

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 4 月 4 日(04.04.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/047876 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/60 (2010.01) *H01L 33/50* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/075393
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 1 日(01.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-217057 2011 年 9 月 30 日(30.09.2011) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堀田 吉則(HOTTA Yoshinori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 1 2 番 5 号 早川トナカイビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

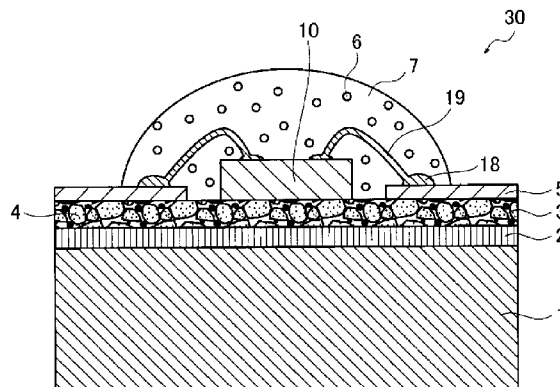
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光装置

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a light-emitting device that has a positive electrode oxide film layer at at least a portion of the surface of a valve metal substrate, is provided on the positive electrode oxide film layer with an inorganic reflecting layer having inorganic particles and an inorganic binder, is provided on the inorganic reflecting layer with a metal wiring layer and a light-emitting element, and has a glass material layer that contains fluorescent bodies and seals the inorganic reflecting layer, the metal wiring layer, and the light-emitting element, wherein the entirety of the light-emitting device is configured from inorganic materials, the adhesion between the glass material layer containing fluorescent bodies and the inorganic reflecting layer is high, and there is little degradation over time even if light emission is caused over the long term at a high current.

(57) 要約: 本発明は、バルブ金属基材表面の少なくとも一部に陽極酸化皮膜層を有し、上記陽極酸化皮膜層上に無機粒子と無機結着剤とを有する無機反射層を備え、上記無機反射層上に金属配線層および発光素子を備え、上記無機反射層、金属配線層および発光素子を封止する、蛍光体を含むガラス材料層を有する発光装置で、全体が無機材料で構成され、無機反射層と蛍光体を含むガラス材料層との密着性が高く、大電流で長期に発光させても経時の劣化が少ない発光装置を提供する。



WO 2013/047876 A1

明 細 書

発明の名称：発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、発光装置に関し、特に、発光ダイオード（ＬＥＤ）等の発光素子から光を放射する発光装置に関する。

背景技術

[0002] 従来公知の発光装置では、発光ダイオードを保護するための保護層（モールド部材）が樹脂で形成されているためさまざまな問題が生じている。図３は、従来技術の発光装置の断面模式図を示している。図３に示す発光装置３００は、金属または白色アルミナ等の基材１１０の表面に樹脂をマトリックスとする白色レジスト層１３０を絶縁層として有し、絶縁層の表面に金属配線層５や発光素子１０を備えている。金属配線層５上に設けられたパッド電極１８と発光素子１０とはボンディングワイヤ１９で電氣的に接続されている。発光素子１０等の封止層として蛍光体を有する樹脂からなる封止樹脂層１７０を用いるので、発光装置３００が経年使用されると封止樹脂層１７０から水分が進入して発光ダイオードの動作を阻害するという問題がある。また、発光ダイオードからの光に紫外線が含まれている場合には、紫外線を受けて封止樹脂層１７０が変色し、発光ダイオードからの発光の透過性を低下させ、発光ダイオードの性能を事実上低下させるという問題がある。

[0003] このような樹脂製の発光ダイオード保護層の問題を改善するために特許文献１には蛍光体粉末をガラス層中に混入させ、ガラス層は配線導体に接して設けられ、これらは透明な封止樹脂中にある。半導体発光素子の発光をガラス層中の蛍光物質によって所望の発光波長に変換し、半導体発光素子を包囲するガラス層及びその上層の透明な封止樹脂を通して外部に放出させる技術が記載されている。

[0004] また、特許文献２には、白色アルミナ基板上にＬＥＤ素子を実装し、ＬＥＤ素子の底面、側面、上面、または包囲するようにゾルゲルガラスで形成さ

れた絶縁性皮膜を設けたLED発光装置が記載されている。絶縁性皮膜はLED素子の熱膨張係数と略同じ熱膨張係数を有するのでLED素子の不点灯及び光度低下を回避することができると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-251640号

特許文献2：特開2006-13324号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、近年、発光素子では大電流で発光させる要求があり、蛍光体を有する樹脂封止層を備える発光装置では、大電流を流すと発光素子付近が高温になり、経時による樹脂の劣化が起こり、発光効率が悪くなる。

特許文献1に記載された技術では、配線導体とガラス層間の密着性不足で加工時破損や経時劣化の問題がある。

特許文献2に記載された技術では、アルミナを高温で焼結して製造する白色アルミナは高価である。白色アルミナ基板とAlアルコキシドで形成された絶縁性皮膜との密着性に問題があり、基板を加工する際に破損することがある。また、アルミナ基板は光反射率が低いのでAg反射層等を別に設ける必要があり、ネジ止め等の加工が困難でありネジ止め実装が難しいという問題がある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上記従来技術の問題を解決するには、全体が無機材料もしくは無機系材料（以下無機材料という）で形成される発光装置であり、かつバルブ金属基材表面に陽極酸化皮膜層を介して無機反射層を備え、上記無機反射層と金属配線層と発光素子とを封止するガラス材料層を用いれば、各層の密着性が高く、大電流で長期に発光させても経時の劣化が少ない発光装置が得られることを知見し本発明に至った。

すなわち、本発明は、以下を提供する。

[0008] (1) バルブ金属基材表面の少なくとも一部に陽極酸化皮膜層を有し、上記陽極酸化皮膜層上に無機粒子と無機結着剤とを有する無機反射層を備え、

上記無機反射層上に金属配線層および発光素子を備え、

上記無機反射層、金属配線層および発光素子を封止する、蛍光体を含むガラス材料層を有する発光装置。

(2) 上記ガラス材料層が金属アルコキシド、セラミック前駆体ポリマーまたは水ガラスからなる材料を塗布硬化して得られる(1)に記載の発光装置。

(3) 上記無機結着剤がケイ酸ナトリウム、リン酸アルミニウムおよび塩化アルミニウムからなる群から選択される少なくとも一つである(1)または(2)に記載の発光装置。

(4) 上記無機粒子は、屈折率1.5以上1.8以下、平均粒子径0.1 μ m以上5 μ m以下である(1)～(3)のいずれか1項に記載の発光装置。

(5) 上記無機反射層が、100℃～300℃の温度で低温焼成されて得られる(1)～(4)のいずれか1項に記載の発光装置。

(6) 上記無機反射層が、さらに表面修飾処理されている(1)～(5)のいずれか1項に記載の発光装置。

(7) 上記バルブ金属基材が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマスおよびアンチモンからなる群から選択される少なくとも1種の金属板である(1)～(6)のいずれか1項に記載の発光装置。

(8) 上記バルブ金属基材および無機反射層を貫通する貫通孔を有し、上記発光素子がフリップチップ実装されている(1)～(7)のいずれか1項に記載の発光装置。

(9) 上記無機粒子が、上記無機反射層中に2種類以上含まれる(1)～(8)のいずれか1項に記載の発光装置。

(10) 上記発光素子が発光ダイオード(LED)であり、上記発光装置が

発光ダイオード装置である（１）～（９）のいずれか１項に記載の発光装置。

（１１）バルブ金属基材表面の少なくとも一部を陽極酸化し、
得られた陽極酸化皮膜層上に無機反射層を形成し、
上記無機反射層上に金属配線層を設け、発光素子を実装し、実装された発光素子を外部電極と電氣的に接続し、
上記無機反射層、金属配線層および発光素子を、蛍光体を含むガラス材料で封止する発光装置の製造方法。

（１２）上記陽極酸化工程の前にバルブ金属基材を機械加工して貫通孔を形成し、上記発光素子をフリップチップ実装する（１１）に記載の発光装置の製造方法。

（１３）上記無機反射層、金属配線層および発光素子を、上記蛍光体を含むガラス材料で封止して発光装置を製造した後、所望の単位の発光装置に切り離す（１２）に記載の発光装置の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明は、全体が無機材料で構成され、無機反射層と蛍光体を含むガラス材料層との密着性が高く、大電流で長期に発光させても経時の劣化が少ない発光装置である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の発光装置の好適な実施態様の一例を説明する断面模式図である。

[図2]本発明の発光装置の別の好適な実施態様の一例を説明する断面模式図である。

[図3]従来技術の発光装置を説明する断面模式図である。

[図4]本発明の発光装置の別の例を示す模式図であり、図４（Ａ）は断面図を示し、図４（Ｂ）は一部拡大図を示す。

発明を実施するための形態

[0011] [発光装置]

