,4-环氧基环己烷羧酸 3',4'-环氧基环己基甲基 256 g (1.95 e. eq)、作为酸酐的 4-甲基六氢无水邻苯二甲酸/六氢无水邻苯二甲酸=70/30 的混合物 9.57 g (5.69×10^{-2} mol)、作为促进剂的乙二醇 1.77 g (2.85×10^{-2} mol), 用加热套缓缓升温, 在 90-100°C 下加热 16 小时。慢慢冷至室温后, 加入作为阳离子固化剂的苯甲基硫鎓盐类催化剂即六氟化锑酸苯甲基甲基 p-羟基苯基硫鎓 0.6 g, 搅拌 0.5 小时后, 测定羧基的酯转化率, 为 90.6%。测定后, 在 85°C 下加热 3 小时, 进一步于 140°C 下加热 4 小时而使其固化。

(树脂 E: 本发明)

除了加入脂环族环氧树脂即 3,4-环氧基环己烷羧酸 3',4'-环氧基环己基甲基 256 g (1.95 e. eq)、酸酐即 4-甲基六氢无水邻苯二甲酸/六氢无水邻苯二甲酸=70/30 的混合物 15.95 g (9.48×10^{-2} mol)、促进剂即乙二醇 2.95 g (4.75×10^{-2} mol)、阳离子固化剂即苯甲基硫鎓盐为催化剂,

六氟化锑酸苯甲基甲基 p-羟基苯基硫鎓 0.6 g 之外, 其余均与树脂 D 相同而制备成环氧树脂组合物。羧基的酯转化率为 94.2%。

(树脂 F: 本发明)

除加入脂环族环氧树脂即 3,4-环氧基环己烷羧酸 3',4'-环氧基环己基甲基 256 g(1.95 e. eq)、酸酐即 4-甲基六氢无水邻苯二甲酸/六氢无水邻苯二甲酸=70/30 的混合物。25.52 g(1.52×10^{-1} mol)、促进剂即乙二醇 4.72 g(7.60×10^{-2} mol)、阳离子固化剂即苯甲基硫鎓盐类催化剂六氟化锑酸苯甲基甲基 p-羟基苯基硫鎓 0.6 g 之外, 其余均与树脂 D 相同而制备成环氧树脂组合物。羧基的酯转化率为 92.4%。

2. 挠曲性评估

使用环氧树脂组合物 A 至 F 制备图 1 所示结构的发光二极管, 通过进行液相冲击试验评估树脂的挠曲性。

此外, 用于此评估的发光二极管在环氧树脂组合物中不混合荧光物质。

液相冲击试验如下进行: 将对 -40°C 的液相的 1 分钟浸渍、及对 100°C 的液相的 1 分钟浸渍作为 1 次循环, 进行 500-2500 次循环后, 研究 LED 晶片的龟裂发生或引线打开所产生的动作不良发生率(试验个数 100 个)。

评估结果示于表 1 中。只以阳离子固化剂使脂环族环氧树脂固化的树脂 A, 自试验初期即发生龟裂的动作不良 (malfunction), 1000 次循环后, 动作不良率为 100%。加入反应性稀释剂而改善挠曲性的树脂 B 在 2500 次循环后发生 7%的动作不良。另外, 本发明的树脂 C、D、E、F 中任一个在 2500 次循环后的动作不良率均为 4%下面, 优选地, 进行酯转化的树脂 D、E、F 的动作不良率为 0%。本申请发明的环氧树脂组合物比习知以反应性稀释剂改善挠曲性的环氧树脂的挠曲性更加优异。

表 1

	动作不良发生率					动作不良原因
	500 循环	1000 循环	1500 循环	2000 循环	2500 循环	
树脂 A: 比较例	39%	100%	100%	100%	100%	龟裂
树脂 B: 比较例	0%	0%	1%	4%	7%	龟裂
树脂 C: 实施例	1%	1%	3%	3%	4%	龟裂
树脂 D: 实施例	0%	0%	0%	0%	0%	-
树脂 E: 实施例	0%	0%	0%	0%	0%	-
树脂 F: 实施例	0%	0%	0%	0%	0%	-

3. 耐光性(黄变)评估

使用环氧树脂组合物 B、F 进行耐光性试验。制备 30×30×3 mm 的试片，在 120℃ 的温度条件下照射氙灯 100 小时，研究灯照射前后的透光率的变化。透光率测定为使用分光测色计(村上色彩研究所制)。测定结果表示于图 11A 及图 11B。图 11A 表示照射前的全光线透光率，图 11B 为照射后的全光线透光率。常规环氧树脂组合物，即添加有反应性稀释剂的树脂 B，从初期短波长区域的透光率会下降而变成黄色，耐光性试验过程中，短波长区域的透光率会进一步下降而黄变更明显。

另外，本发明的环氧树脂组合物即树脂 F 在初期和耐光性试验后均看不出变色。

4. 耐热性评估

使用环氧树脂 A、B 和 F 进行耐光性试验。制备 30×30×3 mm 的试片，在 120℃ 的烘箱中加热 500 小时，研究加热前后的总透光率的变化。透光率使用分光测色计(村上色彩研究所制)进行测定，测定结果表示于图 12A 及图 12B。图 12A 表示照射前的总透光率，图 12B 为表示照射后的总透光率。

常规环氧树脂组合物即添加有阳离子固化剂的树脂 A 具有与本发明的环氧树脂组合物即树脂 F 同等的透光率。但是，耐热性试验过程中，短波长区域的透光率会下降而变黄。

此外，添加有反应性稀释剂的树脂 B 从初期短波长区域的透光率下

降成为黄色，耐热性试验过程中，短波长区域的透光率进一步下降而树脂明显变黄。

另外，本发明的环氧树脂组合物即树脂 F 在初期未变色，比受耐热性试验会进行变黄的树脂 B 显示更良好的耐热性。

5. LED 通电寿命评估

使用环氧树脂组合物 B 及 F 而制备图 1 所示结构的发光二极管，进行在室温(25℃)与高温高湿(85℃、85%)中的通电寿命试验(电流值 10 mA)。图 13 及图 14 分别研究在室温及高温高湿的通电寿命中的 LED 相对输出值 Po%(以初期作为 100%的输出的相对值)的变化图形。如图 13 及图 14 所示的那样，本发明的环氧树脂组合物 F 在寿命过程中的 LED 输出的降低比习知环氧树脂组合物 B 少。

6. 适用期评估

使用环氧树脂组合物 B 及 F，研究在 50℃下的粘度随时间变化。评估结果表示于图 15 中。常规环氧树脂组合物 B 的适用期约 25 小时，但是，本发明的环氧树脂组合物 F 的适用期约 40 小时。

实施例 17

制备图 1 所示的表面安装型的发光二极管作为实施例 17。此实施例 17 的发光二极管中，将透光性树脂与荧光物质混合。LED 晶片 5 使用在可见光区域具有 475 nm 单色性发光波峰的 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 半导体的氮化物半导体元件作为发光层。即，在本实施例 17 中，使用与实施例 13 相同的 LED 晶片。

