

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4250949号  
(P4250949)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日(2009.1.30)

(51) Int.Cl.

F 1

H01L 33/00 (2006.01)

H01L 33/00

N

C08G 59/18 (2006.01)

C08G 59/18

C08G 59/42 (2006.01)

C08G 59/42

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2002-319485 (P2002-319485)

(22) 出願日

平成14年11月1日 (2002.11.1)

(65) 公開番号

特開2003-224305 (P2003-224305A)

(43) 公開日

平成15年8月8日 (2003.8.8)

審査請求日

平成17年11月1日 (2005.11.1)

(31) 優先権主張番号

特願2001-336944 (P2001-336944)

(32) 優先日

平成13年11月1日 (2001.11.1)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(73) 特許権者 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地1OO

(74) 代理人 100100158

弁理士 鮫島 瞳

(74) 代理人 100068526

弁理士 田村 恒生

(74) 代理人 100138863

弁理士 言上 恵一

(74) 代理人 100118681

弁理士 田村 啓

(74) 代理人 100091465

弁理士 石井 久夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】発光装置及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

発光素子と、該発光素子が配置されるカップを有する基体と、該発光素子が発する光の少なくとも一部を吸収して他の波長を有する光を発光することが可能な蛍光物質と、該蛍光物質を含有してなり前記発光素子を被覆する色変換部材と、該色変換部材を覆うモールド部材と、を有する発光装置の製造方法において、

前記色変換部材を、酸無水物硬化剤を主成分とする硬化溶液中に、粉体であるトリアジン誘導体エポキシ樹脂と蛍光物質とを少なくとも添加して分散溶液を作製し、該分散溶液を前記カップ内に注入し加熱硬化して形成することを特徴とする発光装置の製造方法。

## 【請求項 2】

前記トリアジン誘導体エポキシ樹脂が、イソシアヌレート環を有することを特徴とする請求項 1 に記載の発光装置の製造方法。

## 【請求項 3】

前記トリアジン誘導体エポキシ樹脂が、1つのイソシアヌレート環に対して3基のエポキシ基を有することを特徴とする請求項 2 に記載の発光装置の製造方法。

## 【請求項 4】

前記モールド部材は、エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光装置の製造方法。

## 【請求項 5】

前記色変換部材において、トリアジン誘導体エポキシ樹脂と酸無水物硬化剤の含有比が

100:80~100:240であることを特徴とする請求項4に記載の発光装置の製造方法。

**【請求項6】**

発光素子と、該発光素子が配置されるカップを有する基体と、該発光素子が発する光の少なくとも一部を吸収して他の波長を有する光を発光することが可能な蛍光物質と、該蛍光物質を含有してなり前記発光素子を被覆する色変換部材と、該色変換部材を覆うモールド部材と、を有する発光装置の形成方法において、

酸無水物硬化剤を主成分とする硬化溶液中に、粉体である樹脂を該樹脂の融点より低い温度下にて添加し混合溶液を作製し、該混合溶液に粉体の蛍光物質を添加し均一に分散させる第1の工程と、

前記第1の工程にて得られた分散溶液を前記カップに注入し前記発光素子を被覆した後、前記樹脂の融点以上の温度まで加熱し、前記分散溶液を硬化させて色変換部材を形成する第2の工程と

を有する発光装置の製造方法。

**【請求項7】**

前記粉体である樹脂は不透明であり、前記第2の工程により硬化された後に透光性を有することを特徴とする請求項6に記載の発光装置の製造方法。

**【請求項8】**

前記粉体である樹脂が、トリアジン誘導体エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項6又は7に記載の発光装置の製造方法。

**【請求項9】**

前記トリアジン誘導体エポキシ樹脂が、イソシアヌレート環を有することを特徴とする請求項8に記載の発光装置の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、バックライト、照光式操作スイッチの光源、ディスプレイや各種インジケータ等に使用することができる発光装置に係り、特に長期間の使用に対しても高輝度に発光することができる発光装置に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

LEDやLD(lazer diode)等の半導体発光素子は、小型で効率よく鮮やかな色の発光をする。また、半導体素子であるため球切れがない。駆動特性が優れ、振動やON/OFF点灯の繰り返しに強い。そのため、各種インジケータや種々の光源として利用されている。しかしながら、このような半導体発光素子は単色性のピーク波長を有するため、白色系(白、ピンクや電球色など)の発光を得る場合には、2種類以上の半導体発光素子を利用せざるを得なかった。

**【0003】**

一方、単色性のピーク波長を発するLEDチップと蛍光物質を組み合わせることにより、单一の発光素子によって種々の発光色を発光させる半導体発光装置として、特開平5-152609号公報(特許文献1)や特開平7-99345号公報(特許文献2)などに記載されたものが知られている。図4(a)は、こうした半導体装置の一例を示す模式図である。これらの半導体発光装置は、発光層のエネルギー・バンドギャップが比較的大きいLEDチップ1を、一対のリード電極7a及び7bからなるリードフレームの先端に設けられたカップ上などに配置する。LEDチップ1は、LEDチップ1が設けられたファーストリード7aとセカンドリード7bとに、それぞれ電気的に接続される。そして、LEDチップからの光を吸収し波長変換する蛍光物質4を含有した色変換部材5がLEDチップ1に直接接して形成され、該色変換部材4に接して全体を被覆するモールド部材6が形成されている。

**【0004】**

10

20

30

40

50

半導体発光装置を利用する色変換部材4、モールド部材5の基材となる透光性樹脂やマウント部材2などには、生産性、扱い易さや透光性などから種々の合成樹脂を利用することができます。特に、モールド部材5には外力に強いエポキシ樹脂が好んで用いられている。また、このモールド部材5との密着性、機械物性との適合性等を考慮し、内部に設けられる色変換部材4にも同様にエポキシ樹脂が好んで使用されている。

#### 【0005】

これらのエポキシ樹脂として、脂環式エポキシ樹脂を主体として酸無水物で硬化させたエポキシ樹脂組成物を使用することが提案されている。酸無水物性の硬化剤により硬化されたエポキシ樹脂は、透光性及び耐光性に優れている。例えば、特開2000-196151号公報(特許文献3)には、一般的なビスフェノール型エポキシ樹脂に代えて、脂環式エポキシ樹脂を主体とするモールド樹脂が開示されている。脂環式エポキシ樹脂を主体として酸無水物で硬化させたエポキシ樹脂組成物は、光劣化の原因となる炭素-炭素間の2重結合が主骨格に殆ど含まれないため、長時間の光照射後もモールド樹脂の劣化が少なく、また、比較的可撓性に優れるため、熱応力による半導体チップの損傷も起きにくい。

10

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平5-152609号公報

##### 【特許文献2】

特開平7-99345号公報

##### 【特許文献3】

特開2000-196151号公報

20

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の発光装置では、長時間の使用により輝度が経過変化を起こし易く、また、色ムラが発生し易かった。特に、今日の光半導体技術の飛躍的な進歩により、光半導体装置の高出力化及び短波長化が著しく、例えば、窒化物半導体を用いた発光ダイオードでは、発光層の組成を構成する元素によって主発光ピークが約365nmから650nmの任意発光ピークで発光可能であり、550nm以下の可視光(具体的には近紫外域光から青緑色光など)でも窒化物半導体の発光層に多重量子井戸構造を利用することで5mW以上のもの高出力が発光可能となっている。このような高エネルギー光を発光又は受光可能な光半導体装置では、特に輝度の経過変化や色ムラの発生が起りやすかった。