以下に、本発明の発光装置について詳細に説明する。

本発明の発光装置は、バルブ金属基材表面の少なくとも一部に陽極酸化皮膜層を有し、その表面に無機粒子と無機結着剤とを有する無機反射層を備え、

上記無機反射層上に金属配線層および発光素子を備え、

上記無機反射層、金属配線層および発光素子を封止する、蛍光体を含むガラス材料層を有する発光装置である。

次に、本発明の発光装置の構成について、図 1 を用いて説明する。

[0012] 図 1 は、本発明の発光装置の好適な実施形態の一例を示す断面模式図である。

図 1 に示すように、本発明の発光装置 30 は、バルブ金属基材 1 表面の少なくとも一部に陽極酸化皮膜層 2 を有し、その表面に無機粒子と無機結着剤とを有する無機反射層 3 を備え、

上記無機反射層 3 上に金属配線層 5 および発光素子 10 を備え、

上記無機反射層 3、金属配線層 5 および発光素子 10 を封止する、蛍光体 6 を含むガラス材料層 7 を有する発光装置である。金属配線層 5 にはパッド電極 18 が設けられ、発光素子 10 とワイヤボンディング 19 で電氣的に接続される。

上記バルブ金属基材 1 が少なくとも一部の表面に陽極酸化皮膜層 2 を有するので、基板の絶縁性が良好となり、無機反射層 5 とバルブ金属基材 1 との密着性も良好となる。

[0013] 図 2 は、本発明の発光装置の好適な実施形態の別の一例を示す断面模式図である。

図 2 に示す発光装置 32 の例では、バルブ金属基材 1 表面の少なくとも一部に無機粒子と無機結着剤とを有する無機反射層 3 を備える。さらに上記バルブ金属基材 1 および無機反射層 3 を貫通する貫通孔（以下スルーホールとすることがある）20、21 が設けられる。無機反射層 3 上には金属配線層 5 が設けられている。

陽極酸化皮膜層 2 が、バルブ金属基材 1 の表面と無機反射層との間に設けられ、貫通孔 20、21 の内表面にも陽極酸化皮膜層 2 が設けられると貫通孔を導電経路として使用する際に貫通孔の絶縁性が高いので好ましい。貫通孔 20、21 の絶縁性が充分である場合は、金属配線層 5 は、貫通孔 20、21 の少なくとも一部の上に設けられてもよい。金属配線層が貫通孔の上に設けられると、貫通孔が導電性金属で充填されて導電経路として用いられる場合に、金属配線層 5 と導電経路とを電氣的に接続する際に接続経路を短くできるので好ましい。

貫通孔を有する発光装置とすれば、発光素子 10 は、導電バンプ 17 を介して直接、金属配線層 5 にフリップチップ実装（表面実装）される。この構成を有する発光装置 32 は、ボンディングワイヤを用いないのでボンディングワイヤが剥がれたり断線したりする恐れがない。

上記無機反射層 3、金属配線層 5 および発光素子 10 は、蛍光体 6 を含むガラス材料層 7 で封止されている。

発光素子 10 が実装される側と反対側のバルブ金属基材 1 の表面は、上記貫通孔 20、21 により貫通されていて、陽極酸化皮膜層 2 等の絶縁層を介して電極板 15 が設けられる。図 2 に示す発光装置 32 の例では、電極板 15 と、貫通孔 21 を導電経路として金属配線層 5 を経由して発光素子 10 とが電氣的に接続できる。

[0014] [無機反射層]

本発明の無機反射層は、後述する無機粒子と無機結着剤とを含有し、無機結着剤によって互いの一部が結着した多数の無機粒子からなる集合体である。無機反射層は、構成材料が無機成分であれば、特に限定されない。有機成分を含まないことが好ましい。無機反射層を無機材料のみで構成すれば、耐熱性、耐光性が高く、経年変化にも強い。

[0015] 本発明においては、上記無機反射層の厚さは、10 μ m 以上であるのが好ましく、10～50 μ m であるのがより好ましく、20～40 μ m であるのがさらに好ましい。

上記無機反射層の厚さが $10\mu\text{m}$ 以上であると、絶縁性が良好となる。また、上記無機反射層の厚さが $50\mu\text{m}$ 以下であると、可撓性が保持され、加工性、取扱性等が良好になるので好ましい。

[0016] 無機反射層は、バルブ金属基材上の後述する陽極酸化皮膜上に設けられる。具体的には、バルブ金属基材1上の一部に陽極酸化皮膜層2と無機反射層3とを有していてもよく、陽極酸化皮膜層2だけの部分が存在してもよい。実装する素子の形や配線の位置によって陽極酸化皮膜層である絶縁層や、無機反射層が必要な位置が異なり、各種のデザインで配置される必要があるからである。

[0017] (無機結着剤)

本発明の無機反射層では無機粒子の結着剤であるバインダーとして、リン酸アルミニウム、塩化アルミニウム、またはケイ酸ナトリウムを用いるのが好ましい。これらの2種以上の混合物を用いてもよい。

無機結着剤は、後に説明する無機粒子同士を低温焼成によって結合し無機反射層を構成する物質である。詳細には以下が例示できる。

(リン酸アルミニウム)

上記リン酸アルミニウムは、メタリン酸アルミニウム、オルトリン酸アルミニウム、ポリリン酸アルミニウムが例示できる。

(塩化アルミニウム)

上記塩化アルミニウムは、塩化アルミニウム、無水塩化アルミニウム、塩化アルミニウム6水和物、ポリ塩化アルミニウム（水酸化アルミニウムを塩酸に溶解させて生成する塩基性塩化アルミニウムの重合体）が例示できる。

(ケイ酸ナトリウム)

上記ケイ酸ナトリウムは、ケイ酸ソーダまたは水ガラスとも呼ばれるものであり、メタケイ酸のナトリウム塩である Na_2SiO_3 が一般的だが、その他に、 Na_4SiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ なども用いることができる。メタケイ酸のナトリウム塩は、二酸化ケイ素を炭酸ナトリウムまたは水酸化ナトリウムと融解して得ることができる。

[0018] (無機結着剤前駆物質)

無機結着剤は無機結着剤前駆物質を水の存在下で反応させて得ることができる。

無機結着剤前駆物質には、リン酸、塩酸、硫酸等の無機酸、アルミニウム、および酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、リン酸アルミニウム等のアルミニウム化合物、およびこれらの混合物が挙げられる。反応物の中和が必要な場合は水酸化ナトリウム溶液を用いる。アルミニウム化合物はそれぞれの原料を無機結着剤前駆物質として反応させて製造してもよい。

無機結着剤前駆物質には、上記アルミニウム塩のうち、水酸化アルミニウムと塩化アルミニウムの両方を添加することが好ましく、塩化アルミニウムの量が水酸化アルミニウムの量に対して5質量%～10質量%であることが好ましい。塩化アルミニウムは水酸化アルミニウムとリン酸との反応を触媒的に進行させる役割を有すると考えられ、上記範囲の量であることが好ましい。また、塩化アルミニウムと塩酸とを用いて、リン酸アルミニウム前駆物質を用いない場合は、無機結着剤である塩化アルミニウムが着色しないので光反射率が高い。

リン酸アルミニウムに替えてまたはリン酸アルミニウムと共に、リン酸塩化合物を用いてもよく、リン酸塩化合物としては、水に不溶性であれば、特に限定する必要はない。具体例としてリン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸亜鉛、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム、リン酸ガリウム、リン酸ランタン、リン酸チタニウム、リン酸ジルコニウムを挙げることが出来る。リン酸アルミニウムが好ましく、他のリン酸塩と混合する場合は50質量%以上がリン酸アルミニウムであるのが好ましい。

ケイ酸ナトリウムを用いる場合は、水に溶かし加熱して水ガラスとして適切な粘度に調整して無機結着剤前駆物質として用いる。

これらの無機結着剤前駆物質は目的とする無機結着剤を生成するように任意の組合せで混合して用いることができる。

[0019] (無機粒子)

本発明においては、上記無機粒子は特に限定されず、例えば、従来公知の金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸化物などの無機塩を用いることができ、中でも、金属酸化物を用いるのが好ましい。

上記無機粒子としては、具体的には、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物；炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、極微細炭酸カルシウムなど）、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウムなどの炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸化物；また、その他に、カルシウムカーボネート、方解石、大理石、石膏、カオリンクレイ、焼成クレイ、タルク、セリサイト、光学ガラス、ガラスビーズなどが挙げられる。

この中でも、後述する無機結着剤との親和性が良好となる理由から、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムが好ましい。

[0020] 好適な無機反射層に用いる無機粒子は、屈折率が、1.5以上1.8以下であり、好ましくは1.55以上1.75以下である。屈折率がこの範囲であると得られる無機反射層の反射率が高い。この理由は、空気との反射率の差異によるものであると考えられる。