此外，也使用与实施例 13 相同的封装体。

此外，荧光物质也与实施例 13 使用的相同。

制备脂环族环氧树脂组合物(粘度 15000 mPa·s)作为透光性树脂，该组合物而混合分散，相对于上述树脂 F，15 wt%所述荧光物质、40 wt%中值粒径为 10 μm 的 SiO_2 。

下面，按照实施例 13 方法制备发光二极管 500 个。

测定如此方法所得到的发光二极管 500 个的差异程度后，在发光二极管间的色度差异程度很小，在各发光二极管中外观上并无发光不均已获得确认。此外，与使用树脂 A 时比较可更大幅度地提高可靠性。

比较例

使用树脂 A，且使用一相对于绝缘性基板 1 个的通孔而形成 1 个开口部的掩模来进行制备，除此以外，其余按照与实施例 17 相同的方法制备发光二极管，则看到发光不均，无法得到均一的发光。此外，可靠性比实施例 17 更降低。

实施例 18

使用与实施例 15 相同的荧光物质，并于树脂 F 中含有 15 wt% 荧光物质，除此以外，其余与实施例 17 做法相同，制备发光二极管。此实施例 18 的发光二极管可得到与实施例 1 相同的效果，同时可得到比实施例 17 更高辉度的发光二极管。

以下的实施例为有关荧光物质合成的实施例。

实施例 19 (在还原气氛中通过两步烧制合成荧光物质)

以下的实施例为有关适用于发光二极管的荧光物质的制造方法。

在实施例 19 的方法中，首先于调整成所希望的荧光物质的组成的混合材料中混合助熔剂而填入坩埚中，在弱还原气氛中以 1400°C-1600°C 烧制 6-8 小时，进一步于还原气氛中以 1400°C-1600°C 烧制 6-8 小时，粉碎所得到的烧制品，通过 200 网目的筛而形成荧光物质。

这样，当形成荧光物质时，使用混合原料与助熔剂所构成的混合物以二阶段(即在弱还原气氛中进行的第一烧制步骤、和在还原气氛中进行的第二烧制步骤)进行烧制，可得到激发波长的吸收效率高的荧光物质。由此，例如，适用于图 1 所示的发光二极管时，为得到所希望的色调，可减少必需的荧光物质量，得到光取出效率高的发光二极管。

实施例 20 (以化学计量比混合形成各原料的氧化物，助熔剂：氟化铝)

在本实施例 20 的方法中首先以化学计量比混合 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 及 CeO_2 ，得到混合原料。对此混合原料添加氟化铝作为助熔剂，以球磨机混合 2 小时。其次，取出球粒后，在弱还原气氛中、1400°C-1600°C 烧制 6-8 小时，进一步在还原气氛中、1400°C-1600°C 下烧制 6-8 小时，粉碎所得到的烧制品，通过 200 网目的筛，形成荧光物质。对如此所得到的荧光物质照射蓝色区域的激发光，则荧光物质在色座标 (JISZ8110) 中，发出 $(x, y) = (0.457, 0.527)$ 的光，例如适用于图 1 所示的发光二极管时，

可得到与实施例 19 相同的效果。

实施例 21(在实施例 20 中以氟化钡+硼酸作为助熔剂)

在本实施例 21 的方法中首先以化学计量比混合 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、及 CeO_2 ，得到混合原料。对此混合原料添加氟化钡及硼酸作为助熔剂，以球磨混合机混合 2 小时。取出球粒后，在弱还原气氛中 $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 下烧制 6-8 小时，再于还原气氛中以 $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 进行 6-8 小时的烧制。粉碎所得到的烧制品，通过 200 网目的筛而形成萤光物质。对如此所得到的萤光物质照射蓝色区域的激发光，则萤光物质在色座标(JISZ8110)中，发出 $(x, y) = (0.454, 0.531)$ 的光。

使用氟化钡作为助熔剂所形成的萤光物质，与使用其他物质作为助熔剂时相比较，色度的 y 值会变长，红色成分会减少。

依本实施例 21 的方法所制备的萤光物质，例如适用于图 1 所示的发光二极管时，可得到与实施例 19 相同的效果。

实施例 22(在实施例 21 中烧制时添加液体 10 wt%)

在本实施例 22 的方法中首先以化学计量比混合 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、及 CeO_2 ，得到混合原料。向混合原料中添加氟化钡及硼酸作为助熔剂，以球磨混合机混合 2 小时。取出球粒后，向所述混合物中加入 10 wt% 的液体例如纯水并进行混合，在弱还原气氛中 $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 下烧制 6-8 小时，进一步在还原气氛中以 $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 烧制 6-8 小时，粉碎所得到的烧制品，通过 200 网目的筛而形成萤光物质。对如此所得到的萤光物质照射蓝色区域的激发光，萤光物质于色座标(JISZ8110)中，发出 $(x, y) = (0.455, 0.530)$ 的光。

依本实施例 22 的方法所制备的萤光物质，例如当适用于图 1 所示的发光二极管时，可得到与实施例 19 相同的效果。

实施例 23(在实施例 21 中烧制时添加液体 37.5 wt%)

本实施例 23 的方法中，首先以化学计量比混合 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、及 CeO_2 ，得到混合原料。对此混合原料，添加氟化钡及硼酸作为助熔剂，以球磨混合机混合 2 小时。其次，取出球粒后，对所述混合体加入 37.5 wt% 的液体例如纯水而混合，在弱还原气氛中 $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 下烧制 6-8 小时，进一步在还原气氛中以 $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 烧制 6-8 小时，粉碎所得到的

烧制品，通过 200 网目的筛而形成萤光物质。对如此所得到的萤光物质照射蓝色区域的激发光，萤光物质于色坐标 (JISZ8110) 中，发出 $(x, y) = (0.458, 0.528)$ 的光。

依本实施例 23 的方法所制备的萤光物质例如适用于图 1 所示的发光二极管时，可得到与实施例 19 相同的效果。

实施例 24 (在实施例 21 中烧制时添加液体 62 wt%)

在本实施例 23 的方法中首先以化学计量比混合 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Al_2O_3 、及 CeO_2 ，得到混合原料。向混合原料中添加氟化钡及硼酸作为助熔剂，以球磨混合机混合 2 小时。取出球粒后，向所述混合物加入 62 wt% 的液体例如纯水并进行混合，在弱还原气氛中以 $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 烧制 6-8 小时，进一步于还原气氛中以 $1400^{\circ}C$ - $1600^{\circ}C$ 烧制 6-8 小时，粉碎所得到的烧制品，通过 200 网目的筛而形成萤光物质。对如此所得到的萤光物质照射蓝色区域的激发光，则萤光物质在色坐标 (JISZ8110) 中，发出 $(x, y) = (0.461, 0.526)$ 的光。