30

#### 【0008】

そこで本発明は、長時間にわたり均一でかつ高輝度に発光することが可能であり、色ムラ発生の少ない発光装置およびその形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は種々の実験の結果、小型の色変換型発光装置において、経過劣化や色ムラが生じるのは、発光素子1を直接封止している蛍光物質4含有の色変換部材5の信頼性に関与していることを見だし本発明を成すに至った。色変換部材5を構成するエポキシ樹脂の未反応部や、エポキシ樹脂内に分散された蛍光体粒子の沈降が、輝度の経過劣化や色ムラ発生の大きな原因となる

40

#### 【0010】

まず、エポキシ樹脂内の未反応部の影響について説明する。エポキシ樹脂の硬化剤としては、例えば、透光性及び耐光性の観点から酸無水物硬化剤が使用される場合が多い。しかしながら、酸無水物硬化剤は、硬化時間が比較的長時間必要となるため、硬化中に吸湿や揮発を起こしやすい。また、発光素子1を蛍光物質4を含む透光性樹脂からなる色変換部材5にて封止し、さらに全体を透光性のモールド部材6にて封止してなる色変換型発光装置において、発光装置の小型化を進めると、前記色変換部材5の膜厚は非常に薄くなり、一般に約1mm以下の薄膜に形成することが必要となる。このため、塗布した樹脂混合液と外気の接触面積が広くなり、硬化剤が揮発し易くなる。例えば、色変換部材5を酸無水

50

物硬化剤含有のエポキシ樹脂にて形成すると、硬化剤が揮発してしまいエポキシ樹脂の硬化を正常に行うことができない場合がある。

#### 【0011】

硬化不良を起こしたエポキシ樹脂は、樹脂本来の性能を発揮することができず、耐光性や耐熱性が大幅に低下してしまう。また、未反応の部分が残存していると、樹脂本来の性質を劣化させるだけでなく、未反応部分が紫外または近紫外光（青色）を吸収しやすく、これにより黄変着色が顕著に現れる。樹脂の黄変は、半導体発光装置の色バランスのずれや、色ムラを生じる原因となる。特に、半導体発光素子と蛍光体を組み合わせた発光装置の場合、色変換部材におけるエポキシ樹脂の硬化不良は極めて重大な問題となる。例えば、青色光と黄色光の混色によって白色光を発光させる発光装置において、色変換部材のエポキシ樹脂が黄変すると白色の色バランスがずれる。人間の目は、単色よりも白色の色ズレに敏感であるため、エポキシ樹脂の黄変による僅かな色ズレであっても大きな問題となる。

#### 【0012】

次に、色変換部材5内部にある蛍光粒子4の沈降の影響について説明する。色変換型発光装置において、発光素子1を直接封止している色変換部材5中での蛍光物質4の分散性が重要となってくる。図4(b)に示すように、蛍光体粒子4が色変換部材5の中で沈降していると、蛍光体粒子4によって発光素子1の発光が遮断されてしまい、発光装置全体の輝度が低下する。また、発光素子1からの発光と蛍光体粒子4からの変換光のバランスがずれ易くなり、色再現性が低下する。さらに、発光素子1の周囲に存在する蛍光体粒子4の密度が位置によって異なり易くなり、色ムラが発生する。

#### 【0013】

例えば、従来のエポキシ樹脂のように液状樹脂に蛍光物質4を含有させると、比重の差により蛍光物質4は沈降してしまうため安定した分散性を得ることは特に難しい。そこで蛍光物質4の沈降を抑制するため、攪拌器を有する充填機材にて攪拌させながらポッティングする手法があるが、発光装置の小型化に伴い、充填機材も小型化しており、その狭いスペース内にて攪拌器により混合溶液を攪拌させると、器具の内壁が損傷しその破片が樹脂中に混入したり、蛍光物質の表面結晶が摩碎され光学特性に悪影響を及ぼす危険性がある。また、樹脂中に、蛍光物質と共にフィラーや拡散剤等の分散剤を含有すると、ある程度分散性は向上するものの、十分な分散性を得るために大量に含有すると光の取り出し経路が少なくなり、出力が低下してしまう。

#### 【0014】

そこで、本発明は、耐光性に優れた非芳香族エポキシ樹脂の中でも特に硬化速度の速いトリアジン誘導体エポキシ樹脂を使用し、硬化剤をほぼ化学量論数に保った状態にて樹脂硬化を完了させる手法により、信頼性に優れ且つ均一に発光することが可能な光半導体装置を提供する。

#### 【0015】

即ち、本発明の発光装置の製造方法は、発光素子と、該発光素子が配置されるカップを有する基体と、該発光素子が発する光の少なくとも一部を吸収して他の波長を有する光を発光することが可能な蛍光物質と、該蛍光物質を含有してなり前記発光素子を被覆する色変換部材と、該色変換部材を覆うモールド部材と、を有する発光装置の製造方法において、

前記色変換部材を、酸無水物硬化剤を主成分とする硬化溶液中に、粉体であるトリアジン誘導体エポキシ樹脂と蛍光物質とを少なくとも添加して分散溶液を作製し、該混合溶液を前記カップ内に注入し加熱硬化して形成することを特徴とする。トリアジン誘導体エポキシ樹脂は、硬化速度が速いため、酸無水物等の揮発し易い硬化剤を用いた場合であっても、硬化剤不足による未反応部分の残存が抑制される。また、本発明のトリアジン誘導体エポキシ樹脂は、硬化前に常温で固体（粉末）であって蛍光体の分散を補助する作用を持ち、硬化後には透明の樹脂となる。従って、本発明によれば、色変換部材における樹脂硬化不足や、蛍光体の沈降を抑制して、光学特性に優れ、かつ信頼性の高い発光装置が得ら

10

20

30

40

50

れる。

**【0016】**

トリアジン誘導体エポキシ樹脂は、1，3，5-トリアジン核の誘導体であるエポキシ樹脂であることが好ましい。特に、イソシアヌレート環を有するエポキシ樹脂は、耐光性に優れており、また、蛍光体の分散を良好に補助する。1つのイソシアヌレート環に対して、2基の、より好ましくは3基のエポキシ基を有することが望ましい。

**【0017】**

また、前記色変換部材において、トリアジン誘導体エポキシ樹脂を酸無水物硬化剤によって硬化することにより、色変換部材の耐光性と強靭性が向上する。トリアジン誘導体エポキシ樹脂と酸無水物硬化剤の含有比が100:80~100:240であることが好ましく、これにより更に信頼性に優れた発光装置が得られる。

10

**【0018】**

また、本発明の半導体発光装置の製造方法は、発光素子と、該発光素子が配置されるカップを有する基体と、該発光素子が発する光の少なくとも一部を吸収して他の波長を有する光を発光することが可能な蛍光物質と、該蛍光物質を含有してなり前記発光素子を被覆する色変換部材と、該色変換部材を覆うモールド部材と、を有する発光装置の形成方法において、酸無水物硬化剤を主成分とする硬化溶液中に、粉体である樹脂を該樹脂の融点より低い温度下にて添加し混合溶液を作製し、該混合溶液に粉体の蛍光物質を添加し均一に分散させる第1の工程と、前記第1の工程にて得られた分散溶液を前記カップに注入し前記発光素子を被覆した後、前記樹脂の融点以上の温度まで加熱し、前記分散溶液を硬化させて色変換部材を形成する第2の工程と、を有することを特徴とする。

