(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114762135 B
(45)授权公告日 2025.04.15

(21)申请号 202180006773.9
(22)申请日 2021.01.07
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114762135 A
(43)申请公布日 2022.07.15
(30)优先权数据
2020-007148 2020.01.20 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/000293 2021.01.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/149497 JA 2021.07.29

(73)专利权人 冈本硝子株式会社
地址 日本千叶县柏市十余二380番地
(72)发明人 武岛延仁 山田件二
(74)专利代理机构 北京京万通知识产权代理有限公司 11440
专利代理师 许天易

(51)Int.Cl.
H10H 20/856(2025.01)
(56)对比文件
CN 101180557 A,2008.05.14
CN 108698375 A,2018.10.23
审查员 王倩

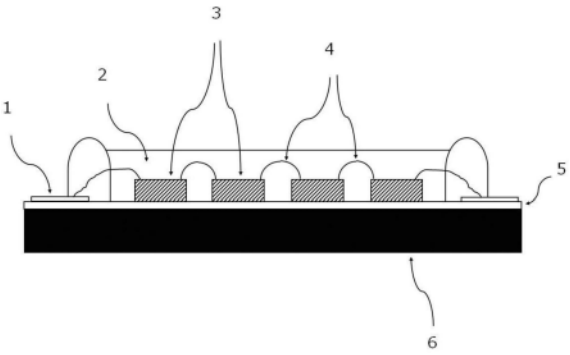
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

光阻墨水

(57)摘要

用于净化水或空气的深紫外线LED在效率和对深紫外光的耐受性方面被强烈要求提高。作为解决方案,本发明提供一种光阻墨水,该光阻墨水能够用作COB封装基板的保护膜,所述保护膜对深紫外光具有高反射性,同时抑制了由深紫外光引起的劣化,其含有作为主要成分的有机硅和32wt%至50wt%的平均粒径(D50)为1μm或更小的氧化锆粉末。该光阻墨水以30μm以上的膜厚度涂布于基材上而交联硬化时,于250nm至280nm的波长区域的漫反射率为85%以上。



1.一种光阻墨水,包含硅酮以及32wt%以上至37wt%以下且平均粒径D50为0.5μm以上且1μm以下的氧化锆粉,

其中该光阻墨水以30μm以上且100μm以下的膜厚涂布于基材上而交联硬化时,于250nm至280nm的波长区域的漫反射率为85%以上。

2.如权利要求1所述的光阻墨水,其中该光阻墨水在以波长265nm的深紫外线照射1000小时后,于波长265nm的反射率降低程度为5%以下。

光阻墨水

技术领域

[0001] 本发明是关于一种能够作为深紫外线LED用基板的保护膜(高反射绝缘膜)的光阻墨水,特别是关于一种将深紫外线效率良好地漫反射的光阻墨水。

背景技术

[0002] 相较于波长为320nm至400nm的所谓UVA光及波长为280nm至320nm的所谓UVB光,波长为250nm至280nm以下的深紫外线的能量非常高,作为能够透过大肠杆菌、噬菌体、绿脓杆菌等细菌或病毒的杀菌而净化水或空气的光线受到高度期待(非专利文献1)。特别是先前研究中揭露了265nm的深紫外线的杀菌能力高(非专利文献2)。

[0003] 虽然作为深紫外线的光源,使用有汞灯或卤素灯等,但是这些灯具不仅为大型且消费电力高,而成为对民生用品的应用无法推广的原因。因此,需要转换至小型且消费电力少的LED光源。

[0004] 用于净化水或空气的深紫外线LED灯,由于有一次照射大面积的需求,因此使用于基板上配置多个深紫外线LED芯片的所谓的芯片板(Chip On Board,COB)封装。此处,深紫外线LED芯片与可见光LED相比发光效率较低,发热性较高。因此,作为COB封装用的基板必须为散热性高的材料。