依本实施例 24 的方法所制备的萤光物质例如适用于图 1 所示的发光二极管时，可得到与实施例 19 相同的效果。

产业利用性

如上所述，根据本发明，可提供一种发光不均现象很少且可靠性及工业生产性能优良的发光二极管，产业上的利用价值极高。

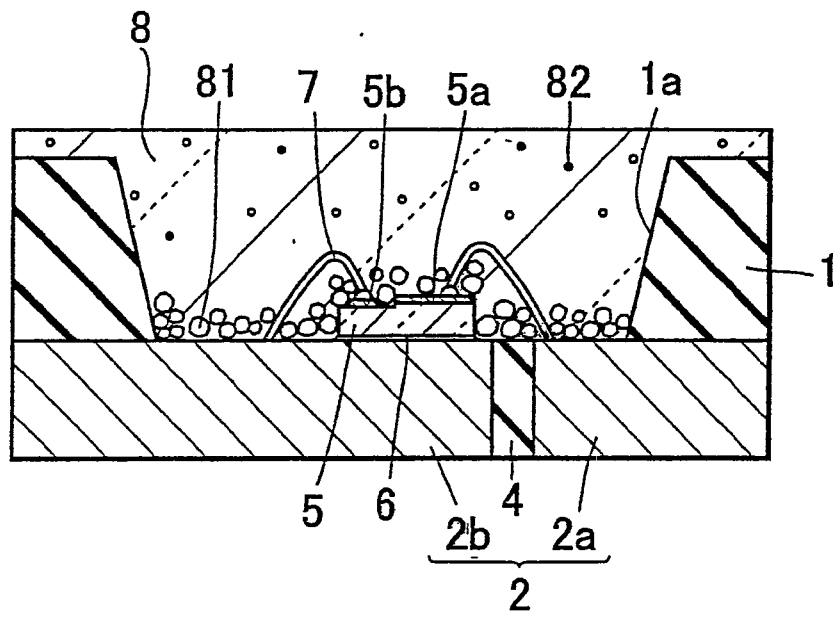


图 1

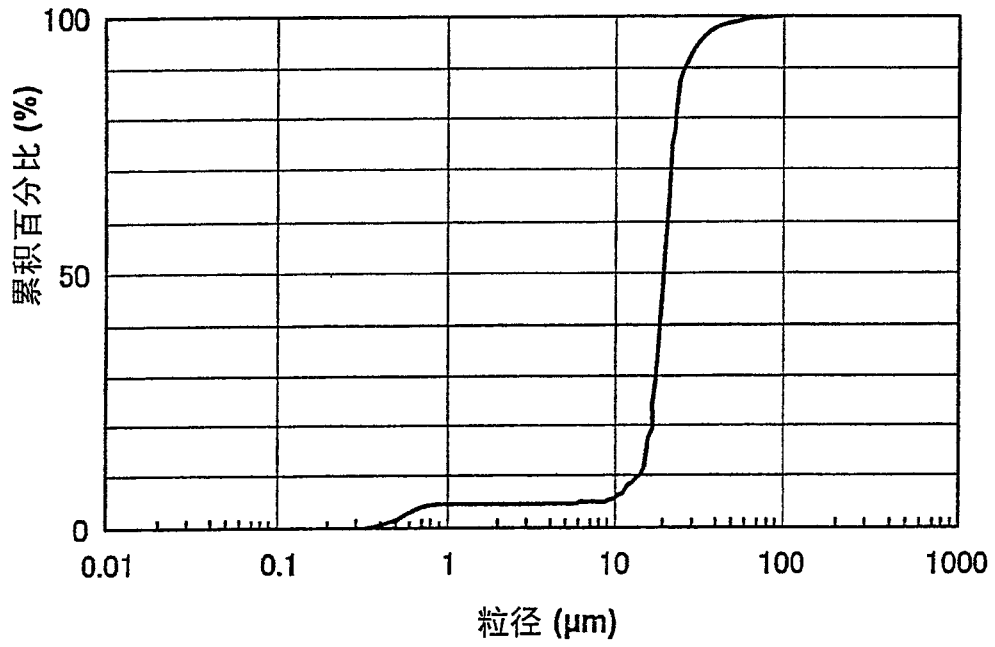


图 2A