無機粒子の平均粒子径は、好ましくは0.1 μm 以上5 μm 以下である。より好ましくは0.5～2 μm であり、さらに好ましくは0.5～1.5 μm である。平均粒子径がこの範囲の無機粒子を用いると、粒子間に適切な空隙を確保することができ、陽極酸化皮膜層との密着性も得ることができると考えられる。平均粒径が0.1 μm 以上5 μm 以下であると反射率に優れ、陽極酸化皮膜層との密着性に優れる。

[0021] ここで、平均粒子径とは、上記無機粒子の粒子径の平均値をいい、本発明においては、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置（レーザー回折／散乱

式粒子径分布測定装置、Partica LA-910、堀場製作所社製など）を用いて測定された50%体積累積径（D50）をいう。

従来技術における1000℃以上などの高温焼結で無機粒子を結着させ、いわゆるセラミック層を製造する工程では、層中に特定の空隙を確保するためには高温焼結の進行の制御が必要であるが、本発明の好ましい無機反射層は上記の無機結着剤を用いて製造する無機反射層が低温で加熱乾燥でき、高温焼結を行なわないので原料としての無機粒子の平均粒子径が重要なファクターである。

[0022] 上記無機粒子としては限定されないが例えば以下の無機粒子が例示できる。

酸化アルミニウム（アルミナ）（屈折率 $n=1.65\sim1.76$ 、以下、括弧内の数字は屈折率である）、水酸化アルミニウム（ $1.58\sim1.65\sim1.76$ ）、水酸化カルシウム（ $1.57\sim1.6$ ）、炭酸カルシウム（ 1.58 ）、方解石（ 1.61 ）、カルシウムカーボネート（ 1.61 ）、軽質炭酸カルシウム（ 1.59 ）、重質炭酸カルシウム（ 1.56 ）、極微細炭酸カルシウム（ 1.57 ）、石膏（ 1.55 ）、硫酸カルシウム（ 1.59 ）、大理石（ 1.57 ）、硫酸バリウム（ 1.64 ）、炭酸バリウム（ 1.6 ）、酸化マグネシウム（ 1.72 ）、炭酸マグネシウム（ 1.52 ）、水酸化マグネシウム（ 1.58 ）、炭酸ストロンチウム（ 1.52 ）、カオリンクレー（ 1.56 ）、焼成クレー（ 1.62 ）、タルク（ 1.57 ）、セリサイト（ 1.57 ）、光学ガラス（ $1.51\sim1.64$ ）、ガラスビーズ（ 1.51 ）。用いる粒子の素材は上記の範囲の屈折率を満たせば良く、焼結という工程が無い場合、酸化物に限らず各種の無機塩を用いる事が出来る。

[0023] また、上記特性を満たすものであれば2種類以上の粒子または2種類以上の平均粒子径を有する粒子を混合して使用してもよい。異なる粒径の粒子や異なる素材のものを組み合わせることにより、膜強度の向上や、基板との密着強度の向上を図ることが出来る。

さらには塗布面の性状の改良で表面が滑らかになる効果も期待できる。

[0024] 更に、上記無機粒子の形状は特に限定はされず、例えば、球状、多面体状（例えば、20面体状、12面体状等）、立方体状、4面体状、表面に凹凸状ないし凸状の突起を複数有する形状（以下、「コンペイトウ形状」ともいう。）、板状、針状等いずれであってもよい。

これらのうち、断熱性に優れる理由から、球状、多面体状、立方体状、4面体状、コンペイトウ形状が好ましく、入手が容易で断熱性により優れる理由から、球状であるのがより好ましい。

[0025] （無機反射層）

上記で例示する好適な無機反射層は、加熱乾燥後の単位面積当たりの質量で、 $20\text{ g/m}^2 \sim 500\text{ g/m}^2$ とするのが好ましい。この範囲であると、空隙をその内部に残しているために光の透過が抑制され、反射率が高い。上記の特定の無機結着剤を用いる事で高温焼結を不要とし、より低コストで無機反射層を製造することが可能である。無機反射層は無機材料であり、経年変化にも強い。更に、反射層形成時に基板の陽極酸化皮膜と反応して、基板との密着性も担保する事が可能となる。

好適な無機反射層中の無機粒子の量と、リン酸アルミニウム、塩化アルミニウム、およびケイ酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも一つの無機結着剤の量とは、無機粒子100質量部に対して無機結着剤5～100質量部が好ましく、10～50質量部がより好ましい。

好適な無機反射層には、上記無機粒子と無機結着剤以外に、他の化合物を含有してもよい。他の化合物としては、例えば、分散剤、反応促進剤等が挙げられ、また、これらと、上記無機粒子、無機結着剤前駆物質、無機粒子と無機結着剤との反応生成物等が挙げられる。

[0026] <好適な無機反射層の製造方法>

以上で説明した好適な無機反射層の製造方法は、特に限定されないが、以下で説明するバインダー液として無機結着剤および／または無機結着剤前駆物質と無機粒子を混合して、この混合液を塗布膜厚が調整可能なコーターを

用いて陽極酸化皮膜層上に所定量塗布し、その後100℃～300℃で、10～60分間、加熱処理（低温焼成）するのが好ましい。

塗布方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

反応式に従う化学量論組成比で無機結着剤前駆物質と無機粒子との水分散体を調整すると、反応が進むとともに液の粘度が急激に上昇する。このような現象を回避し安定的に無機反射層を形成させる目的で予め若干の水を添加しておくことが望ましい。また、陽極酸化皮膜層中にリン酸根や塩酸根が残存する事は基板の腐食や、LEDの封止材の劣化などをもたらす事があり望ましくない。よって化学量論比に対しリン酸または塩酸以外の成分の量を若干過剰に処方しておくことが望ましい。

加熱乾燥後の皮膜中にリン酸アルミニウム、塩化アルミニウム、またはケイ酸ナトリウムが生成していることは赤外分光光度計で皮膜表面を分析すれば容易に確認する事が出来る。

[0027] また、無機反射層を異なる組成のバインダー液を2種類以上調整して陽極酸化皮膜上に順次塗布することにより2層以上とすることもできる。2層以上の無機反射層を組み合わせることにより、無機反射層強度の向上や、基板との密着強度の向上を図ることが出来る。さらには塗布面の性状の改良で表面が滑らかになる効果も期待できる。

[0028] （低温焼成）

上記の低温焼成により、反応を進め無機粒子同士を反応により生成する無機結着剤により結着する。

低温焼成温度は100℃～300℃であり、150℃～300℃であるのが好ましく、180℃～250℃である事がより好ましい。

100℃未満では水分の除去が適わず、300℃超ではアルミニウム基材の強度変化が起こるので望ましくない。また、無機結着剤前駆物質間の反応

を進め、結着させるには150℃以上の温度が望ましく、さらに得られる無機結着剤に残存する吸着水を完全に除去するためには180℃以上であることが望ましい。250℃を超えた温度で長時間処理を行なうとバルブ金属基材の強度が変化するため、250℃以下で処理する事が望ましい。

焼成時間は10分～60分であり、20分～40分が更に好ましい。短時間では反応の進捗が不十分であり、長時間になると焼成温度との関係でバルブ金属基材、特にアルミニウム金属基材の強度変化をきたす。60分以上では製造コスト的にも望ましくない。この理由から、焼成時間は20分～40分がもっとも好ましい。

バインダー液は水分を含む液であるため、塗布後上記低温焼成処理の前に乾燥工程を入れてもよい。リン酸アルミニウム等の無機結着剤の生成反応や無機粒子の結着反応を起こさない100℃以下の温度で乾燥させる。

[0029] 得られた無機反射層は、親水化処理、加熱水蒸気処理、ポリジメチルシロキサン等の修飾処理等の表面処理を行ってもよい。これらの処理のいずれかの処理を行うと後に説明する金属配線層、ガラス材料層との密着性が高くなるので好ましい。

[0030] (親水化処理)

本発明においては、好適な無機反射層は、上記低温焼成処理を施した後に、親水化処理をしてもよい。

上記親水化処理の方法としては、具体的には、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬させる方法等が挙げられる。

[0031] ここで、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を用いた親水化処理は、米国特許第2,714,066号明細書および米国特許第3,181,461号明細書に記載されている方法および手順に従って行うことができる。

[0032] 上記アルカリ金属ケイ酸塩としては、具体的には、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等が挙げられる。

また、上記アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、更に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を含有してもよい。

[0033] 更に、上記アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、更に、アルカリ土類金属塩または4族（第ⅣA族）金属塩を含有してもよい。

ここで、上記アルカリ土類金属塩としては、具体的には、例えば、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム等の硝酸塩；硫酸塩；塩酸塩；リン酸塩；酢酸塩；シュウ酸塩；ホウ酸塩；等が挙げられる。

また、上記4族（第ⅣA族）金属塩としては、具体的には、例えば、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム等が挙げられる。