[0005] 作为散热性高的材料,可列举铝或铜等金属基板或氮化铝等陶瓷基板。但是,由于金属基板具有导电性,为了安装深紫外线LED芯片需要于表面涂布绝缘膜。另一方面,氮化铝基板虽然具有良好绝缘性而不需涂布绝缘膜即能够安装深紫外线LED芯片,但是容易产生起因于深紫外线的劣化。因此,不论金属基板或陶瓷基板,作为不会由于深紫外线而劣化的COB封装用基板,皆必须于表面形成保护膜。而此保护膜被要求为兼具绝缘性及对深紫外线的高反射性的高反射绝缘膜。

[0006] 作为如此的保护膜用材料,已知有以在深紫外线照射下不易劣化的以硅酮为基础并含有无机填料的光阻墨水(专利文献1、专利文献2)。但是,此处所揭示的光阻墨水于深紫外线波长区域中的漫反射率非常低,对深紫外线LED的发光效率的提升没有帮助。又专利文献3公开有使用了玻璃陶瓷的深紫外线用基板。此基板虽然借由散热导孔而具有散热性,但是于280nm的反射率为约75%,即使与使用于可见光LED的基板(专利文献4、专利文献5)相比亦难说是具有充分的反射率。

[0007] 专利文献6中,揭示有一种LED模块,其中作为至少包覆基板的一部分的反射层,为包含有黏结剂基质及分散于黏结剂基质的无机粒子,且揭示有作为此无机粒子,能够自以氧化铝、氧化锆、氧化钛及氧化钡所构成的群中选择至少一种的例子,进一步揭示有该无机粒子的平均粒径为0.1μm以上50μm以下。但是,专利文献6中,仅记载有波长为360nm以上的反射率,并没有关于波长区域为250nm至280nm的反射率,或是否具有深紫外线耐性的记载及教示。

[0008] 进一步评估专利文献6,虽然申请人于请求项记载无机粒子的平均粒径为0.01μm以上50μm以下的非常广的范围,但是说明书中仅表示无机粒子ZrO_2的平均粒径为2.0μm,作

为ZrO_2粒子的含有量为64体积%时的360nm至740nm的反射率,其他可认为是使用于表面粗糙Ra的调整。

[0009] 〔现有技术文献〕

[0010] 〔专利文献〕

[0011] 〔专利文献1〕日本特开2012-227292号公报

[0012] 〔专利文献2〕WO2011/118108号公报

[0013] 〔专利文献3〕日本特开2017-117982号公报

[0014] 〔专利文献4〕日本特开2011-246329号公报

[0015] 〔专利文献5〕日本特开2014-187158号公报

[0016] 〔专利文献6〕日本特开2019-125683号公报

[0017] 〔非专利文献1〕https://www.ultraviolet-led.com/media/japanese/a21

[0018] 〔非专利文献2〕Water Research 130(2018)31-37

发明内容

[0019] 〔发明所欲解决的问题〕

[0020] 伴随今后对于水或空气的净化所得的安全性提升的要求提高,杀菌效果优良的265nm、254nm、270nm及280nm的各波长的深紫外线LED的效率提升将被大力要求。因此,寻求深紫外线所致的劣化小,且能够作为对这些各波长为高度反射的COB封装用基板的保护膜使用的光阻墨水。

[0021] 〔解决问题的技术手段〕

[0022] 本发明提供一种深紫外线所致的劣化小,且于杀菌作用高的250nm至280nm的波长区域的反射率高的光阻墨水,特别是适合作为COB封装用基板的保护膜的光阻墨水。

[0023] 为了解决上述问题,关于本发明的光阻墨水,作为必要成分含有硅酮及氧化锆粉。

[0024] 硅酮虽无特别限定,但以于用以使氧化锆粉分散的作业温度(常温)下的粘度在10Pa·s以下为佳。超过10Pa·s则有在与氧化锆粉的混合中粘度增加的可能性。若是在混合中粘度增加,则有氧化锆粉无法良好分散,而深紫外线反射率降低的疑虑。

[0025] 又为了使对COB封装用基板的涂布硬化步骤中发生的硅氧烷气体减少,硅酮以使用经过精制的硅酮为佳。若使用未精制的硅酮则会产生硅氧烷气体,硅氧烷气体若是附着于LED组件的接点,则其分解成分的二氧化硅(SiO_2)将发挥电流绝缘物的作用而引发接点不良的问题。