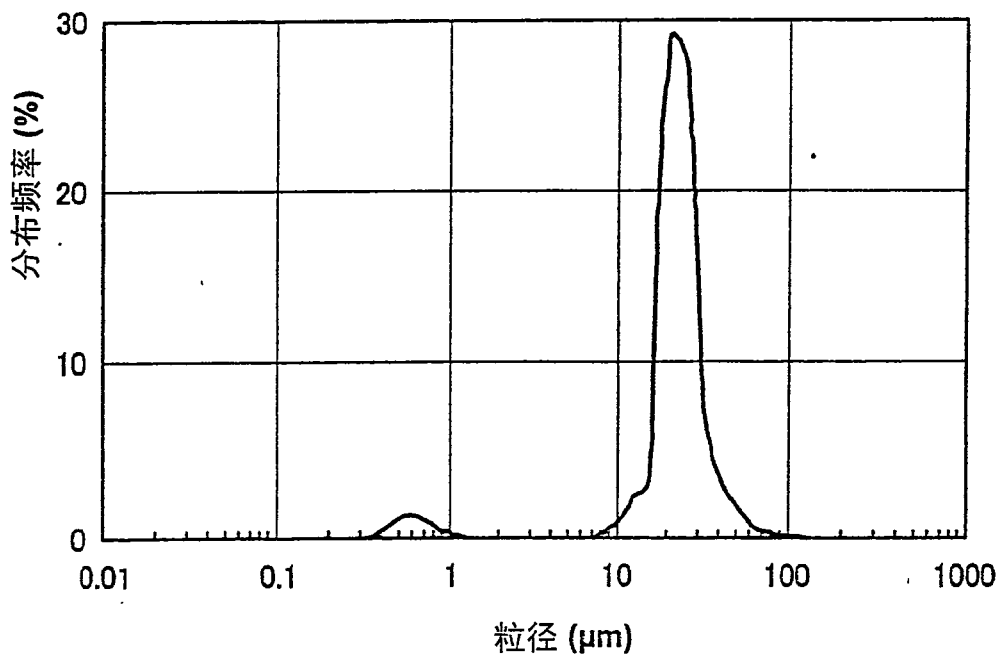


图 2B

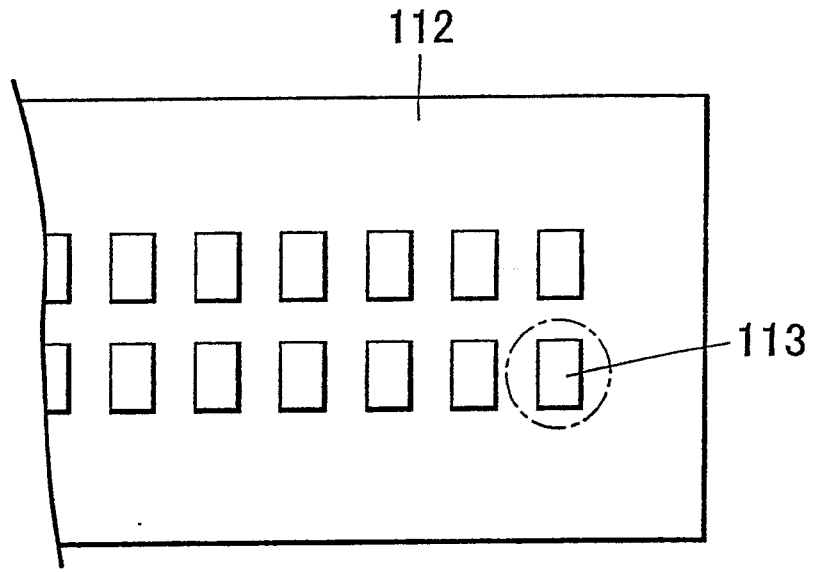


图 3A

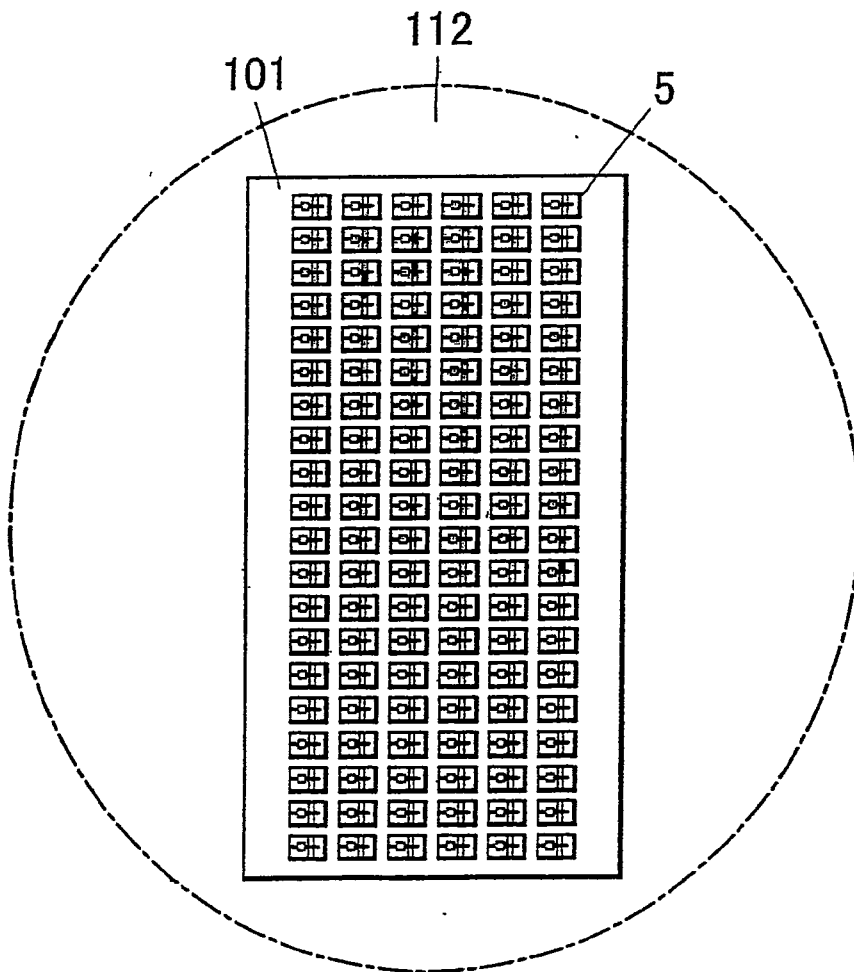


图 3B

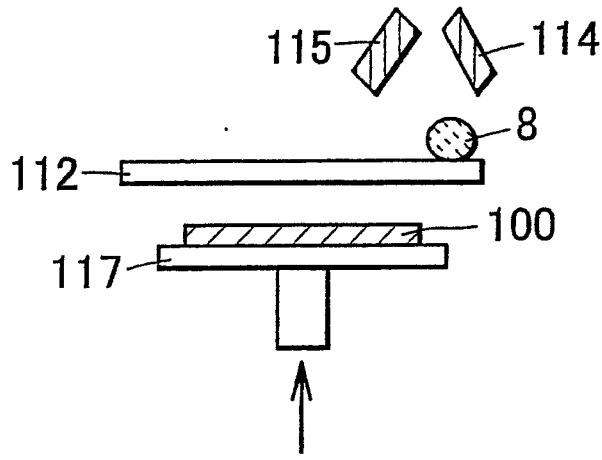


图 4A

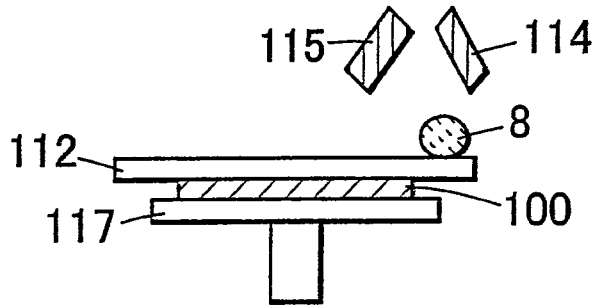