これらのアルカリ土類金属塩および4族（第ⅣA族）金属塩は、一種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記親水化処理は、上記アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を用いた場合、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液は、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率（一般に $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ のモル比で表す。）と濃度によって保護膜厚の調節が可能である。

ここで、Mとしては、特にナトリウム、カリウムが好適に用いられる。

また、モル比は、 $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$ が0.1～5.0が好ましく、0.5～3.0がより好ましい。更に、 SiO_2 の含有量は、0.1～20質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましい。

[0034] また、上記アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液の温度は、1～70℃であるのが好ましく、2～50℃であるのがより好ましく、3～35℃であるのが更に好ましい。

また、上記アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を用いた場合の処理時間は、5秒～90分であるのが好ましく、8秒～60分であるのが好ましく、12秒～30分であるのが更に好ましい。

[0035] （加熱水蒸気処理）

本発明においては、上記低温焼成処理を施した後に、加熱水蒸気処理をし

てもよい。加熱水蒸気処理は、温度と圧力の条件から、沸騰水処理、熱水処理、蒸気処理、等を含む処理である。

使用される水は、イオン交換水、蒸留水、天然水、水道水等のいずれでも使用できるがイオン交換水、蒸留水が好ましい。またこれらの水に対し処理の促進、水中の金属イオンの封鎖剤として、有機溶媒、アミン化合物、有機酸、リンまたは硼素の酸素酸塩等を単独または二種類以上混合してもよい。また、使用される水は、リチウム、ナトリウムあるいはマグネシウムなどのアルカリ金属アルカリ土類金属などのイオンを含んでも良い。

水蒸気を使用して連続的に表面処理することが好ましく、水蒸気処理する場合の温度は約80℃～200℃で、好ましくは約90℃～120℃である。処理時間は3秒～30分で、好ましくは5秒～10分である。水素イオン濃度は約2～11が適切で、好ましくは約3～10である。加圧水蒸気で処理する時の圧力は約1～15 kg/cm²（絶対圧）が適切であり、好ましくは約1～5 kg/cm²が好ましい。

工業的には、処理室内に設けられた水槽内の水の温度を加熱し、それによって処理室内の温度を80℃以上105℃以下にし、処理室内圧として常圧に対し－50～300 mmAqに保った状態の中を、加熱水蒸気処理が必要な無機反射層を通過させる方法を行ってもよい。

[0036] (ポリジメチルシロキサン修飾処理)

ポリジメチルシロキサンなどのポリオルガノシロキサン類を1種または混合して用いて光透過性柔軟膜を無機反射層表面に形成してもよい。ポリオルガノシロキサン類を水溶液または有機溶媒で希釈して、無機反射層上に塗布したり、スプレーしたり、液中に浸漬する。無機反射層がポリジメチルシロキサンで修飾されているとその上層に設けられるガラス材料層との密着性が高くなる。

[0037] [金属配線層]

金属配線層は、本発明の発光装置の無機反射層の少なくとも一部の表面に形成される。

ここで、「無機反射層の少なくとも一部の表面に形成される」とは、金属配線層を無機反射層上、または、無機反射層上および無機反射層中に形成させることであり、金属配線層を形成する材料の一部が無機反射層中に入り込み、残部が無機反射層上に形成される場合を含む。

本発明においては、上記無機反射層が多孔質であるため、その表面に形成される金属配線層は、アンカー効果により無機反射層との密着性が良好となる。

[0038] 上記金属配線層の材料は、電気を通す素材（以下、「金属素材」ともいう。）であれば特に限定されず、その具体例としては、金（A u）、銀（A g）、銅（C u）、アルミニウム（A l）、マグネシウム（M g）、ニッケル（N i）等が挙げられ、これらを１種単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。これらのうち、電気抵抗が低い理由からC uを用いるのが好ましい。

また、上記金属配線層は、これらの材料を用いた多層構造であってもよく、例えば、最下層からA g層、N i層およびA u層をこの順で設ける態様が好適に挙げられる。

[0039] 上記金属配線層の厚さは、目的や用途に応じて所望の厚さとすればよいが、導通信頼性およびパッケージのコンパクト性の観点から、0.5～1000 μm が好ましく、1～500 μm がより好ましく、5～250 μm が特に好ましい。

また、上記金属配線層が多層構造である場合、最下層（例えば、A g層）の厚みは、上記受容層中の微小空隙の存在を考慮して、金属配線層全体の厚みの50%以上であるのが好ましく、70～80%であるのがより好ましい。具体的には、10～50 μm であるのが好ましく、15～40 μm であるのがより好ましい。

同様に、上記金属配線層が多層構造である場合、最上層（例えば、A u層）の厚みは、ワイヤボンディング性を考慮して、0.05～0.5 μm であるのが好ましく、0.1～0.4 μm であるのがより好ましい。

[0040] <金属配線層の形成>

上記金属配線層の形成方法としては、例えば、上記金属素材および液体成分（例えば、溶媒、樹脂成分など）を含有する金属インクをインクジェット印刷法、スクリーン印刷法等により上記受容層上にパターン印刷する方法等が挙げられる。

このような形成方法により、凹凸のある受容層の表面に多くの工程を必要とせずに簡易にパターンを有する配線層を形成することができる。

[0041] また、その他の上記金属配線層の形成方法としては、例えば、電解めっき処理、無電解めっき処理、置換めっき処理などの種々のめっき処理の他、スパッタリング処理、蒸着処理、金属箔の真空貼付処理、接着層を設けての接着処理等が挙げられる。

金属配線層が多層構造である場合は、2層以上の層は電解めっき処理で製造されるのが好ましい。

[0042] [ガラス材料層]

ガラス材料層は、ガラス材料と、その中に混入された蛍光体とを含む。蛍光体は、発光素子から照射される光に対して光透過性を有し且つ発光素子から照射される光を吸収して他の発光波長に変換する蛍光体材料より成る。

本発明の好ましい態様では、上記ガラス材料層は、 PbO 、 Ga_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CdO 、 ZnO 、 BaO および Al_2O_3 から選択されるグループの少なくともいずれか1つを含む SiO_2 またはこれらを実質的に含まない SiO_2 からなる。

[0043] このようにガラス材料層の構成を工夫して、 PbO 、 Ga_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CdO 、 ZnO 、 BaO および Al_2O_3 からから選択される化合物を含有させる理由は以下の通りである。発光素子とその周りのガラス材料層等のパッケージング材料の界面で反射を起こす。全反射が生じる割合は、屈折率の差が多いほど多くなる。全反射が起こると、内部に光が跳ねかえされてしまうので、光の外部取り出し効率が下がる。したがって、発光体からの光を効率よく空気に伝達するためには、発光体からの光が通過する界面における反

射を極力少なくすることが望ましい。このためには、それぞれの界面における屈折率の差を小さくすることが必要である。発光装置が発光素子、ガラス材料層の2層からなる場合には、界面は、発光素子とガラス材料層、ガラス材料層と空気層との2つが存在することとなるから、発光素子からの光の反射量を少なくするためには、2つの界面においてそれぞれ、屈折率の差を小さくすることが望ましい。

[0044] ガラス材料層を形成する方法は、金属アルコキシド（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等）を出発原料とする塗布型ガラス材料又はセラミック前駆体ポリマー（ペルヒドロポリシラザン等）等から成る塗布型ガラス材料を用いることが好ましい。金属アルコキシド（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等）を出発原料とする塗布型ガラス材料がより好ましい。これらの塗布型ガラス材料は、150℃前後で焼成可能であり、低温領域でのガラス材料層の形成が可能である。これらの塗布型ガラス材料は通常は液状であるが、空气中又は酸素雰囲気中で加熱すると、成分の分解・飛散又は酸素や水分の吸収により SiO_2 （酸化珪素）のシロキサン（siloxane）結合を主体とした透明な固形ガラス材料層を生成する。

また、ケイ酸ナトリウムなどを主成分とする水ガラスを用いても構わない。粘性液体状の水ガラスを塗布型ガラス材料として焼成する事でガラス材料層を容易に形成することが出来る。

塗布型ガラス材料又はセラミック前駆体ポリマー等から成る塗布型ガラス材料に、蛍光体と共に、散乱剤、結合材、沈降防止剤としてシリカ、酸化チタン、アルミナ、超微粒子状無水シリカ等のセラミック粉末を目的に応じて適量混合してもよい。

これらのガラス材料に蛍光体材料より成る蛍光体を混合して金属配線層を有する無機反射層の周囲に塗布すれば、光変換作用に加えて、以下の特性を有するガラス材料層を形成することができる。