[0026] 本发明中,氧化锆粉的平均粒径D50为1μm以下,其含量必须为32wt%以上至50wt%以下。并且,得知光阻墨水的硬化后的膜厚度为30μm以上时,能够于杀菌作用高的深紫外线的250nm至280nm的波长区域发挥85%以上的高反射率。

[0027] 本发明中,得知在氧化锆粉的平均粒径D50超过1μm时,产生反射波长带的长波长位移,而250nm的反射率降低。有必要选择平均粒径D50为1μm以下,且能够均匀分散于硅酮中(不凝聚)的范围的粒径。经验上,若平均粒径为0.2μm以下则容易产生凝聚。

[0028] 氧化锆粉的含有量必须为32wt%以上。若未满32wt%,则深紫外线的反射率降低。反过来说,若是超过50wt%,氧化锆粉则会开始凝聚,特别是250nm的深紫外线的反射率会降低。

[0029] 氧化锆粉中的粒子形状虽无特别限定,但一般而言相较于不规则形粒子,形状接近于球状的粒子能够使比表面积降低而使添加量增加而为佳。

[0030] 作为添加的无机粉末,虽以氧化锆粉为必要成分但亦能够适当添加其他无机粉末。此时,如氧化钛的会吸收紫外线的无机粉末会招致深紫外线的反射率降低。因此,必须为对于紫外线不具有吸收区域的无机粉末。作为如此的无机粉末可列举氧化铝(alumina)。又所添加的无机粉末的粒径以与氧化锆粉同样为平均粒径D50为1μm以下为佳。此是为了不使250nm至280nm的波长区域的反射率降低。

[0031] 作为将本发明的光阻墨水涂布于COB封装用基板的方法,能够使用一般所知的网版印刷、点胶法及喷雾印刷等。作为印刷的膜厚度,为了达成如同前述250nm至280nm的波长区域中的高反射率,必须为30μm以上。

[0032] 〔对照先前技术的功效〕

[0033] 依据本发明,能够提供一种光阻墨水,于250nm至280nm的深紫外线波长区域的漫反射率高达85%以上,即使长期照射深紫外线,亦不会产生深紫外线反射率降低或色调变化等显著的劣化,具有优良的深紫外线耐性。

附图说明

[0034] 图1为显示安装有深紫外线LED芯片的COB封装的图。

[0035] 图2为以本发明的光阻墨水所形成的深紫外线保护膜(深紫外线高反射绝缘膜)的示意图。

[0036] 图3为关于以本发明的光阻墨水所形成的玻璃基板上深紫外线保护膜(样品No.2)及铝基板上深紫外线保护膜中,于自紫外线区域至可见光区域的反射光谱之一例。

[0037] 图4为关于以本发明的光阻墨水所形成的玻璃基板上的深紫外线保护膜的紫外线区域的反射光谱之一例(样品No.2)。

[0038] 图5为关于以本发明的光阻墨水所形成的玻璃基板上深紫外线保护膜的紫外线区域的反射光谱之另一例(样品No.16及No.17)。

具体实施方式

[0039] 以下举出实施例而具体说明本发明,但本发明并非限定于此。

[0040] 作为硅酮,使用缩合型聚硅酸二甲酯(Polydimethylsiloxane,PDMS)。作为使硅酮硬化的硬化剂,使用二辛基锡(日东化成股份有限公司)。

[0041] 氧化锆根据平均粒径,使用第一稀有元素化学工业股份有限公司或新日本电工股份有限公司所贩卖的粉末。使用平均粒径D50为0.5μm、1μm、2μm、3μm及14μm的产品,对比其深紫外线反射率。

[0042] 作为氧化锆粉末的平均粒径D50使用0.5μm或1μm的光阻墨水,为将60wt%的PDMS与35wt%的氧化锆粉及5wt%的溶剂借由离心分离式搅拌器(THINKY制ARE-310)混合,之后以三辊研磨机(井上制作所制三辊研磨机)精密分散而制成。三辊研磨机的辊隙设定为15μm而施以精密分散。另外,作为溶剂使用Texanol。