20

**【0019】**

本発明の形成方法によれば、粉体の樹脂が蛍光体粒子の分散を補助するため、蛍光物質が良好に分散された色変換部材が得られる。従って、蛍光物質の形状及び粒径に関係なく均一な光を長時間維持することが可能な発光装置を容易に実現することができる。

**【0020】**

また、前記粉体である樹脂は不透明であり、前記第2の工程により硬化された後に透光性を有することが好ましい。これにより、樹脂の取り扱いが容易であり、分散溶液作製及び該分散溶液にて発光素子を直接被覆する際に、蛍光物質の分散状態を把握することができる。また、樹脂と硬化剤との反応が完了しているかどうかを容易に確認することができる。

30

**【0021】**

前記粉体である樹脂は、トリアジン誘導体エポキシ樹脂、特に、イソシアヌレート環を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。トリアジン誘導体エポキシ樹脂は、融点以上に加熱されて液体状となると極めて速い速度で硬化反応を起こすため、酸無水物硬化剤等の揮発性の高い硬化剤を使用して色変換部材を薄膜に塗布する場合であっても、樹脂の硬化不足が防止できる。従って、エポキシ樹脂と酸無水物硬化剤との含有比が化学量論数に近い値である信頼性の高い発光装置を形成することができる。尚、酸無水物硬化剤の揮発を補うため、硬化させるエポキシ化合物の化学量論数よりも過剰な酸無水物を硬化溶液に含まれていても良い。

40

**【0022】**

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

図1(a)は、本発明の実施形態に係る半導体発光装置の一例を示す模式断面図であり、図1(b)は、図1(a)の部分拡大断面図である。発光層のエネルギー・バンドギャップが比較的大きいLEDチップ1が、一対のリード電極7a及び7bからなるリードフレームの先端に設けられたカップ上などにマウント部材2によって固定されている。LEDチップ1は、LEDチップ1が設けられたファーストリード7aとセカンドリード7bとに、それぞれ電気的に接続されている。そして、LEDチップ1からの光を吸収し波長変換する蛍光物質4を含有した色変換部材5がLEDチップ1に直接接して形成され、該色変

50

換部材 4 に接して全体を被覆するモールド部材 6 が形成されている。

**【 0 0 2 3 】**

色変換部材 5 は、トリアジン誘導体エポキシ樹脂を硬化剤によって硬化したものであり、その中には蛍光体 4 が比較的均一に分散されている。色変換部材は、少なくともトリアジン誘導体エポキシ樹脂を有していれば特に限定されないが、さらに、フィラー、助触媒、硬化促進剤、酸化防止剤、拡散剤等を含んでいても良い。

**【 0 0 2 4 】**

この色変換部材 5 は、図 3 に示す方法によって形成されている。

(1) まず、酸無水物硬化剤を主成分とする硬化溶液中に、粉体であるトリアジン誘導体エポキシ樹脂を、その樹脂の融点より低い温度下にて添加し混合溶液を作製し、その混合溶液に黄色粉体の蛍光物質を添加し均一に分散させて、塗布液(=エポキシ樹脂組成物)を調製する。本件発明に用いるトリアジン誘導体エポキシ樹脂は典型的には白色粉末であるため、硬化前の塗布液は大略白色を呈している。

(2) 次に、得られた塗布液にて LED チップ 1 を被覆した後、トリアジン誘導体エポキシ樹脂の融点以上の温度まで加熱し、トリアジン誘導体エポキシ樹脂を硬化剤と反応させて色変換部材 5 を形成する。硬化後のトリアジン誘導体エポキシ樹脂は透明であり、色変換部材全体は黄色を呈する。従って、色変換部材の色により、樹脂の硬化が十分に進行したか否かが容易に確認できる。

**【 0 0 2 5 】**

このように、融点より低い温度下にて、トリアジン誘導体エポキシ樹脂を有する樹脂中に硬化剤及び蛍光物質を含有させ分散させると、トリアジン誘導体エポキシ樹脂が分散剤の役割を果たし、蛍光物質の沈降を抑制することができる。そのように好ましく分散された分散溶液を温度一定のまま発光素子上に直接配置させ、その後に前記融点以上の環境下にて前記粉体のトリアジン誘導体エポキシ樹脂を液化し敏速に硬化剤と反応させることにより、蛍光物質の分散性を維持したままトリアジン誘導体エポキシ樹脂を透光性の固体へと変化させることができる。従って、光の取り出し効率を損なうことなく色ムラを改善することができる。更に、粉体樹脂と共に存する硬化溶液は、液状樹脂と共に存する場合と比較して粘度変化が少なく、液化トリアジン誘導体エポキシ樹脂は迅速に硬化反応するため、硬化剤の揮発を硬化反応開始までになされた量にとどめることができ、樹脂を良好に硬化することができる。

**【 0 0 2 6 】**

尚、硬化時の温度を適宜選択することにより、粉体エポキシ樹脂の粒子状のモルホロジーをある程度残したまま硬化することも可能である。例えば、粉体粒子同士が完全に融合しないように、粉体粒子の界面を残したまま硬化させることにより、色変換部材 5 の内部に光が散乱する界面が形成される。その場合、色変換部材 5 内の光散乱作用により、発光装置の色ムラや色ばらつきが改善される。

**【 0 0 2 7 】**

前記色変換部材において、トリアジン誘導体エポキシ樹脂と硬化剤との含有比は 100 : 80 ~ 100 : 240 であることが好ましい。硬化剤が上記範囲より多く含まれている場合、未反応硬化剤が樹脂中に残り、発光素子の耐湿性を悪化させてしまう。また、硬化剤が上記範囲より少ない場合、トリアジン誘導体エポキシ樹脂全てを溶融させ硬化させるのに多くの時間を必要とし、蛍光物質の分散性を維持したまま固着させることが困難となる。また、硬化不良が生じ樹脂の信頼性が劣化されてしまう。

**【 0 0 2 8 】**

以下、各構成について詳述する。

**(トリアジン誘導体エポキシ樹脂)**

トリアジン誘導体エポキシ樹脂は、1, 3, 5 - トリアジン核の誘導体であるエポキシ樹脂であることが好ましい。例えば、1, 3, 5 - トリアジン核の 1, 3, 5 位にある窒素のいずれかにエポキシ基が付加された構造のエポキシ樹脂である。特に、イソシアヌレート環を有するエポキシ樹脂は、耐光性に優れており、また、蛍光体の分散を良好に補助

10

20

30

40

50

する。イソシアヌレートの1, 3, 5位にある窒素に結合した水素を適當なエポキシ基で置換した構造が好ましい。付加又は置換されるエポキシ基は、2, 3エポキシプロパノールのような単純なものであっても、末端にエポキシ基を有する高分子量の鎖状構造であつても良い。1つのイソシアヌレート環に対して、2基の、より好ましくは3基のエポキシ基を有することが望ましい。例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、トリス(-メチルグリシジル)イソシアヌレート、トリス(-メチルグリシジル)イソシアヌレート等を用いることができる。図3に、本件発明に係るトリアジン誘導体エポキシ樹脂の一例であるトリグリシジルイソシアヌレート(=トリス(2,3エポキシプロピル)イソシアヌレート)と酸無水物硬化剤の硬化反応を示す。