图 4B

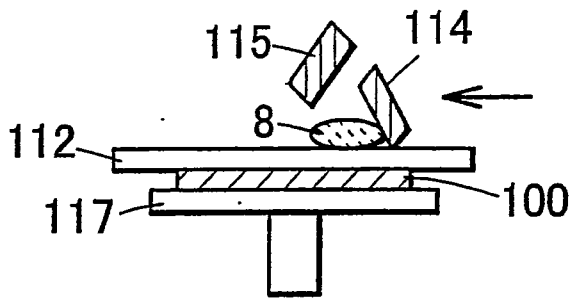


图 4C

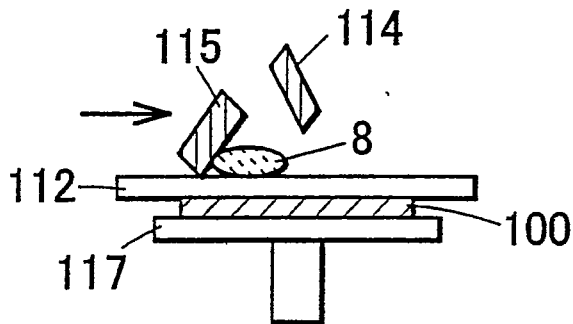


图 4D

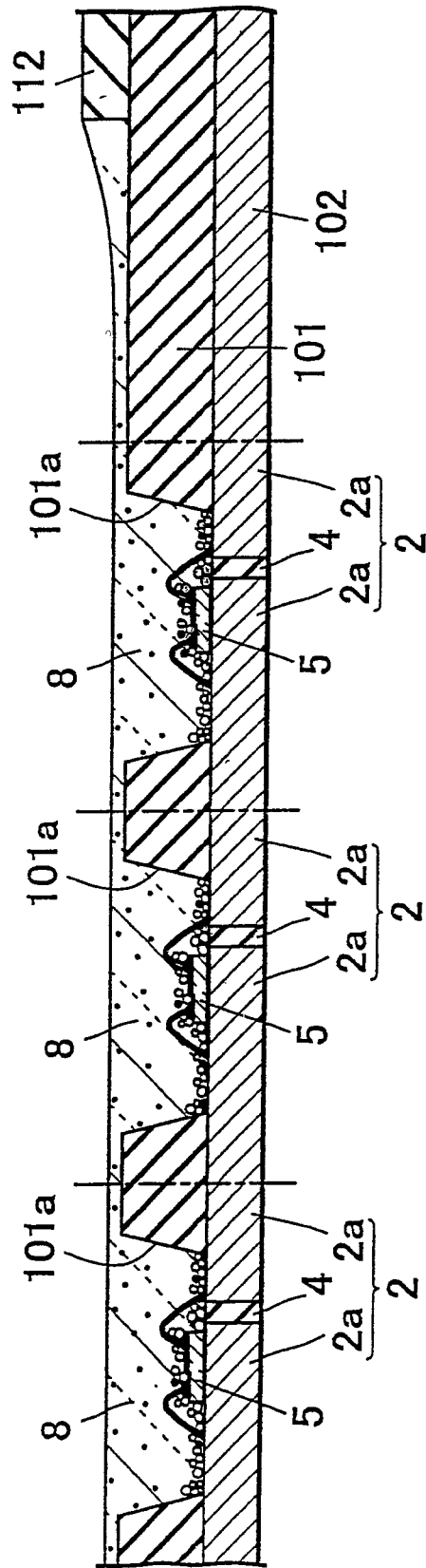


图5

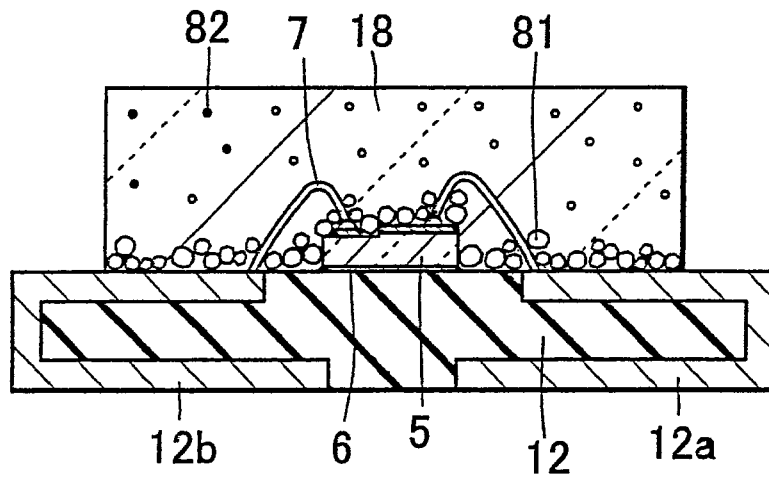


图 6