[0043] 使用的氧化锆粉的平均粒径D50为2μm、3μm或14μm的光阻墨水,为将62wt%的PDMS与36wt%的氧化锆粉及2wt%的溶剂(Texanol)借由离心分离式搅拌器混合,之后以三辊研

磨机精密分散而制成。三辊研磨机的辊隙设定为15μm。

[0044] 以如下的条件制作不同氧化锆粉含量的光阻墨水。使用平均粒径D50为0.5μm的氧化锆粉,将(60+X)wt%的PDMS与(35-X)wt%的氧化锆粉及5wt%的溶剂(Texanol)借由离心分离式搅拌器混合,之后以三辊研磨机精密分散。三辊研磨机的辊隙设定为15μm。此时,使X为0.3及5。

[0045] 氧化锆粉的含有量为37%的样品No.16,使用平均粒径D50为0.5μm的氧化锆粉,将58wt%的PDMS与37wt%的氧化锆粉及5wt%的溶剂(Texanol)借由离心分离式搅拌器混合,之后以三辊研磨机精密分散而制成。于此,三辊研磨机的辊隙设定为15μm。又氧化锆粉的含有量为50wt%的样品No.17,使用平均粒径D50为0.5μm的氧化锆粉,将43wt%的PDMS与50wt%的氧化锆粉及7wt%的溶剂(Texanol)借由离心分离式搅拌器混合,之后以三辊研磨机精密分散而制成。于此,三辊研磨机的辊隙设定为15μm。

[0046] 接着,以如下的条件制作添加有氧化锆粉及其他无机粉末的光阻墨水。使用平均粒径D50为0.5μm的氧化锆粉,将35wt%的氧化锆粉、(60-Y)wt%的PDMS、Ywt%的无机粉末及5wt%的溶剂(Texanol)借由离心分离式搅拌器混合,之后以三辊研磨机精密分散。三辊研磨机的辊隙设定为10μm。此时,使Y为30及20。作为无机粉末使用氧化钛(科慕股份有限公司制Ti-Pure R-101)及氧化铝(住友化学制AL-S43B或昭和电工制AL-45-A)。

[0047] (对基板的涂布)

[0048] 于光阻墨水添加1wt%的硬化剂(二辛基锡(日东化成股份有限公司)),使用#325的筛网,借由网版印刷而印刷至玻璃基板。使印刷层数变化以调整膜厚。印刷后以180℃硬化2小时而制成涂布有光阻墨水的具有深紫外线高反射保护膜的玻璃基板。

[0049] (深紫外线耐性)

[0050] 对所制作的具有深紫外线高反射保护膜的玻璃基板,将波长265nm的紫外线调整至37mW/cm^2,照射1000小时。测定照射前后于波长265nm的反射率变化。

[0051] (测定反射率)

[0052] 关于所制作的深紫外线反射基板及照射紫外线后的该基板,使用分光亮度计测定深紫外线反射率。作为基础使用Spectralon(Labsphere制),使用积分球测定漫反射率。

[0053] 将使用不同粒径D50的氧化锆粉(各状况的含量皆为32wt%)而制作的光阻墨水予以涂布,使其交联硬化所得的高反射基板的反射率显示于表1。又显示于粒径为0.5μm的状况下,使涂布膜厚变化时的深紫外线反射率。自表1可得知,将使用粒径在1μm以下的氧化锆而制成的光阻墨水予以涂布并交联硬化所得的反射基板,除了膜厚未满30μm的状况(样品No.1),于250nm至280nm的波长区域能够得到85%以上的高反射率。又得知虽然以膜厚30μm能够得到85%以上的反射率,但是进一步增加膜厚则能够加大反射率。若是涂布100μm(样品No.4),则在250nm至280nm的波长区域表现出90%以上的反射率。另一方面,得知氧化锆粉的平均粒径若是超过1μm,则特别是短波长侧(250nm)的反射率急剧降低(样品No.6至样品No.12)。

[0054] 【表1】

[0055]