## 【0029】

10

トリアジン誘導体エポキシ樹脂は粉体樹脂であり、融点は単独の場合100 ~ 115、硬化溶液に混合した際でも融点は80 ~ 100と高温である。また、粉体状態の時は安定しており反応性を有していないが、液化すると迅速な反応性を有し、硬化後は透光性を有する。本発明では、トリアジン誘導体エポキシ樹脂の上記特徴に着目し、発光素子を直接被覆してなる色変換部材にトリアジン誘導体エポキシ樹脂を含有させ、色むらを抑制し、かつ経過劣化の少ない発光装置を実現する。

## 【0030】

## (硬化剤)

本発明において、硬化剤は酸無水物が好適に用いられる。特に耐光性を必要とするため非芳香族かつ炭素二重結合を化学的に有しない多塩基酸カルボン酸無水物の一種又は二種が好ましい。具体的にはヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物などが挙げられる。特に、酸無水物として硬化反応性と耐湿性のバランスの良いメチルヘキサヒドロ無水フタル酸を用いることが好ましい。これらの酸無水物は揮発性が高いが、上記のトリアジン誘導体エポキシ樹脂と組み合わせることにより、硬化剤不足による硬化不良の発生を抑制することができる。

20

## 【0031】

一方、揮発性が低い芳香族スルホニウム塩などのカチオン硬化剤を用いることもできるが、もともと青色以下の短波長光を吸収し易いため、カチオン硬化剤によって硬化したエポキシ樹脂は短波長光の照射による黄変を起こし易い。したがって、カチオン硬化剤によって硬化したエポキシ樹脂組成物を、青色以下の短波長光を発光又は受光する光半導体装置に用いると、樹脂が黄変され発光ムラが生じ易くなる。特に蛍光物質を有する色変換型発光装置の場合、発光素子周辺に沈降された蛍光物質により光が密度高く閉じ込められ、黄変が著しくなる傾向にある。

30

## 【0032】

また、カチオン硬化剤による硬化反応は殆どエポキシ基同士の開環反応のみによって進行するため、得られたエポキシ樹脂組成物は、エーテル結合が比較的規則正しく配列された3次元網目状構造を有しており、可撓性が低い。このため、カチオン硬化剤によって硬化したエポキシ樹脂にて電気的に接続された発光素子を直接被覆すると、発光装置の加熱・冷却時に発光チップと樹脂との間に大きな応力が生じ易くなる。

40

## 【0033】

カチオン硬化剤を用いて硬化したエポキシ樹脂組成物の可撓性を改善するため、硬化するエポキシ樹脂に、モノグリシジルエーテル、ポリグリコールギグリシジルエーテル、3級カルボン酸モノグリシジルエーテル等の低分子量の反応性希釈剤を混合することもできる。しかし、これら反応性希釈剤の混合はエポキシ樹脂の硬化を妨げるため、カチオン硬化剤の使用量を増加させる必要が生じ、エポキシ樹脂組成物の黄変の問題を更に悪化させてしまう。

## 【0034】

## (助触媒)

また、上記エポキシ樹脂組成物に助触媒を含有させてもよい。助触媒として働くアルコー

50

ル・ポリオール類は、硬化物に可とう性を付与し剥離接着力を向上させるだけでなく後述する硬化促進剤の相溶化剤としても機能する。アルコール・ポリオール類も耐光性を要求されるため非芳香族かつ炭素二重結合を化学構造的に有しない炭素数2～12の直鎖型、分岐型、脂環型、エーテル基含有型のいずれかからなるアルコール・ポリオール類が好適に用いられる。具体的にはプロパノール、イソプロパノール、メチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

#### 【0035】

アルコール・ポリオール類は、硬化促進剤の相溶化剤でもあるため硬化促進剤の化学構造と配合量に影響を受けるが、エチレングリコールなどの低分子量ジオールが1から30重量部の少量配合で好ましく、5から15重量部がより好ましい。10

#### 【0036】

##### (硬化促進剤)

また、上記エポキシ樹脂組成物に硬化促進剤を含有させてもよい。硬化促進剤としては、1. 第三級アミン類若しくはイミダゾール類及び／又はそれらの有機カルボン酸塩、2. ホスフィン類及び／又はそれらの第四級塩、3. 有機カルボン酸金属塩、4. 金属-有機キレート化合物、5. 芳香族スルホニウム塩が挙げられ単独または2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0037】

第三級アミン類、イミダゾール類とその有機カルボン酸塩として具体的には、2, 4, 6-トリス(ジアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビスシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(以下DBU)とそのオクチル酸塩などが挙げられる。特に硬化物の透光性に優れるDBUオクチル酸塩をエポキシ樹脂100重量部に対して0.01～1重量部配合したものが好ましく、発光ダイオードの耐湿特性を考慮したならば0.1～0.5重量部配合したものがより好ましい。20

#### 【0038】

ホスフィン類とその第四級塩として具体的にはトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、ベンジルトリフェニルホスホニウム臭素塩、ベンジルトリブチルホスホニウム臭素塩などが挙げられる。特に硬化物の透光性に優れるベンジルトリフェニルホスホニウム臭素塩をエポキシ樹脂100重量部に対して0.01～1重量部配合したものが好ましく、発光ダイオードの耐湿特性を考慮したならば0.1～0.5重量部配合したものがより好ましい。30

#### 【0039】

有機カルボン酸金属塩として具体的には耐光性に劣る炭素二重結合を有さないオクチル酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫などが挙げられる。有機カルボン酸金属塩は、有機カルボン酸成分の炭素数増加と比例しエポキシ樹脂への溶解性が低下する。オクチル酸亜鉛は配合量に最も幅を有しており、また液状であるため分散溶解に時間を要さない。したがって、硬化性の観点からオクチル酸亜鉛を1から10重量部配合することが好ましい。硬化物の透光性を考慮したならば1から5重量部がより好ましい。40

#### 【0040】

金属-有機キレート化合物として具体的には透光性に影響のない亜鉛と-ジケトンによるアセチルアセトン亜鉛キレート、ベンゾイルアセトン亜鉛キレート、ジベンゾイルメタン亜鉛キレート、アセト酢酸エチル亜鉛キレートなどが挙げられる。特に亜鉛キレート化合物とすることにより優れた耐光性・耐熱性をエポキシ樹脂に付与することができる。また、亜鉛キレート化合物はエポキシ樹脂への選択的かつ穏やかな硬化促進作用を有するため脂環式エポキシ樹脂のような低分子量モノマーを主体としても低応力接着が可能となる。亜鉛キレート化合物は、扱い易さなどからアセチルアセトンをキレート成分としたビス(アセチルアセトナト)アクア亜鉛(2)[Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]を1から10重量部配合したものが好ましく、エポキシ樹脂への溶解性を考慮したならば1から5重量部がより好ましい。50