[0045] [1] 耐湿性に優れ、内部への水分の浸透がなく、発光素子及び蛍光体の劣化を抑制する。

〔２〕有害イオンの浸透を防ぐイオンバリア効果が高いため、発光装置の外部や蛍光体材料からの有害イオンによる発光素子の劣化を抑制する。

〔３〕耐熱性及び紫外線耐性に優れ、高温環境下又は紫外線発光下でも黄変・着色を起こさず、発光素子の発光を減衰させない。

〔４〕ガラス中の珪素原子が金属又はセラミックの表面酸化物層の酸素原子と強固に結合するので、発光素子、金属配線層または無機反射層との密着性がよい。

[0046] このように、ガラス材料層を使用することにより従来の発光ダイオード装置の種々の弱点を克服でき、安価で信頼性の高い、蛍光体による波長変換機能を有する発光装置を得ることができる。

[0047] （蛍光体）

例えば、白色光の発光装置を製造するためには、発光素子には発光波長のピークが約440nmから約470nmのGaN系の青色の発光ダイオードチップを用い、蛍光体を構成する材料には付活剤としてCe（セリウム）を約6mol%添加したYAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット、化学式 $Y_3Al_5O_{12}$ 、励起波長のピーク約450nm、発光波長のピーク約540nmの黄緑色光）を用いる。

YAG蛍光物質より成る蛍光体の製造時に適当な添加物を適量添加して結晶構造を一部変更して発光波長分布をシフトすると、発光ダイオード装置（20）の発光色を更に異なる色調に調整することができる。例えばGa（ガリウム）又はLu（ルテチウム）を添加して短波長側にシフトし、Gd（ガドリニウム）を添加して長波長側にシフトすることができる。

また、ガラス材料層に染料又は顔料等の光吸収物質を配合して発光ダイオードチップ又は蛍光体の発光波長の一部を吸収させ、発光ダイオード装置の発光色を調整することも可能である。

[0048] 例えば、約360nm～380nmの発光ピーク波長を有する紫外線を発生するGaN系発光ダイオードチップと、励起ピーク波長約360nm、発光ピーク波長約543nmのCe及びTb（テルビウム）付活の Y_2SiO_5

の蛍光物質より成る蛍光体を使用すると、半値幅約12nmの非常にシャープな発光分布を持つ緑色発光ダイオード装置が得られる。

用いられる蛍光体はいかなる蛍光体を用いてもよく、例えばハロゲン酸カルシウム系、酸カルシウム系、珪酸塩系、アルミン酸塩系、タングステン酸塩系等の蛍光物質から所望の特性を持つ蛍光体を選択できる。

[0049] 上記蛍光体としては、例えば以下の組成のものを用いることができる。

紫外光等の短波長光を赤色可視光に変換する赤色発光用の蛍光体として、 $M_2O_2S : Eu$ (Mは、La、Gd、Yの何れか1種)、 $0.5MgF_2 \cdot 3.5MgO \cdot GeO_2 : Mn$ 、 $2MgO \cdot 2LiO_2 \cdot Sb_2O_3 : Mn$ 、 $Y(P, V)O_4 : Eu$ 、 $YVO_4 : Eu$ 、 $(SrMg)_3(PO_4) : Sn$ 、 $Y_2O_3 : Eu$ 、 $CaSiO_3 : Pb, Mn$ 等がある。

また、紫外光等の短波長光を緑色可視光に変換する緑色発光用の蛍光体として、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu, Mn$ 、 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 、 $(Ce, Tb, Mn)MgAl_{11}O_{19}$ 、 $LaPO_4 : Ce, Tb$ 、 $(Ce, Tb)MgAl_{11}O_{19}$ 、 $Y_2SiO_5 : Ce, Tb$ 、 $ZnS : Cu, Al$ 、 $ZnS : Cu, Au, Al$ 、 $(Zn, Cd)S : Cu, Al$ 、 $SrAl_2O_4 : Eu$ 、 $SrAl_2O_4 : Eu, Dy$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu, Dy$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Tb$ 、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12} : Tb$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 等がある。

更に、紫外光等の短波長光を青色可視光に変換する青色発光用の蛍光体として、 $(SrCaBa)_5(PO_4)_3Cl : Eu$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu$ 、 $(SrMg)_2P_2O_7 : Eu$ 、 $Sr_2P_2O_7 : Eu$ 、 $Sr_2P_2O_7 : Sn$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu$ 、 $CaWO_4$ 、 $CaWO_4 : Pb$ 、 $ZnS : Ag, Cl$ 、 $ZnS : Ag, Al$ 、 $(Sr, Ca, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu$ 等がある。

上記赤色発光用の蛍光体、緑色発光用の蛍光体、青色発光用の蛍光体を適宜選択・混合して用いることで、種々の色の発色が可能である。

また、青色の可視光を放射するLEDチップを用いて白色光を得る場合に

は、LEDチップから放射される光を補色としての黄色可視光に変換する黄色発光用の蛍光体として、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $YBO_3:Ce$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$ 、 $(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4:Eu$ 、 $Ba_2SiO_4:Eu$ 、 $(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu$ 、 $SiAlON:Eu$ 等がある。

[0050] 〔バルブ金属基材〕

バルブ金属としては、具体的には、例えば、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモン等が挙げられる。

バルブ金属の陽極酸化皮膜層は、電気抵抗率（ $10^{14}\Omega \cdot cm$ 程度）を有する耐熱性の高い絶縁被膜である。

これらのうち、寸法安定性がよく、比較的安価であることからアルミニウムの陽極酸化皮膜層であるのが好ましい。

バルブ金属基材は、単独の板で本発明の反射基板に用いてもよい。

バルブ金属基材は、必要な場合は鋼板等の他の金属板、ガラス板、セラミック板、樹脂製板等に積層して本発明の反射基板に用いられる。陽極酸化皮膜を形成し絶縁性を担保するためにはバルブ金属基材は、厚さ $10\mu m$ 以上の板状の部分があればよい。他の板材とバルブ金属基材とを積層して用いる場合には、可撓性があり、耐熱性の高い鋼板や金属板との積層板が好ましい。

[0051] （アルミニウム板）

本発明の反射基板の製造には、公知のアルミニウム板を用いることができる。本発明に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板を用いることもできる。

[0052] 本明細書においては、上述したアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。上記アルミニウム合金

に含まれてもよい異元素には、ケイ素、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下が好ましい。

[0053] このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、アルミニウムの純度は特に問わないが、通常板材として用いられる1000系、3000系、5000系の合金を用いることができる。しかし発光素子用反射基板として用いる場合に耐電圧に優れる事が求められ、素材中の金属間化合物などの粒子を出来るだけ少なくする事が望ましい。熱処理条件で回避できない場合には、99.9%以上の高純度のアルミニウムを用いる事も有用である。

具体的には、アルミニウムハンドブック第4版（1990年、軽金属協会発行）に記載されている従来公知の素材、例えば、JIS A1050、JIS A1100、JIS A1070、Mnを含むJIS A3004、国際登録合金 3103A等のAl-Mn系アルミニウム板を適宜利用することができる。また、引張強度を増す目的で、これらのアルミニウム合金に0.1質量%以上のマグネシウムを添加したAl-Mg系合金、Al-Mn-Mg系合金（JIS A3005）を用いることもできる。更に、ZrやSiを含むAl-Zr系合金やAl-Si系合金を用いることもできる。更に、Al-Mg-Si系合金を用いることもできる。

[0054] Al-Mg系合金、Al-Mn系合金、Al-Mn-Mg系合金、Al-Zr系合金、Al-Mg-Si系合金に関しては、国際公開WO2010/150810号の段落[0034]～[0038]に記載の公報に記載されている。

[0055] アルミニウム合金を板材に製造する方法、DC鋳造法、連続鋳造法、アルミニウム板の表面の結晶組織、アルミニウム板の金属間化合物については、国際公開WO2010/150810号の段落[0039]～[0050]に記載されている。

[0056] 本発明においては、上記に示されるようなアルミニウム板をその最終圧延

工程等において、積層圧延、転写等により凹凸を形成させて粗面化処理して用いることもできる。基材表面を予め粗面化処理しておけば、陽極酸化皮膜層を形成した後に、その上に形成される無機反射層と基材との密着性を向上させることができる。その他の粗面化処理方法は後に説明する。

[0057] 本発明に用いられるアルミニウム板は、アルミニウムウェブであってもよく、枚葉状シートであってもよい。

[0058] [A] 板を用いた本発明の発光装置に用いる発光装置用基板の製造方法]

以下に、アルミニウム板表面に陽極酸化皮膜と無機反射層とを有する本発明の発光装置に好適に用いられる発光装置用基板の製造方法の好適な一例を説明する。以下で製造する基板上に金属配線層が設けられ、発光素子が実装され、上述のように蛍光体を含むガラス材料層で封止される。