样品No.	ZrO_2粒径（μm）	（μm）	反射率（%）			照射1000小时波长265nm的深紫外线后的波长265nm的深紫外线的反射率的变化量
			250nm	265nm	280nm	
1	0.5	28	87	90	84	
2	0.5	30	87	91	88	-4.2%(86.8%)
3	0.5	50	90	94	89	
4	0.5	100	91	95	91	
5	1	30	85	90	89	-4.1%(85.9%)
6	2	30	75	87	90	-3.8%(83.2%)
7	2	70	76	90	93	
8	2	100	77	90	94	
9	3	30	56	86	89	-4%(82.0%)
10	3	70	68	91	93	
11	3	100	69	92	94	
12	14	30	68	84	83	+2.8%(86.8%)

[0056] 将不同氧化锆粉含量的光阻墨水予以涂布并交联硬化所得的深紫外线反射基板的反射率显示于表2。得知氧化锆粉的含量为32wt％以上时在250nm至280nm的波长领域能够得到85％以上的高反射率。

[0057] 【表2】

[0058]

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

[0059] 将混合氧化锆粉与其他无机粉末而制成的光阻墨水予以涂布并交联硬化所得的高反射基板的反射率显示于表3。含有氧化钛粉的试料的深紫外线反射率大幅降低。此为由于氧化钛吸收紫外线所致。得知含有氧化铝粉的基板,仅在使用平均粒径D50为0.8μm的粉末时在250nm至280nm的波长区域能够得到85%以上的高反射率。

[0060] 【表3】

[0061]

样品No.	ZrO_2含量(wt%)	无机粉末			膜厚(μm)	反射率(%)		
		种类	粒径(μm)	添加量(wt%)		250nm	265nm	280nm
18	35	Al_2O_3	3.1	30	30	80	83	83
19	35	Al_2O_3	0.8	20	30	85	87	86
20	35	TiO_2	0.3	20	30	14	12	10

[0062] 深紫外线耐性的评估结果显示于表1。深紫外线耐性为将波长265nm的紫外线调整为37mW/cm^2,照射1000小时,测定照射前后于波长265nm的反射率变化。作为氧化锆粉使用平均粒径为14μm的大粒子的样品(No.12)中,虽然反射率增加,但理由不明。除此之外,样品No.2、No.5、No.6及No.10的变化量皆为约4%。样品No.2及No.5,照射后的265nm的反射率为85%以上。

[0063] 如同前述,将于250nm至280nm的深紫外线波长区域的漫反射率高且深紫外线耐性优良的光阻墨水予以涂布,而制作了具有在深紫外线区域为高反射性的保护膜的玻璃基板。

[0064] 图1显示安装有深紫外线LED芯片3的COB基板。深紫外线LED芯片3,借由金线4被配置为四个直列,能够照射广范围的深紫外线。于后方照射的深紫外线,透过使用本发明的光阻墨水所形成的保护膜5(高反射绝缘膜),不被穿透或吸收地反射至前方而加大深紫外线的光量。

[0065] 图2是使用本发明的光阻墨水所形成的保护膜5(高反射绝缘膜)的放大图,硅酮基质7中以指定的含量散布有指定的粒径的氧化锆粉8。并且保护膜5(高反射绝缘膜)的厚度为30μm以上。本保护膜形成于玻璃基板上时,于可见光的区域下(视觉上)为半透明。

[0066] 图3显示样品No.2的自深紫外线区域至可见光区域的广范围的反射率(实线)。得知相对于在可见光区域中为自约70%至30%的反射率,对杀菌作用而言最重要的深紫外线区域的250nm至280nm的波长区域则选择性地显示85%以上的高反射率。将相同的保护膜以47μm的膜厚形成于铝基板上的例子,以虚线显示于图3中。可得知铝基板上,对于反射率虽然亦有来自于基板本身的反射率,但相对于在可见光区域的60%至80%的反射率,在250nm至280nm的波长区域选择性的显示出90%以上的高反射率。图4为样品No.2的深紫外线区域的反射光谱的放大图,得知在250nm至280nm的波长区域成为85%以上的高反射率。

[0067] 图5为样品No.16及No.17的深紫外线区域的反射光谱,虽然在250nm至280nm的波长区域成为85%以上的高反射率,但当氧化锆粉的含有量增加则凝聚的影响开始显现,虽然长波长侧的反射率增加,但短波长侧的反射率减少。氧化锆粉的含有量达到50wt%时,在250nm的反射率成为85%。