## 【0041】

芳香族スルホニウム塩は、組成物中に硬化剤である酸無水物を含まないエポキシ樹脂単独組成で使用される。芳香族スルホニウム塩は、熱及び／又は360 nm以下の紫外光により分解しカチオンを発生、エポキシ樹脂カチオン重合硬化物を得ることができる。この得られた硬化物はエーテル架橋されており硬化剤硬化したものより物理、化学的により安定である。具体的には、トリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン塩、トリフェニルスルホニウム六フッ化りん塩などである。特にトリフェニルスルホニウム六フッ化アンチモン塩は硬化速度が速く少量配合でも十分硬化することからエポキシ樹脂100重量部に対して0.01から0.5重量部配合が好ましく、連鎖重合発熱による硬化物の変色を考慮したならば0.05から0.3重量部配合がより好ましい。

10

## 【0042】

## (酸化防止剤)

また、上記エポキシ樹脂組成物には酸化防止剤を含有させててもよい。酸化防止剤としては、1.フェノール系(酸化防止剤)、2.ホスファイト系(酸化防止剤)、3.硫黄系(酸化防止剤)、が挙げられ単独または2種以上を混合して使用することができる。2種類以上を併用することで、例えばフェノール系とホスファイト系、フェノール系と硫黄系の組み合わせで相乗効果が得られ、初期着色防止効果及び熱劣化の抑制効果が向上される。フェノール系酸化防止剤として具体的には2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリストール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が挙げられ、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~2重量部配合したものが好ましく、より好ましくは0.1~0.5重量部配合したものであり、これにより硬化物の透光性が良好となる。また、ホスファイト系酸化防止剤として具体的にはトリフェニルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド等が挙げられ、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~10重量部配合すると硬化物の初期着色を良好に防止することができ、一方0.1~2重量部配合すると発光ダイオードの耐湿性を向上させることができる。また、硫黄系酸化防止剤として具体的にはジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等が挙げられ、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~5重量部配合した物が好ましく、より好ましくは0.1~2重量部配合したものであり、これにより硬化物の耐湿性を向上させることができる。

20

## 【0043】

## (希釈剤)

また、上記エポキシ樹脂組成物に希釈剤を加えても良い。希釈剤としては非反応型と反応型がある。反応型としては高級アルコールのグリシジルエーテル、ジエポキサイド、トリエポキサイド等が挙げられる。これらの希釈剤を、エポキシ樹脂100重量部に対して3~10重量部配合したものが好ましく、これにより作業性の確保ができる。

30

## 【0044】

## (蛍光物質)

本発明の発光装置に用いられる蛍光物質は、窒化物系半導体を発光層とする半導体発光素子から発光された光を励起させて発光できるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質をベースとしたものである。具体的なイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質としては、 $YAlO_3 : Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ (YAG:Ce)や $Y_4Al_2O_9 : Ce$ 、更にはこれらの混合物などが挙げられる。イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質にBa、Sr、Mg、Ca、Znの少なくとも一種が含有されていてもよい。また、Siを含有させることによって、結晶成長の反応を抑制し蛍光物質の粒子を揃えることができる。本明細書において、Ceで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、Lu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換され、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体をBa、Tl、Ga、I

40

50

nの何れが又は両方で置換され蛍光作用を有する蛍光物質を含む広い意味に使用する。

#### 【0045】

更に詳しくは、一般式 ( $Y_z Gd_{1-z}$ )<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (但し、 $0 < z < 1$ ) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体や一般式 ( $Re_{1-a} Sm_a$ )<sub>3</sub>Re'<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (但し、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、Re'は、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re'は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体である。この蛍光物質は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークを 450 nm 付近にさせることができる。また、発光ピークも、580 nm 付近にあり 700 nm までそを引くブロードな発光スペクトルを持つ。またフォトルミネセンス蛍光体は、結晶中に Gd (ガドリニウム) を含有することにより、460 nm 以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Gd の含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Gd の置換量を多くすることで達成できる。一方、Gd が増加すると共に、青色光によるフォトルミネセンスの発光輝度は低下する傾向にある。さらに、所望に応じて Ce に加え Tb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Eu を含有させることもできる。しかも、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち、Al の一部を Ga で置換することで発光波長が短波長側にシフトする。また、組成の Y の一部を Gd で置換することで、発光波長が長波長側にシフトする。Y の一部を Gd で置換する場合、Gd への置換を 1 割未満にし、且つ Ce の含有 (置換) を 0.03 から 1.0 にすることが好ましい。Gd への置換が 2 割未満では緑色成分が大きく赤色成分が少なくなるが、Ce の含有量を増やすことで赤色成分を補え、輝度を低下させることなく所望の色調を得ることができる。このような組成にすると温度特性が良好となり発光ダイオードの信頼性を向上させることができる。また、赤色成分を多く有するように調整されたフォトルミネセンス蛍光体を使用すると、ピンク等の中間色を発光することが可能な発光装置を形成することができる。このようなフォトルミネセンス蛍光体は、Y、Gd、Al、及び Ce の原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ce の希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を硝酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化バリウムやフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空気中 1350 ~ 1450 °C の温度範囲で 2 ~ 5 時間焼成して焼成品を得、つぎに焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

#### 【0046】

本願発明の発光装置において、このようなフォトルミネセンス蛍光体は、2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体や他の蛍光物質を混合させてもよい。Y から Gd への置換量が異なる 2 種類のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を混合することにより、容易に所望とする色調の光を容易に実現することができる。特に、前記置換量の多い蛍光物質を大粒径蛍光物質とし、前記置換量の少なく又はゼロである蛍光物質を前記大粒径蛍光物質よりも小さい中心粒径値を有する中粒径蛍光物質とすると、演色性および輝度の向上を同時に実現することができる。

#### 【0047】

また、本発明で用いられる蛍光物質の粒径は 10 μm ~ 50 μm の範囲が好ましく、より好ましくは 15 μm ~ 30 μm である。これにより、光の隠蔽を抑制し集積型窒化物半導体発光素子の輝度を向上させることができる。また上記の粒径範囲の蛍光物質は、光の吸収率及び変換効率が高く且つ励起波長の幅が広い。本発明の色変換部材は、粉体の樹脂と蛍光物質とを混合し分散させるため、このように光学的に優れた特徴を有する大粒径蛍光物質を均一に分散させたまま色変換部材を形成することが可能であり、信頼性高く高輝度に発光することが可能な発光装置を形成することができる。これに対し、15 μm より小さい粒径を有する蛍光物質は、比較的凝集体を形成しやすく、液状樹脂中において密にな

つて沈降する傾向にあり、光の透過効率を減少させてしまう。ここで本発明において、粒径とは、体積基準粒度分布曲線により得られる値である。前記体積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により粒度分布を測定し得られるもので、具体的には、気温 25 ℃、湿度 70 % の環境下において、濃度が 0.05 % であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に各物質を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置 (S A L D - 2000 A) により、粒径範囲 0.03 μm ~ 700 μm にて測定し得られたものである。この体積基準粒度分布曲線において積算値が 50 % のときの粒径値を中心粒径と定義すると、本発明で用いられる蛍光物質の中心粒径は 15 μm ~ 50 μm の範囲であることが好ましい。また、この中心粒径値を有する蛍光物質が頻度高く含有されていることが好ましく、頻度値は 20 % ~ 50 % が好ましい。このように粒径のバラツキが小さい蛍光物質を用いることにより 10 色ムラが抑制され良好な色調を有する発光装置が得られる。また、中心粒径が 0.3 μm 以上 1 μm 未満の小粒径蛍光物質を共に含有させると、これらの蛍光物質はほとんど発光を示すことはないが、他の拡散剤を用いる場合よりも光度を低下させることなく樹脂粘度を調整することができると共に光を拡散する作用も有するのでより均一な発光が得られる。