<1. 粗面化処理>

上記基板を製造する際にアルカリ脱脂したアルミニウム板を直接陽極酸化処理して陽極酸化皮膜層を形成してもよい。また、アルミニウム表面を予め粗面化処理して、陽極酸化処理すれば、陽極酸化皮膜層とアルミニウム板との密着性を向上させ、その上層に設けられる無機反射層の密着性も向上させることができる。粗面化処理は、アルミニウム板に機械的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法、アルミニウム板に機械的粗面化処理、アルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を複数回施す方法、アルミニウム板にアルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法、アルミニウム板にアルカリエッチング処理、酸によるデスマット処理および異なる電解液を用いた電気化学的粗面化処理を複数回施す方法が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。これらの方法において、上記電気化学的粗面化処理の後、更に、アルカリエッチング処理および酸によるデスマット処理を施してもよい。

[0059] 中でも、他の処理（アルカリエッチング処理等）の条件にもよるが、大波

構造、中波構造および小波構造が重畳した表面形状を形成させるには、機械的粗面化処理、硝酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理および塩酸を主体とする電解液を用いた電気化学的粗面化処理を順次施す方法が好適に挙げられる。また、大波構造および小波構造が重畳した表面形状を形成させるには、塩酸を主体とする電解液を用い、アノード反応にあずかる電気量の総和を大きくした電気化学的粗面化処理のみを施す方法が好適に挙げられる。

各粗面化処理の詳細については、国際公開WO 2010/150810号の段落[0055]～[0083]に記載されている。

[0060] <貫通孔を形成する加工>

本発明の発光装置では、発光素子を実装するにあたり、適宜導電経路を設けるための貫通孔（スルーホール）加工、並びに、最終製品を想定してのチップ化を行うためのルーティング加工（最終製品に個別化するための加工）を行うこともできる。スルーホール加工は、必要な個所への穴あけ加工である。スルーホールの加工は、従来公知の方法を採用することができ、例えば、ドリル加工、レーザー加工、金型による打ち抜き加工等を用いることができる。加工されるスルーホールの形状については、配線が必要な複数の層の間の長さで、その断面は必要な配線をその中に入れて確保できる大きさ／形状であれば特に制限されないが、最終的なチップの大きさ、及び、確実な配線の形成を考えると、円形であることが好ましく、大きさは、0.01mmφ～2mmφが好ましく、0.05mmφ～1mmφがより好ましく、0.1mmφ～0.8mmφが特に好ましい。

[0061] （ルーティング加工）

ルーティング加工は、最終製品に個別化された発光素子用反射基板（以下チップという）の大きさに切り離す個別切り離し加工または、予めチップに切り離しやすい形状にする加工であり、パターン加工、チップ化、個片加工ともいう。インナーソー、スライサー、ダイサー等の切断装置を用いることができる。ルーティング加工には、ルーターと呼ばれる装置で基板の厚み方

向に貫通した切込みを入れたり、ダイサーを用いて厚み方向に切断しない程度に切り込み（切り欠き）を入れるような加工を含む。

本発明の発光装置は、樹脂層が含まれないので最終段階でダイシング装置で個片化処理できる。樹脂層が含まれていると最終段階で個片化処理すると樹脂層が加工歪で剥がれ落ちる場合がある。本発明の発光装置は、予めルーティング加工などを施す必要がない。

[0062] <焼成処理>

前述のルーティング加工、スルーホール加工におけるアルミニウム板の J I S Z 2 2 4 1 による引張試験（引張速度：2 mm／分）における引っ張り強度（以下引張強度という。）は、1 0 0 M P a 以下のように軟質な基板であることは加工性が低下するため好ましくなく、本発明の発光素子用反射基板を製造するに当たってはルーティング加工、スルーホール加工等の機械加工後、アルミニウム板を軟質化するため焼成する事が望ましい。また、陽極酸化処理を施した後に焼成を施すとアルミと皮膜の間の熱膨張率差に起因するクラックなどが入る恐れがあり、望ましくない。よって機械加工後、陽極酸化処理前にアルミニウム板の強度を調整する焼成処理を行うことが望ましい。機械加工後、陽極酸化処理前の焼成処理は 2 5 0 ° C ~ 4 0 0 ° C で、1 分 ~ 1 2 0 分加熱処理するのが好ましい。陽極酸化処理後の焼成処理を行う場合は、焼成温度は 2 0 0 ° C ~ 2 5 0 ° C で、6 0 分 ~ 3 0 0 分加熱処理するのが好ましい。

[0063] <陽極酸化処理>

以上のように表面処理され、加工されたアルミニウム板に、更に、陽極酸化処理を施すのが好ましい。陽極酸化処理により、アルミナからなる陽極酸化皮膜層がアルミニウム板の表面に形成され、多孔質、あるいは、非孔質の表面絶縁層が得られる。

[0064] 陽極酸化処理は、従行われている方法で行うことができる。この場合、例えば、硫酸濃度 5 0 ~ 3 0 0 g / L で、アルミニウム濃度 5 質量%以下の水溶液中で、アルミニウム板を陽極として通電して陽極酸化皮膜層を形成さ

せることができる。陽極酸化処理に用いられる溶液としては、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、アミドスルホン酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、ホウ酸、等を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0065] 陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1～80質量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間15秒～50分であるのが適当であり、所望の陽極酸化皮膜層量となるように調整される。

[0066] 硫酸を含有する電解液中で陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板と対極との間に直流を印加してもよく、交流を印加してもよい。アルミニウム板に直流を印加する場合においては、電流密度は、1～60 A/dm²であるのが好ましく、5～40 A/dm²であるのがより好ましい。連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板の一部に電流が集中していわゆる「焼け」が生じないように、陽極酸化処理の開始当初は、5～10 A/dm²の低電流密度で電流を流し、陽極酸化処理が進行するにつれ、30～50 A/dm²またはそれ以上に電流密度を増加させるのが好ましい。連続的に陽極酸化処理を行う場合には、アルミニウム板への給電方式は液給電方式により行うのが好ましい。液給電方式は、コンダクタロールを用いない間接給電方式であり、電解液を介して給電する。

[0067] 陽極酸化皮膜層は、多孔質であっても無孔質であってもよい。多孔質である場合、その平均ポア径が5～1000 nm程度であり、平均マイクロポア密度が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ /mm²程度である。上記マイクロポアの深さに対する上記マイクロポアの中心線の長さ（長さ／深さ）が、1.0～1.2であると、マイクロポアの形状がほぼ直管状であるので好ましい。

[0068] 陽極酸化処理のその他の詳細については、国際公開WO2010/150810号の段落[0091]～[0094]に記載されている。

[0069] アルミニウムは熱伝導率が非常に高いので放熱性に優れる点で、他の金属

に勝るだけでなく、表層に陽極酸化皮膜層を形成させることで絶縁性を付与する事も可能である。

予めLEDを実装する基板形状に加工したもの、例えば六角形、八角形状のものの少なくとも一つの表面を陽極酸化処理してもよい。アルミニウム板の表面、裏面を陽極酸化処理してもよいし、形成されたスルーホールの内壁面を陽極酸化処理してもよい。陽極酸化処理し、上記無機反射層を形成した後にスルーホール等の加工をしてもよい。

陽極酸化皮膜層の厚さは1～200 μ mであるのが好ましい。1 μ m未満であると絶縁性に乏しく耐電圧が低下し、一方、200 μ mを超えると製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利となる。陽極酸化皮膜層の厚さは、20 μ m以上が好ましく、40 μ m以上がさらに好ましい。

[0070] <5. 無機反射層の形成>

さらに、予めチップまたは複数のチップを含むパーツに分解できるような加工を施した基板に、各種の印刷手法例えばスクリーン印刷等によって光反射が必要な部分にのみ、前述の無機反射層を形成してもよい。この方法で無機反射層を形成すれば、無機反射層に用いる原料を節約できる。

[0071] (発光装置用基板)

以上で説明した無機反射層を有する発光装置用基板は、バルブ金属基材としてバルブ金属板を単独で用い、他の金属板を芯材等の補強用に用いない場合は、強度はJIS Z 2241による引張試験（引張速度：2mm/分）における引っ張り強度（以下引張強度という。）が、100MPa以下であるのが好ましく、30～80MPaであるのがより好ましい。この範囲未満では基板としての強度が十分ではなく、この範囲超では、基板を加工して発光装置とする場合の取扱性が悪い。

[0072] [発光装置]