[0068] 【符号说明】

[0069] 1 电极

[0070] 2 封装树脂

[0071] 3 深紫外线LED芯片

[0072] 4 金线

[0073] 5 保护膜

[0074] 6 金属基板

[0075] 7 硅酮

[0076] 8 氧化锆粉

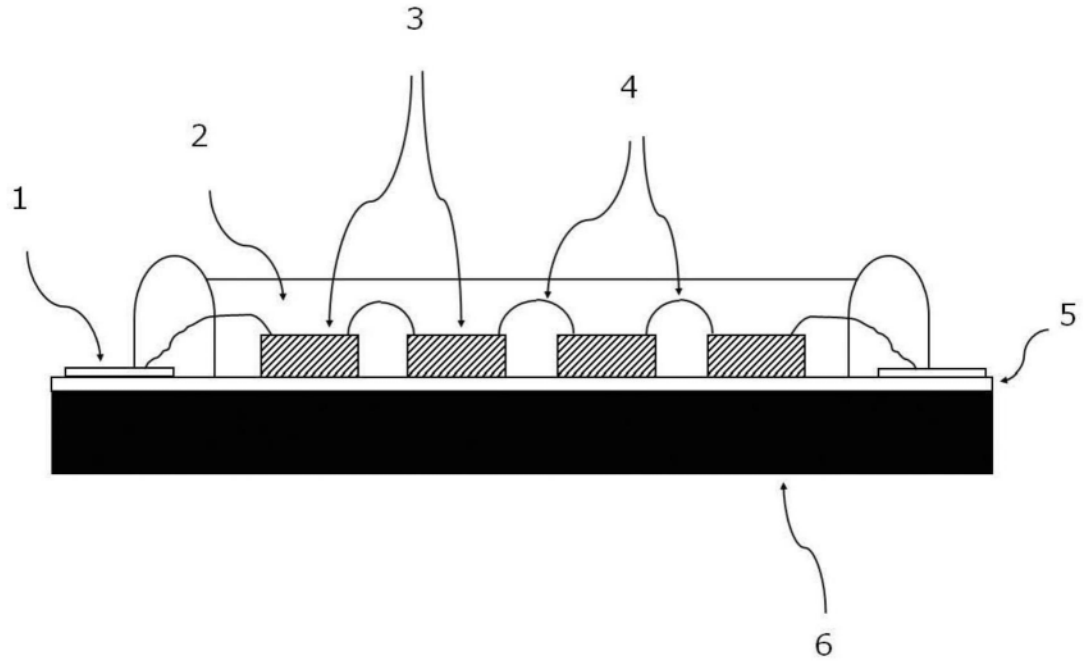


图1