#### 【 0048 】

##### ( 拡散剤 )

更に、本発明において、上記の色変換部材中に蛍光物質に加えて拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。これによって良好な指向特性を有する発光装置が得られる。ここで本明細書において拡散剤とは、中心粒径が 0.3 nm 以上 5 μm 未満のものが好ましく、より好ましくは 0.3 μm 以上 1.0 μm 未満のものがよい。このような拡散剤は、発光素子及び蛍光物質からの光を良好に乱反射させ、大きな粒径の蛍光物質を用いることにより生じやすい色ムラを抑制することができ好ましい。また、発光スペクトルの半値幅を狭めることができ、色純度の高い発光装置が得られる。また、0.3 μm 以上 1 μm 未満の拡散剤は、発光素子からの光波長に対する干渉効果が低い反面、光度を低下させることなく樹脂粘度を調整することができる。これにより、ポッティング等により色変換部材を配置させる場合、シリンジ内において樹脂中の蛍光物質をほぼ均一に分散させその状態を維持することが可能となり、比較的取り扱いが困難である粒径の大きい蛍光物質を用いた場合でも歩留まり良く生産することが可能となる。また、このように本発明における拡散剤は粒径範囲により作用が異なり、使用方法に合わせて選択若しくは組み合わせて用いることができる。 20 30

#### 【 0049 】

##### ( マウント部材 )

本発明に用いられるマウント部材は、量産性よく半導体発光素子と基体とを接着させると共に半導体発光素子などからの発光波長による劣化を抑制するエポキシ樹脂組成物が用いられる。このようなエポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物の他、硬化剤や助触媒、硬化促進剤を含有させることができる。なお、耐光性、耐熱性及び接着性とも各成分の化学構造と配合量により種々調節することができることは言うまでもない。また、エポキシ樹脂組成物に Ag、Au や ITOなどを含有させることで導電性ペーストとして使用しうることもできる。 40

#### 【 0050 】

##### ( 基体 )

本発明に用いられる基体とは、半導体発光素子を配置せるものであり、半導体発光素子からの発光波長を反射して有効利用できるものだが好ましい。したがって、マウント部材によって接着させるために十分な大きさがあればよく、所望に応じて種々の形状や材料を用いることができる。具体的には、発光ダイオードに用いられるリード端子やチップタイプ LED のパッケージなどが好適に用いられる。

#### 【 0051 】

基体上には、半導体発光素子を 1 つ配置してもよいし、2 以上配置することもできる。ま 50

た、発光波長を調節させるなどために複数の発光波長を有するLEDチップなどを配置させることもできる。SiC上に形成された窒化物半導体を利用したLEDチップなどを配置させる場合、接着性と共に十分な電気伝導性が求められる。また、半導体発光素子の電極を導電性ワイヤーを利用して基板となるリード電極などと接続させる場合は、導電性ワイヤーなどとの接続性が良いことが好ましい。このような基体として具体的には、リード電極やパッケージなどとして、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅、銅金銀などをメッキしたアルミニウムや鉄、さらにはセラミックや種々の合成樹脂などの材料を用いて種々の形状に形成させることができる。

#### 【0052】

##### (導電性ワイヤー)

電気的接続部材である導電性ワイヤーとしては、半導体発光素子の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。熱伝導度としては $0.01 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}/\text{s}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}/\text{s}$ 以上である。また、作業性などを考慮して導電性ワイヤーの直径は、好ましくは、 $10 \mu\text{m}$ 以上、 $45 \mu\text{m}$ 以下である。このような導電性ワイヤーとして具体的には、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このような導電性ワイヤーは、各LEDチップの電極と、インナー・リード及びマウント・リードなどと、ワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

#### 【0053】

##### (モールド部材)

モールド部材とは半導体発光素子などを外部環境から保護するために設けられるものである。そのため、色変換部材をモールド部材としてそのまま利用することもできるし、色変換部材とは別に透光性樹脂を形成しモールド部材とすることもできる。このようなモールド部材は凸レンズ状や凹レンズ形状など所望に応じて種々の形態を利用することができる。半導体発光素子と接しないモールド部材は種々の透光性樹脂を利用できるものの、半導体発光素子と接するモールド部材と同じく本発明のマウント樹脂、色変換部材の基材と同様に脂環式エポキシ樹脂組成物を利用することが好ましい。

#### 【0054】

より具体的には、モールド樹脂を構成する透光性樹脂は芳香族成分を5wt%以下(芳香族エポキシ樹脂を全く含有しない場合も含む。)とする脂環式エポキシ樹脂組成物が好ましく、同時に無機塩素含有量を1ppm以下、有機塩素含有量を5ppm以下とすることができます脂環式エポキシ樹脂組成物がより好ましい。モールド部材に用いられる透光性樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂及び酸無水物からなるエポキシ樹脂組成物がより好ましい。また、各種拡散材や着色剤に加えて上述の種々の添加剤を含有させることもできる。

#### 【0055】

##### 【実施例】

##### (実施例1)

本発明の発光装置として、図1(a)及び(b)の如き長波長変換型のランプ型発光ダイオードを形成する。LEDチップとして、InGaNからなる発光層を有し主発光ピークが470nmのLEDチップを用いる。LEDチップは、MOCVD法を利用して形成する。具体的には、反応室内に洗浄したサファイア基板を配置させる。反応ガスとして、TMG(トリメチル)ガス、TMI(トリメチルインジウム)ガス、TMA(トリメチルアルミニウム)ガス、アンモニアガス及びキャリアガスとして水素ガス、さらには不純物ガスとしてシランガス及びシクロペニタジアマグネシウムを利用して成膜させる。

#### 【0056】

LEDチップ1の層構成として、サファイア基板上に低温バッファ層であるAlGaN、結晶性を向上させるノンドープGaN(厚さ約15000Å)、電極が形成されたn型コンタクト層として働くSiドープのGaN(厚さ約21650Å)、結晶性を向上させるノンドープのGaN(厚さ約3000Å)、n型クラッド層としてノンドープのGaN(厚

10

20

30

40

50

さ約 50 )、 Si をドープした GaN ( 厚さ約 300 ) の超格子からなる多層膜、その上に形成される発光層の結晶性を向上させる、ノンドープの GaN ( 厚さ約 40 ) と、ノンドープの InGaN ( 厚さ約 20 ) の超格子からなる多層膜、多重量子井戸構造からなる発光層として、ノンドープの GaN ( 厚さ約 250 ) と、 InGaN ( 厚さ約 30 ) の多層膜、 p 型コンタクト層として働く Mg がドープされた InGaN ( 厚さ約 25 ) と Mg がドープされた GaAlN ( 厚さ約 40 ) の超格子からなる多層膜及び p 型コンタクト層である Mg がドープされた GaN ( 厚さ約 1200 ) を成膜せる( なお、サファイア基板上には低温で GaN 層を形成させバッファ層とさせてある。また、 p 型半導体は、成膜後 400 以上でアニールさせてある。 )。次に、エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、 p n 各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負各電極をそれぞれ形成させる。。出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子である LED チップを形成する。この LED チップは 470 nm に単色性ピーク波長を有するものである。最後に、各電極のボンディング面のみを露出させ素子全体を覆うように SiO<sub>2</sub> からなる絶縁性保護膜を 470 nm の波長において光透過率が 90 % となるよう 10 に膜厚 2 μm にて形成する。