本発明の図2に一例を示す貫通孔を有し、フリップチップ実装される発光装置32においては、好ましくは、以下の陽極酸化皮膜層を有する。

厚さ方向に貫通形成されたスルーホールを有する、表面、裏面および上記

スルーホールの内壁面が陽極酸化皮膜で被覆された陽極酸化皮膜付きアルミニウム基板と、

上記アルミニウム基板の表面に無機粒子と無機結着剤とを有する無機反射層を備え、

上記無機反射層上に金属配線層および発光素子を備え、

上記無機反射層、金属配線層および発光素子を封止する、蛍光体を含むガラス材料層を有し、

上記アルミニウム基板の裏面上に設けられる、上記スルーホールを通じて上記発光素子と電氣的に接続し、陽極酸化皮膜を介して設けられる金属配線層とを具備し、

上記陽極酸化皮膜が、上記陽極酸化皮膜の表面から厚さ方向にマイクロポアを有する。

[0073] 図4は、本発明の発光装置の一例を示す模式図であり、(A)は断面図を示し、(B)は拡大図を示す。

図4(A)に示すように、本発明の発光装置32は、陽極酸化皮膜2を有するアルミニウム板1、発光素子10、無機反射層3および金属配線層5を備える。

この陽極酸化皮膜2を有するアルミニウム板1は、厚さ方向に貫通形成されたスルーホールである貫通孔20、21を有する。

また、この陽極酸化皮膜2を有するアルミニウム板1は、その表面、裏面および上記貫通孔の内壁面が陽極酸化皮膜2によって被覆されている。

なお、図4(A)においては、貫通孔20、21の内部の全てが金属配線層5を形成する材料により充填されているが、アルミニウム板の裏面に設けられた電極板15と発光素子10とが、貫通孔20、21を通じて電氣的に接続していれば、貫通孔は一部金属材料で接続されていてもよい。

[0074] 図4(A)のL部の拡大図である図4(B)に示すように、陽極酸化皮膜2は、陽極酸化皮膜2の表面から厚さ方向(アルミニウム板1の方向)にマイクロポア25を有する。

このマイクロポア 25 は、厚さ方向に直管状、具体的には、マイクロポア 25 の深さに対するマイクロポア 25 の中心線の長さ（長さ／深さ）が、1.0～1.2 となるように形成されており、1.0～1.05 となるように形成されているのが好ましい。

[0075] 図 4（A）に示す陽極酸化皮膜 2 を有するアルミニウム板 1 は、その表面、裏面および上記貫通孔の内壁面が陽極酸化皮膜 2 によって被覆されている。アルミニウム板 1 に貫通孔等の加工をして、加工後のアルミニウム板を陽極酸化処理して、その表面、裏面および上記貫通孔の内壁面が陽極酸化皮膜 2 によって被覆されているアルミニウム板 1 を製造する。その後無機反射層 3 を貫通孔 20, 21 の穴を有するパターンで印刷塗布する方法で製造されるが、この製造方法に限定されない。

実施例

[0076] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

以下の工程で実施例、比較例の発光装置を製造した。

<1. 基板の準備>

基板はアルミニウム板（厚み 0.2 mm、0.8 mm、1.5 mm 1050 材、日本軽金属株式会社製）を用い、以下の処理を行って基板 A～B をそれぞれ準備した。

（1）基板 A・・・上記アルミニウム板にアルカリ脱脂処理のみ実施した。表 1 に金属種 Al、陽極酸化皮膜、「－」（なし）と記載する。

なお、以下で表中の「－」の記載は処理が行われなかったことまたは部材、材料が使用されなかったことを示す。

（2）基板 B・・・上記アルミニウム板にアルカリ脱脂処理と陽極酸化処理とを行った。表 1 に金属種 Al、陽極酸化皮膜、有と記載する。

（3）基板 Ti・・・金属種チタン板（添川理化学社製）、板厚 0.5 mm を用い、以下の条件で陽極酸化処理を行った。表 1 にバルブ金属基材 Ti、陽極酸化皮膜、有と記載する。

(4) 白色アルミナ・・・比較例1では、アルミナ粒子（平均粒子径4.7 μm ）を1450℃で2時間焼結して得られたセラミック基板を用い、陽極酸化皮膜はない。表1に白色アルミナと記載する。

[0077] (1) 基板Aの処理条件

a. アルカリ水溶液中での脱脂処理

アルミニウム板に、水酸化ナトリウム濃度27質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70℃の水溶液をスプレー管から20秒間吹き付けた。その後、ニップローラで液切りし、更に、後述する水洗処理を行った後、ニップローラで液切りした。

水洗処理は、自由落下カーテン状の液膜により水洗処理する装置を用いて水洗し、更に、扇状に噴射水が広がるスプレーチップを80mm間隔で有する構造を有するスプレー管を用いて5秒間水洗処理した。

b. 酸性水溶液中でのデスマット処理

上記脱脂処理の後、デスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸1質量%水溶液を用い、液温35℃でスプレー管から5秒間吹き付けて行った。その後、脱脂処理後の場合と同様に水洗処理を行った後ニップローラで液切りした。

[0078] (2) 基板Bの処理条件

基板Aと同様に作成した基板を陽極とし、陽極酸化処理装置を用いて陽極酸化処理を行った。電解液としては、70g/L硫酸水溶液に硫酸アルミニウムを溶解させてアルミニウムイオン濃度を5g/Lとした電解液（温度20℃）を用いた。陽極酸化処理は、アルミニウム板がアノード反応する間の電圧を25Vとなるように定電圧で電解を行なった。最終的な陽極酸化皮膜層厚みが20 μm となるようにした。

その後、ニップローラで液切りし、更に、上記の水洗処理に用いたのと同様の構造のスプレー管を用いて水洗処理を行った後、ニップローラで液切りした。

(3) 基板Tiの処理条件

0. 5 mmの厚みのチタン板（添川理化学社製）を陽極とし、陽極酸化処理装置を用いて陽極酸化処理を施した。

ここで、チタン板は予めトリクロロエチレンで脱脂したものを用いた。

また、陽極酸化処理は、25 g/Lのリン酸、35 g/Lの硫酸、10 g/Lの過酸化水素水を混合した水溶液を電解液（温度20℃）として用い、基板が3 A/dm²の定電流で250 Vの電圧となるまで実施した。陽極酸化皮膜の厚みは8 μmとなった。

このようにしてチタンの陽極酸化皮膜を絶縁層として表面に有する基板Tiを作製した。

[0079] <2. 基板への貫通孔の形成>

実施例13, 15は、陽極酸化処理前に基板の所定の位置に貫通孔を加工し、貫通孔の内表面も含めて陽極酸化処理した。比較例1は、白色アルミナ基板に貫通孔を加工しそのまま素子を実装した。

[0080] <3. 基板への反射層の形成>

以下の条件で調整したコーティング液を、塗布膜厚を調整可能なコーターにより、基板上に所定のパターンを形成して塗布した。その後、表1に記載の温度に昇温したオーブン内に入れ、5分間加熱乾燥した。乾燥後の無機反射層の量は、実施例は、20 g/m²~500 g/m²の範囲であった。

[0081] （比較例1~3）

比較例1は無機反射層なし、比較例2は、実施例と同様の無機反射層の量であった。

比較例3は、無機反射層材料を白色フィラー（下記に記載の酸化チタン粒子、表1中酸化チタン*1で示す）を60質量部の割合でシリコーン樹脂（KR510信越シリコーン社製）100質量部に混合させて得られたものに変更した以外は実施例1と同様の方法で発光装置を製造した。

[0082] （無機反射層用コーティング液の調製）

基板上に塗布した無機反射層材料は、下記組成の無機結着剤液100 g中に対し下記の無機粒子をそれぞれ100 gの比率で添加し、攪拌したものを

用いた。

<無機結着剤液 (P-A I) >

表 1 中、無機結着剤、P-A I と記載する。

リン酸 85 %	(和光純薬)	48 g
水酸化アルミニウム	(和光純薬)	11 g
水		41 g
計		100 g

[0083] <無機結着剤液 (C I-A I) >

表 1 中、無機結着剤、C I-A I と記載する。

塩酸 35 %	(和光純薬)	31.7 g
水酸化アルミニウム		7.4 g
水		60.9 g
計		100 g

<無機結着剤液 (ケイ酸ナトリウム) >

表 1 中、無機結着剤、ケイ酸ナトリウムと記載する。

ケイ酸ナトリウム (3号ケイ酸ソーダ：富士化学株式会社製)	80 g
水	20 g
計	100 g

[0084] 上記無機結着剤液に以下に示す無機粒子を加え、無機反射層用コーティング液を準備した。

1) アルミナ

用いたアルミナ粒子を以下に記載する。表 1 に屈折率、平均粒子径、種類、組成を記載する。

1-1) 昭和電工社製 AL-160SG-3 平均粒子径 0.52 μm 純度 99.9% を用いた。

1-2) 昭和電工社製 A42-2 平均粒子径 4.7 μm 純度 99.57% を用いた。

1-3) 平均粒子径の異なる2種のアルミナの混合物として、シーアイ化成 Nanotek アルミナで、表1に示す平均粒子径の混合物を用いた。混合比率は、平均粒子径 $0.01\ \mu\text{m}$ 粒子を全粒子質量中20質量%とした。