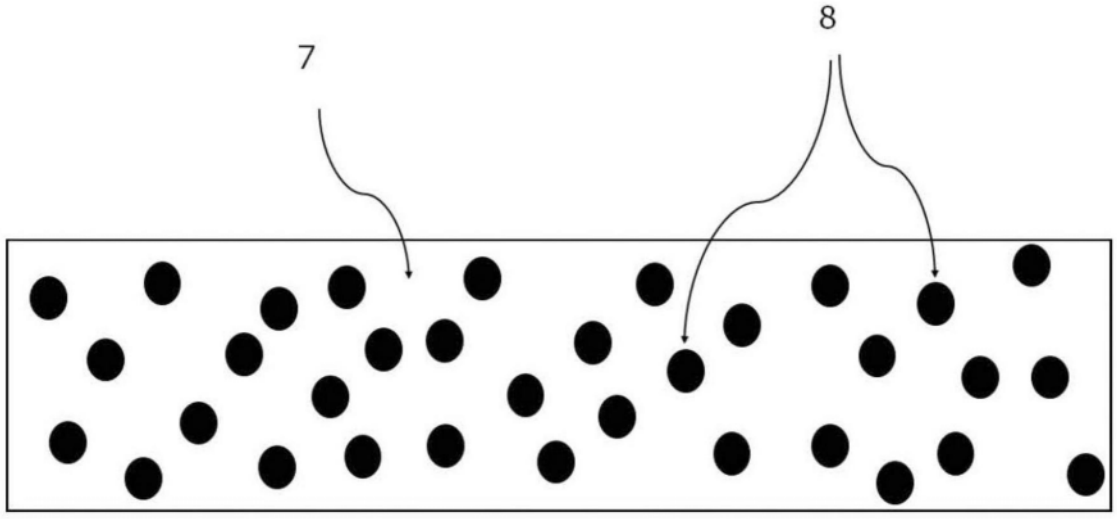


图2

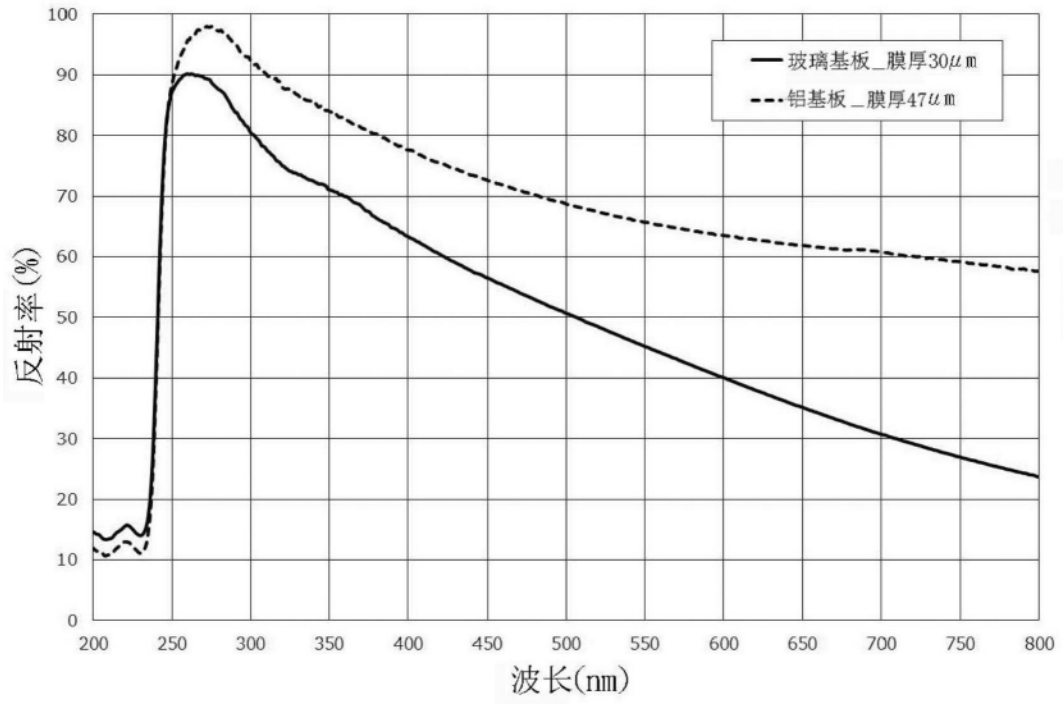

玻璃基板_膜厚30μm
铝基板_膜厚47μm
反射率(%)
波长(nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800