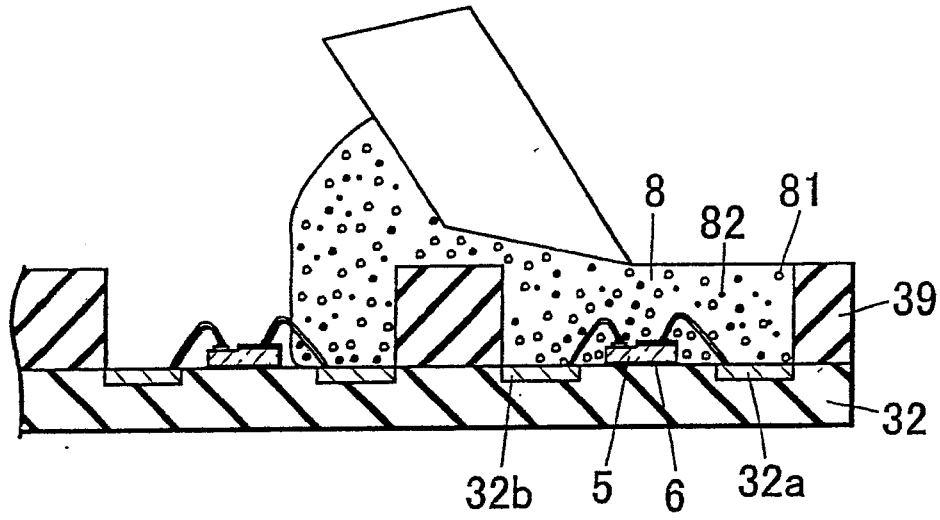


图 7A

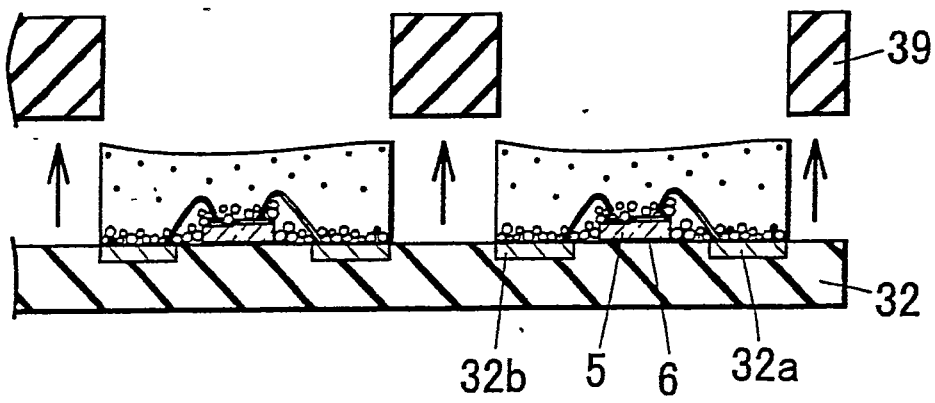


图 7B

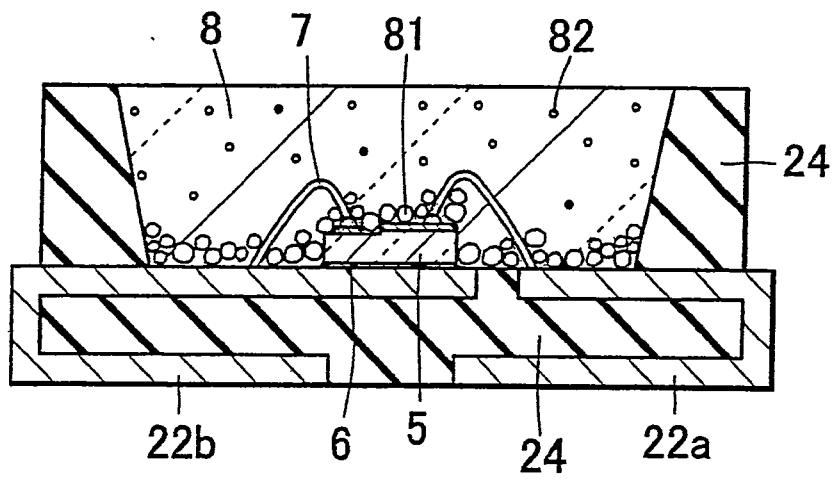


图 8

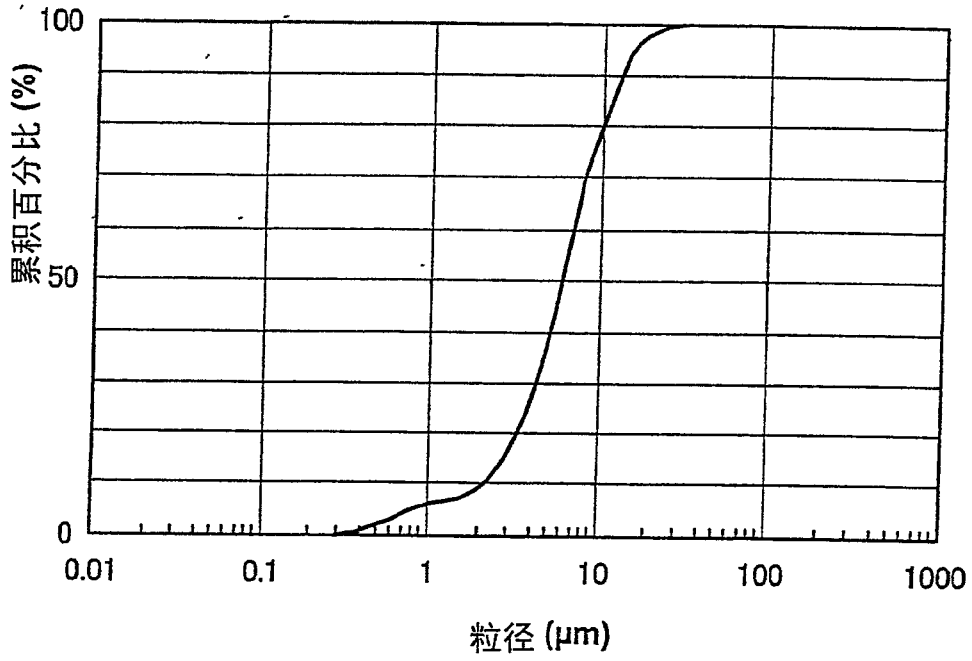


图 9A

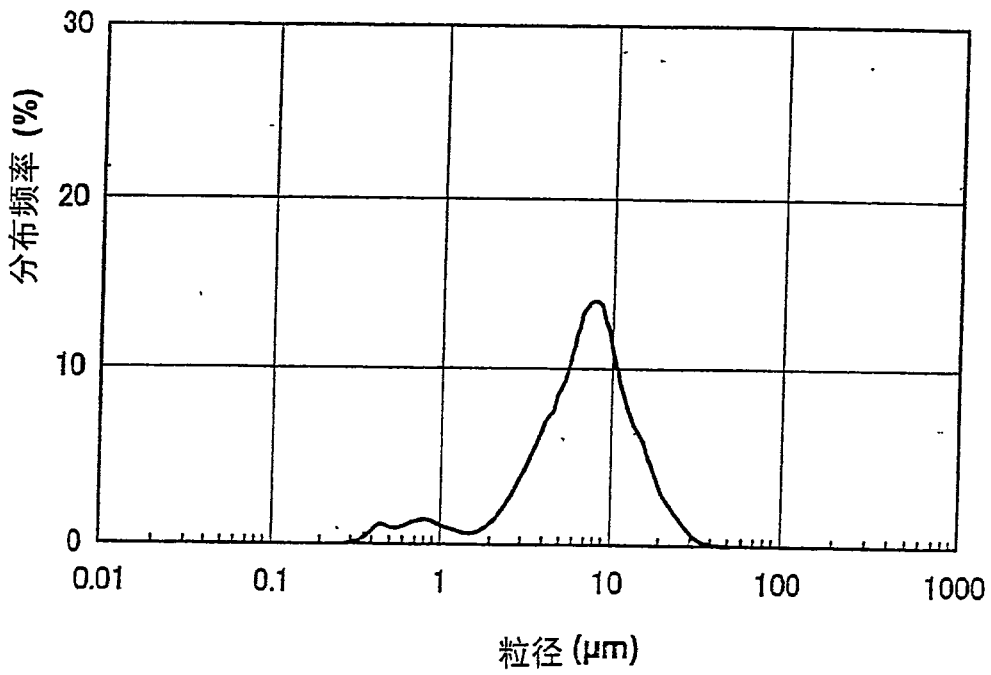