#### 【 0057 】

鉄入り銅からなる一対のリード電極 7a 及び 7b を用い、一方の電極であるファーストリード 7a の先端のカップ底面上に、マウント樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して LED チップをマウントする。具体的には、先端カップ内にシリジンディスペンサーにより、エポキシ樹脂組成物を塗着し LED チップ 1 をマウントする。これを 170 で 75 分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ LED チップを固定する。 20

#### 【 0058 】

ここで、上記リード電極 7a 及び 7b は、予めリード電極の打ち抜きの際に生じるリード電極底面側のバリ部分を平坦化するため、モールド部材に封止されない領域において前記底面側から上方に向かって平行に、または前記底面側からと前記底面側の反対側からと両サイドから挟んで、プレス加工されている。下地処理としては銅メッキを施した後、リード電極表面に無光沢メッキが 3 μm の膜厚にて施されている。

#### 【 0059 】

なお、マウント樹脂は種々のものを利用することができるものの、より信頼性の高いエポキシ樹脂組成物として非芳香族エポキシ樹脂である 3 , 4 エポキシシクロメチル - 3 , 4 エポキシシクロヘキシルカルボキシレート 100 重量部、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 90 重量部、エチレングリコール 10 重量部、オクチル酸亜鉛 4 重量部、ビス(アセチルアセトナト)アクア亜鉛 (2) 2 . 5 重量部を混合し均一な無色透明なエポキシ樹脂組成物を用いて構成することが好ましい。 30

#### 【 0060 】

次に、 LED チップ 1 の正負各電極と、マウントリード及びインナーリードとを金線によりワイヤーボンディングさせ電気的導通を取る。

#### 【 0061 】

続いて、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 100 重量部、助触媒として働くエチレングリコール 2 重量部及びベンジルトリフェニルホスホニウム臭素塩 0 . 5 重量部の割合で混合し、無色透明な硬化溶液を調整する。 40

#### 【 0062 】

次に、上記硬化溶液 328 . 32 重量部に、融点が 100 のトリアジン誘導体エポキシ樹脂である 1 , 3 , 5 トリグリジルイソアヌレート 100 重量部(エポキシ当量比でトリアジン誘導体エポキシ樹脂 : 硬化剤 = 1 : 2 ) を常温にて混合し、混合溶液を作製する。

#### 【 0063 】

一方、蛍光物質 4 として、 Y が Gd で約 2 割置換された、中心粒径が 21 . 429 μm である ( Y<sub>0 . 8</sub> Gd<sub>0 . 2</sub> )<sub>2 . 965</sub> Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> : Ce 0 . 035 を形成する。前記蛍光物質は大粒径蛍光物質と小粒径蛍光物質とからなり、体積基準分布曲線において、傾き 50

がゼロであるフラット領域は、積算値 4 . 6 %、且つ粒径範囲 1 . 3 7 1  $\mu\text{m}$  ~ 8 . 3 7 9  $\mu\text{m}$  である。つまり、全蛍光物質中の 4 . 6 % は 1 . 3 7 1  $\mu\text{m}$  より小さい粒径を有する小粒径蛍光物質からなり、残り 9 5 . 6 % は 8 . 3 7 9  $\mu\text{m}$  より大きい粒径を有する大粒径蛍光物質からなる。このような分布を有するよう、沈降法により分級された蛍光物質の中心粒径は 2 1 . 4  $\mu\text{m}$  であり、前記中心粒径における頻度値は 2 9 . 1 2 % である。また、小粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は 0 . 6 1 3  $\mu\text{m}$  であり、大粒径蛍光物質の頻度ピーク粒径値は 2 2 . 9 0 8  $\mu\text{m}$  である。

#### 【 0 0 6 4 】

CIE の色度表で  $x$  、  $y = (0 . 3 3, 0 . 3 3)$  となる光が得られるように、このように調整された粉体の蛍光物質と上記混合溶液とを重量比が 2 8 : 1 0 0 となるように混合し、24 時間ボールミルにて均一に分散させる。こうして得られた分散溶液を、LED チップが金線で一対のリード電極に接続された筐体の凹部内にシリングにてポッティングし、170 に予熱しておいてオープンにて2時間硬化する。こうして色変換部材 5 が形成される。

#### 【 0 0 6 5 】

次に、液状のエポキシ樹脂組成物を砲弾型の型枠であるキャスティングケース内に注入させ、上述の LED チップがカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャスティングケース内に挿入し 120 2 時間の一次硬化を行う。一次硬化後、キャスティングケースから発光ダイオードを抜き出し、140 4 時間で二次硬化を行い、モールド部材 6 を形成する。

#### 【 0 0 6 6 】

このようして得られた発光ダイオードは、多くの蛍光物質を良好に分散させ発光素子周囲に沈降する蛍光物質層は非常に薄いため、高出力で且つ均一な発光が得られる。また、20mA 通電時の初期相対出力と通電時間を調べた結果を図 5 に示す。1000 時間経過時点においてほとんど発光出力の低下は見られず、発光出力は 3500 時間経過時点まで保持できる。

#### 【 0 0 6 7 】

##### ( 比較例 )

トリアジン誘導体エポキシ樹脂の代わりに、常温にて液状樹脂であるエポキシ樹脂を用いる以外は実施例 1 と同様にして発光ダイオードにおいて、20mA 通電時の初期相対出力と通電時間を調べた結果を図 5 に示す。500 時間経過時には 87 %、1000 時間後には 78 % まで低下し、色ズレ、色むらが生じる。

#### 【 0 0 6 8 】

##### ( 実施例 2 )

主剤となるトリアジン誘導体エポキシ樹脂である 1 , 3 , 5 トリグリジルイソアヌレート 100 重量部と、上記硬化溶液 328 . 32 重量部（エポキシ当量比でトリアジン誘導体エポキシ樹脂：硬化溶液 = 1 : 2 ）とを混合した混合溶液中と、上記蛍光物質と、中心粒径 0 . 5  $\mu\text{m}$  からなる SiO<sub>2</sub> との重量比が 100 : 23 : 35 となるように混合し、24 時間ボールミルにて均一に分散されて得られた分散液を用いる以外は、実施例 1 と同様にして発光ダイオードを形成すると、図 5 に示すように実施例 1 と同様の効果が得られる。

#### 【 0 0 6 9 】

( 実施例 3 ) 主剤となるトリアジン誘導体エポキシ樹脂である 1 , 3 , 5 - トリグリシジルイソシアヌレート 100 重量部と、硬化剤 328 . 32 重量部とを混合した液中に、蛍光体と SiO<sub>2</sub> と希釈材の重量部が 100 : 23 : 35 : 10 になるように混合し、24 時間ボールミルにて均一に分散して得られた樹脂を用いる以外は、実施例 1 と同様にして発光ダイオードを形成したところ、実施例 1 と同様の効果が得られた。