图3

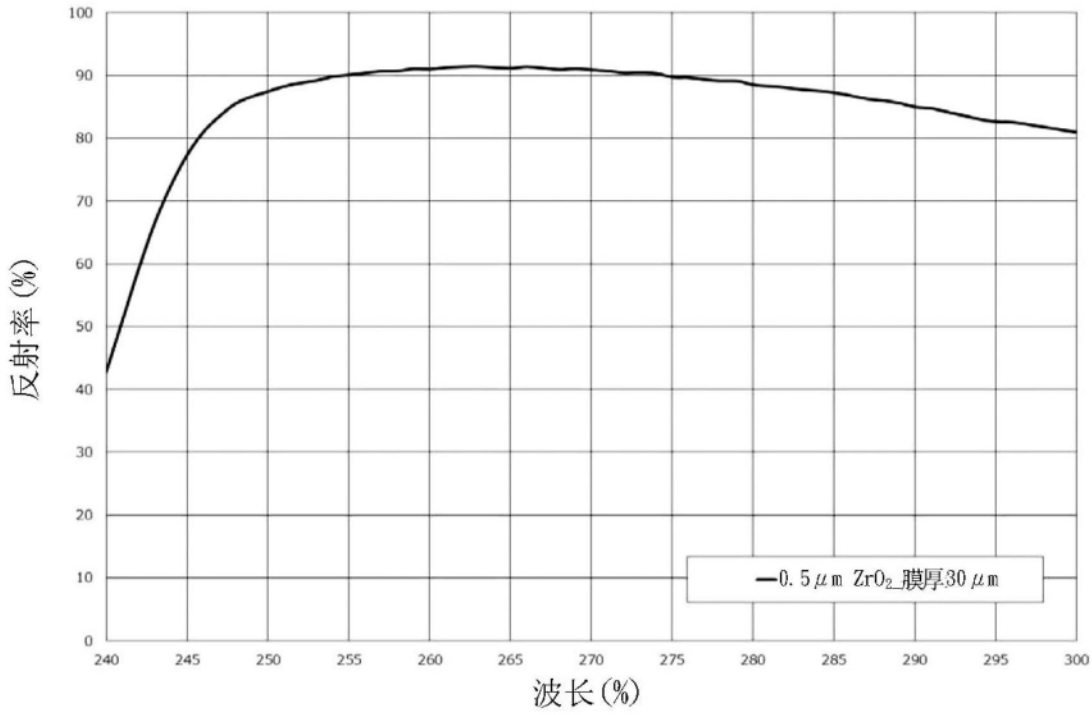

—0.5μm ZrO2_膜厚30μm
反射率(%)
波长(%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300

图4

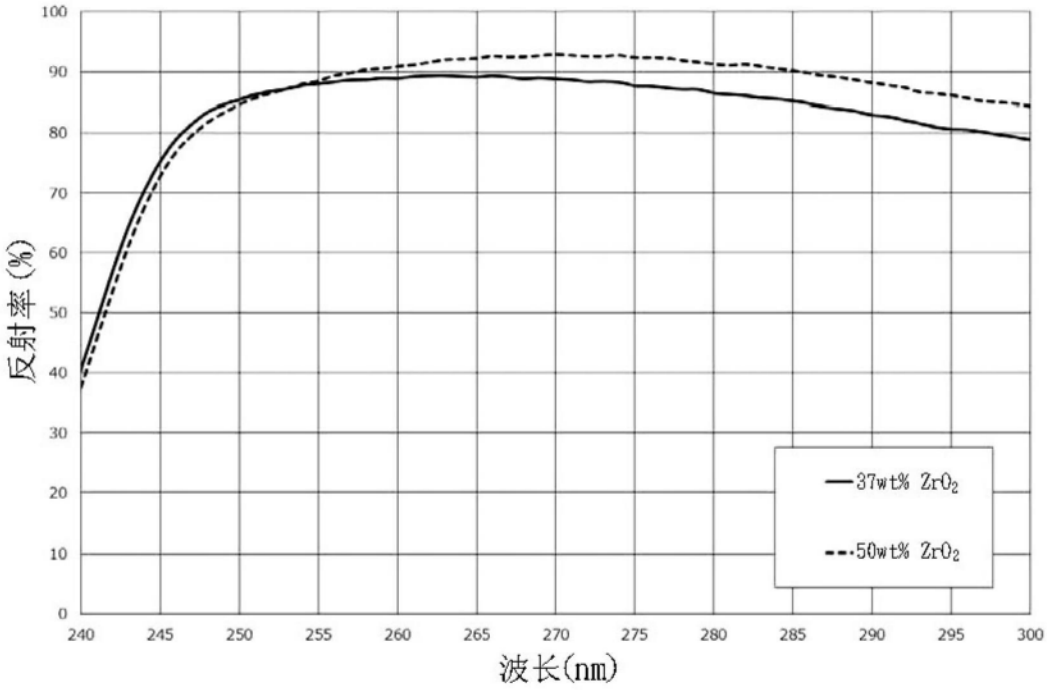

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率(%)
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
波长(nm)
37wt% ZrO2
50wt% ZrO2

图5