图 9B

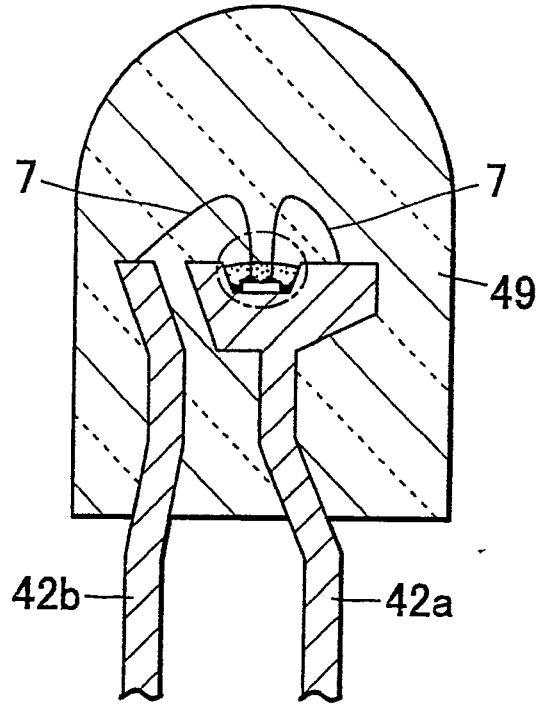


图 10A

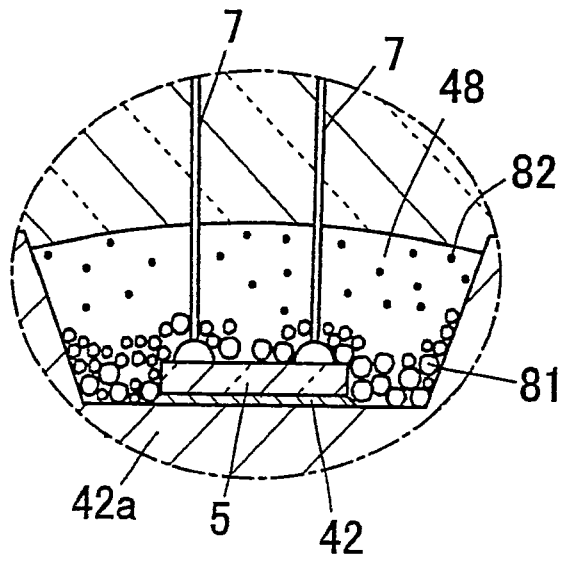


图 10B

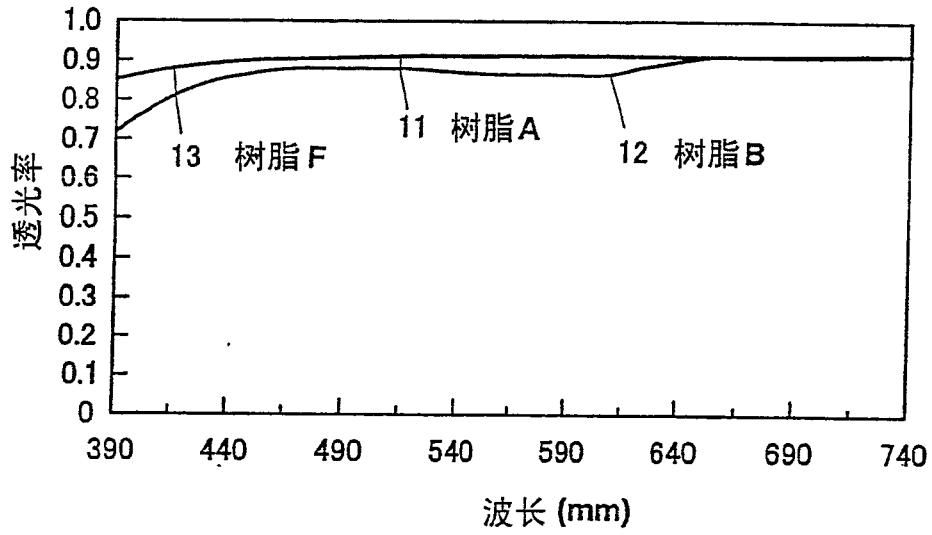


图 11A

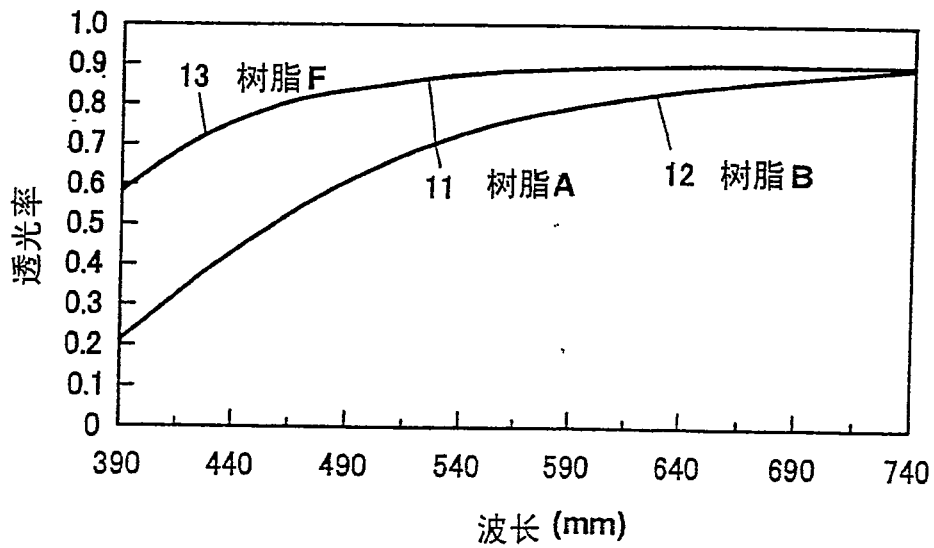


图 11B