#### 【 0 0 7 0 】

##### ( 発明の効果 )

本発明の発光装置は、蛍光物質を含有し発光素子を直接被覆する色変換部材に少なくとも

10

20

30

40

50

トリアジン誘導体エポキシ樹脂を含有していることにより、光学特性に優れ且つ信頼性の高い発光装置を量産性よく得ることができる。

【0071】

また、本発明の発光装置の形成方法は、硬化溶液に粉状の樹脂及び蛍光物質を分散させてなる混合溶液を用いることにより、混合溶液中にて蛍光物質を良好に分散させた状態を維持することができ、作業性を向上させることができる。また、攪拌させながら発光素子上に塗布する必要がないため、混合溶液中に異物が混入する懼れがなく、各部材を信頼性高く配置させることができる。また、使用する粉体樹脂の融点より低い温度にて分散溶液を作製し、前記融点以上の温度下にて塗布された分散溶液を硬化させることにより、色むらがなく信頼性の高い色変換型発光装置を実現することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1(a)及び(b)は、本発明の発光ダイオードを示す模式的断面図である。

【図2】 図2は、トリアジン誘導体エポキシ樹脂と酸無水物硬化剤の反応の一例を示す反応式である。

【図3】 図3は、本発明に係る色変換部材の形成方法を示す工程図である。

【図4】 図4(a)及び(b)は、従来の発光ダイオードを示す模式的断面図である。

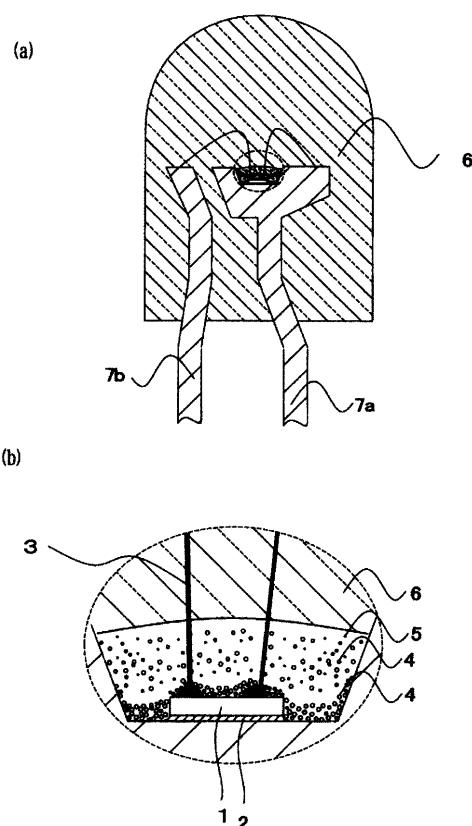
【図5】 図5は、実施例1、2、比較例における20mA通電時の相対出力と通電時間の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

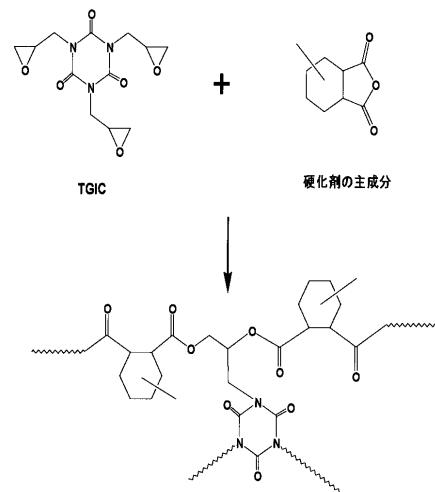
20

- 1 ··· 発光素子
- 2 ··· マウント樹脂
- 3 ··· ワイヤ
- 4 ··· 蛍光物質
- 5 ··· 拡散剤
- 6 ··· モールド部材
- 7 a ··· ファーストリード
- 7 b ··· セカンドリード

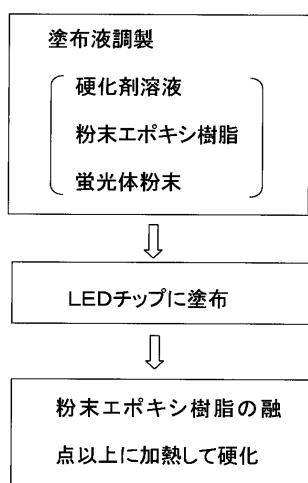
【図1】



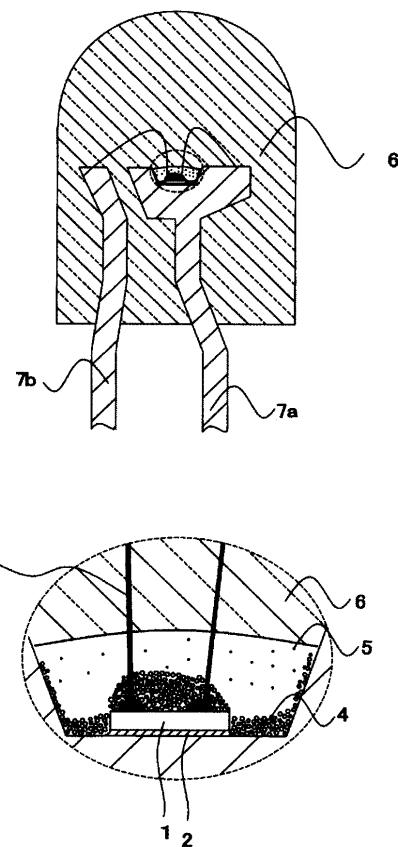
【図2】



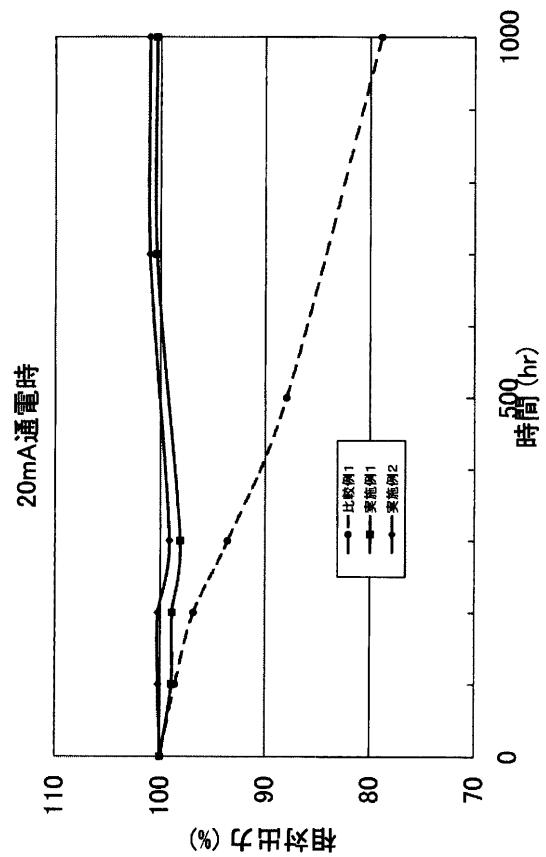
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 雅信  
徳島県阿南市上中町岡 491番地 100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 月岡 智也  
徳島県阿南市上中町岡 491番地 100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 蔵本 雅史  
徳島県阿南市上中町岡 491番地 100 日亜化学工業株式会社内

審査官 小林 謙仁

(56)参考文献 特開2000-196151(JP,A)  
特開2000-286455(JP,A)  
国際公開第02/098981(WO,A1)  
特開平02-187421(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 33/00  
H01L 21/56  
H01L 23/28-23/31