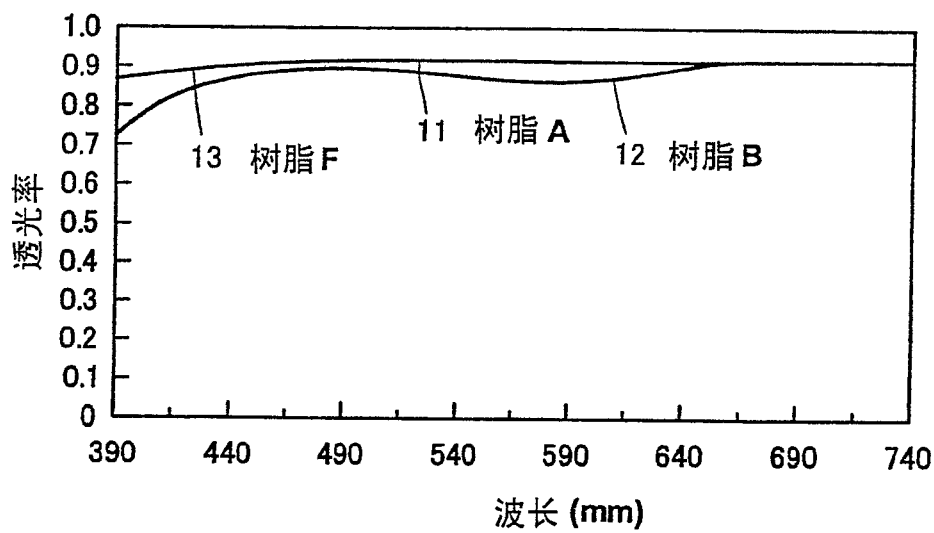


图 12A

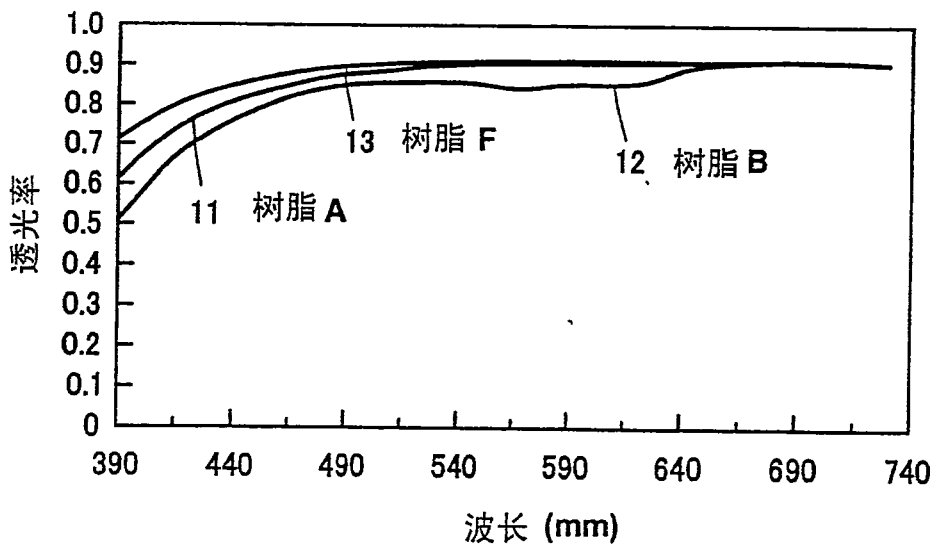


图 12B

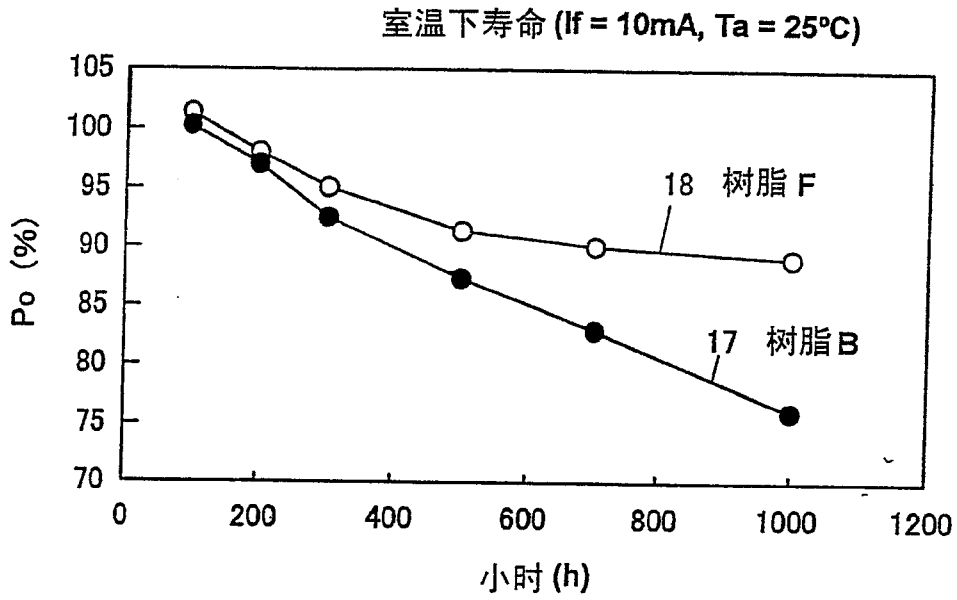


图 13

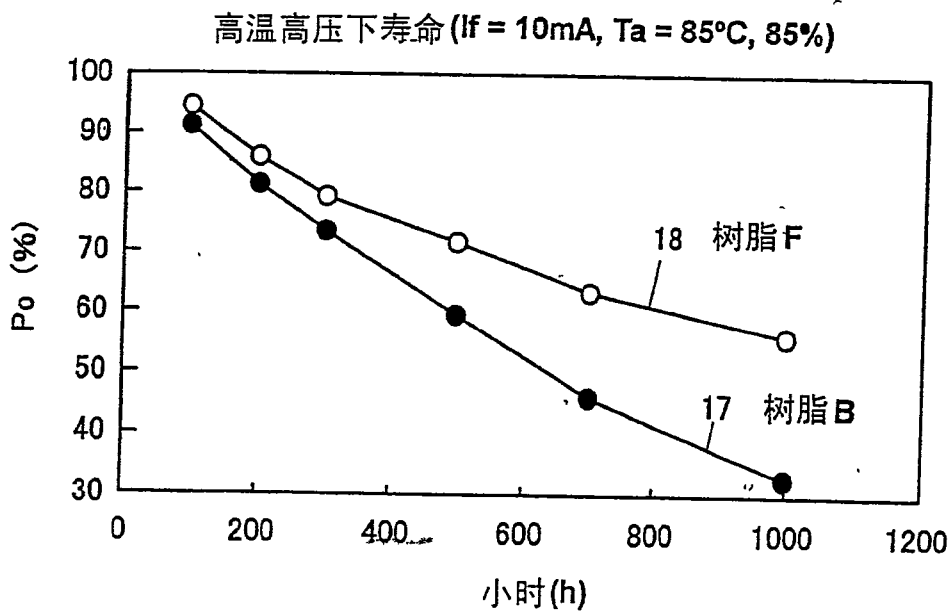


图 14

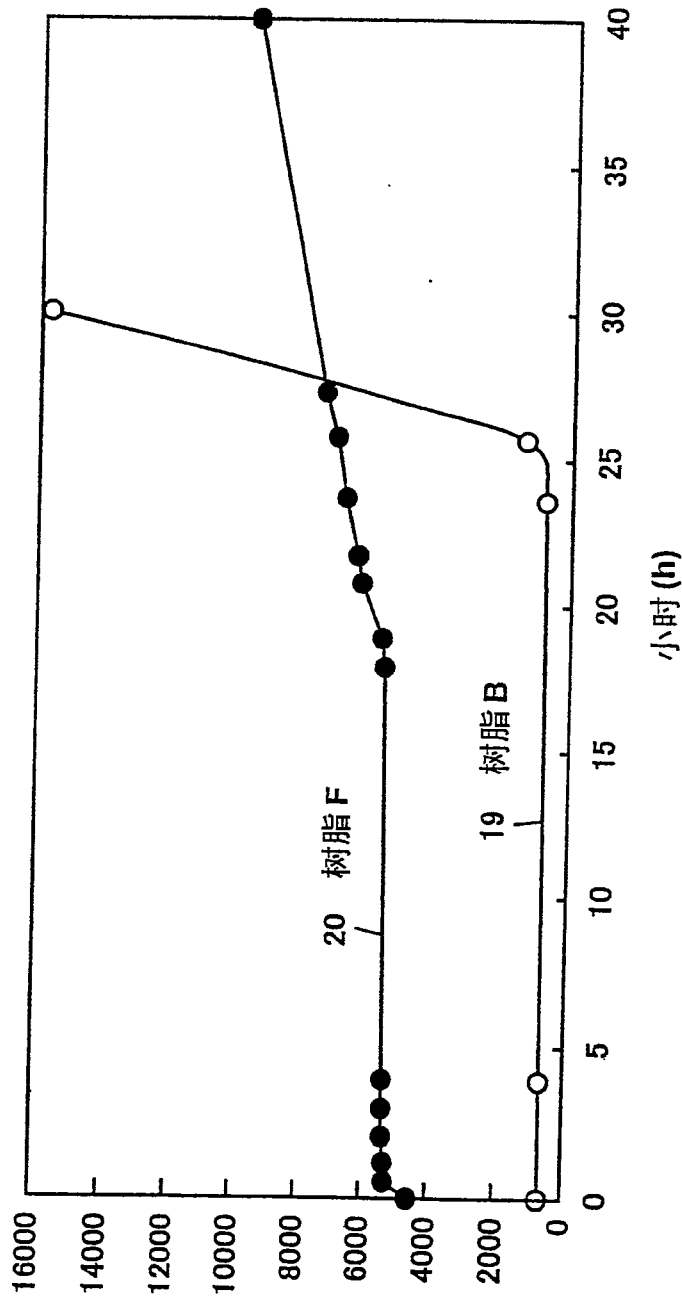


图 15