表1中アルミナ(異種粒径)*0で示す。

2) 酸化チタニウム: 富士チタン工業株式会社 TA-100 を使用した。屈折率、平均粒子径を表1に示す。表1中酸化チタン*1で示す。

3) 硫酸バリウム*2: 東新化成株式会社 B-30 を使用した。表1中硫酸バリウム*2で示す。

硫酸バリウム*3: 竹原化学工業株式会社 W-1 を使用した。表1中硫酸バリウム*3で示す。

[0085] <4. 無機反射層の修飾処理>

得られた無機反射層付基板のうち、実施例5, 17について以下の条件でPDMS(ポリジメチルシロキサン)を塗布し無機反射層の修飾処理をした。

溶媒: トルエン 10g

ポリジメチルシロキサン(商品名: Q7-9120 SILICONE FLUID 20CST、DOW CORNING社製) 10g

[0086] <5. 金属配線層の形成>

得られた反射基板の表面にインクジェット装置(DMP-2831、富士フイルム社製)を用いて銀ナノ粒子インク(XA-436、藤倉化学社製)の希釈液を金属配線層のパターンで打滴することでAg配線(配線幅: $100\ \mu\text{m}$)を形成させた。次いで、ニッケルを含むめっき液でめっきし、Ag-Ni配線を形成させた。

最後に、金を含むめっき液でめっきし、Ag-Ni-金配線を形成させた。なお、各層の厚みは、Ag ($20\ \mu\text{m}$)、Ni ($4\ \mu\text{m}$)、Au ($0.4\ \mu\text{m}$)であった。

[0087] <6. 発光素子の実装と配線の形成>

次いで、実施例、比較例の反射基板の表面に市販のGeneLite社製

、商品番号OBLーCH1818の発光素子を実装し、金属配線層とワイヤボンディングまたはフリップチップ実装で電氣的に接続した。

実施例13、15、比較例1は、貫通孔を導電経路として用いて、導電バンプを介して発光素子をフリップチップ実装した。

[0088] <7. 発光素子封止層の形成>

蛍光体材料は $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ を用いて、表に示すガラス材料層にこの蛍光体材料を混合して、以下に示す条件で封止層を形成し実施例、比較例の発光装置を得た。

(1) 金属アルコキシド

テトラエトキシシラン [$Si(O_2C_2H_5)_4$] にエタノールと水を加え攪拌した後、反応触媒として塩酸を滴下し、更に室温で攪拌した後24時間静置しゲル状の前駆体を得た。この前駆体に蛍光体材料 ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$) を添加して攪拌分散後、実装した発光素子の上面にピペティングし、その後300℃で1時間加熱することで封止層を作成した。またフリップチップ実装の場合は塗布を行なって全面に均一な封止層を形成した。

(2) 水ガラス

3号ケイ酸ナトリウム原液に蛍光体材料 ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$) を添加して攪拌分散後実装した発光素子上面にピペティングし、その後300℃で1時間加熱することで封止層を作成した。またフリップチップ実装の場合は塗布を行なって全面に均一な封止層を形成した。

(3) セラミック前駆体ポリマー

米国特許第4540803号明細書の方法によって作成した15gのヒドリドポリシラザン (hydridopolysilazane)、2gのグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、および4gのジメチルシクロシロキサンを混合し、粘稠なペーストを作成した。金属アルコキシドと同じ仕方で、実装した発光素子の表面にピペティングしその後400℃で1時間加熱することで封止層を形成した。

[0089] <発光装置の評価>

(1) 反射率

作製した金属配線形成前の基板について、反射濃度計（CM2600D、コニカミノルタ社製）を用いて、400～700nmの全反射率（SPINモードの全平均）を測定した。

(2) 経時劣化性

発光素子の最大許容電流で連続して発光させ100時間経過後の発光効率を測定した。得られた表1に示す発光装置として、ガラス材料層中に発光素子に対して十分量の蛍光体を用い、市販のGeneLite社製、商品番号OBL-CH1818の発光素子を実装し、最大電流、60mAで発光させた。最大許容電流での初期の発光強度と100時間経過後の発光強度を測定し、100時間経過後の発光強度の初期発光強度値に対する%で評価した。結果を表2に示す。発光強度はウシオ電機社製スペクトロラジオメータ「USR-45V/D」で測定した。

(3) 耐熱温度

表2中に各層の耐熱温度（溶融温度）を記載した。

[0090] (4) 加工適性

加工適性として、以下の評価結果を表2に示す。

(AA 評価、境界層深さが向上し、ガラス層との密着性高い)

得られた発光装置の断面を切断して電子顕微鏡で観察した結果、無機反射層とガラス材料層との境界と考えられる界面の深さが深くなっており、無機反射層とガラス材料層との密着性が非常に高いことがわかる。

(A 評価、最終段階で個片化可能)

得られた発光装置を最終製品にする段階で、ダイシングで30個に個片化して切り離した際にガラス材料層とその下層との間で、材料の剥がれ落ちや抜け落ちなどの欠陥が全く認められず、工業的に個片化が十分な安全率で可能であると考えられる。

(B 評価) 得られた発光装置を最終製品にする段階で、ダイシングで30個に個片化して切り離した際に、特に欠陥が認められず、小規模実施には

問題ないと考えられる場合。

(C 評価、アルミナとガラス層間の密着性不足で加工時破損)

上記最終製品にする段階でダイシングで30個に個片化して切り離した際に、基板の白色アルミナとガラス材料層との間で加工時破損してしまった。

(D 評価) 最終製品のダイシングで30個に個片化するとガラス材料層間とその下層との間が剥がれてしまう発光素子があった。また、剥がれなかったが一部材料が抜け落ちるなどの欠陥が見つかった発光装置があった。

[0091] (5) 発光素子の実装性

市販のGeneLite社製、商品番号OBL-CH1818の発光素子を実装する際に以下の評価をした。

A：貫通孔をあける加工が容易で問題がなかった。ネジ止め実装の際にネジ穴をあける加工が容易で問題がなかった。

B：貫通孔をあける加工が容易で問題がなかった。ネジ止め実装の際にネジを切るのが困難であった。

C：スルーホール加工（貫通孔をあける加工）が困難であった。

[0092]

[表1]

No	基板		反射層材料			無機反射層処理条件		配線層		封止層	
	ハルブ 金属基材	陽極酸化皮 膜層	無機粒子	屈折率	平均粒径	結着剤	焼成温度	配線方法	貫通孔	ガラス材料層	
実施例1	Al	有	7μm	1.65	0.52	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例2	Al	有	7μm	1.65	0.52	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	セラミック前体 ポリマー	
実施例3	Al	有	7μm	1.65	0.52	P-Al	150	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例4	Al	有	7μm	1.65	0.52	P-Al	400	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例5	Al	有	7μm	1.65	0.52	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例6	Al	有	7μm	1.65	0.52	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	水ガラス	
実施例7	Al	有	7μm	1.65	4.7	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例8	Al	有	7μm(異種粒径)*0	1.65	0.01/0.52	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例9	Al	有	酸化チタン*1	2.7	0.6	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例10	Al	有	硫酸バリウム*2	1.64	0.3	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例11	Al	有	硫酸バリウム*3	1.64	1.5	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例12	Ti	有	7μm	1.65	0.52	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例13	Al	有	7μm	1.65	0.52	P-Al	220	フリップチップ	あり	金属アルコキシンド	
実施例14	Al	有	7μm	1.65	0.52	γ-酸ナトリウム	120	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例15	Al	有	7μm	1.65	0.52	γ-酸ナトリウム	120	フリップチップ	あり	金属アルコキシンド	
実施例16	Al	有	7μm	1.65	0.52	Cl-Al	250	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
実施例17	Al	有	7μm	1.65	0.52	Cl-Al	250	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
比較例1	白色7μm	—	—	—	—	—	—	フリップチップ	あり	金属アルコキシンド	
比較例2	Al	—	7μm	1.65	0.52	P-Al	220	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	
比較例3	Al	—	酸化チタン*1	2.7	0.52	シリコーン樹脂	—	ワイヤボンディング	なし	金属アルコキシンド	

[0093]

[表2]

No	耐熱温度	経時劣化	加工適性	発光素子実装性	反射率
		100h後/ 初期値	(含密着性)		
実施例1	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	93%
実施例2	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	96%	B	A	93%
実施例3	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	94%
実施例4	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	94%	B	A	93%
実施例5	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	AA (境界層深さUP、ガラス層との密着性良い)	A	94%
実施例6	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	93%
実施例7	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	B	93%
実施例8	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	94%
実施例9	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	88%
実施例10	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	93%
実施例11	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	93%
実施例12	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	94%
実施例13	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	A	A	94%
実施例14	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	93%
実施例15	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	A	A	92%
実施例16	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	B	A	95%
実施例17	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	AA (境界層深さUP、ガラス層との密着性良い)	A	95%
比較例1	全体700℃	98%	C (アルミとガラス間の密着性不足で加工時破損)	C (スルーホール加工困難)	85%
比較例2	無機反射層500℃、ガラス材料層700℃	98%	D	A	93%
比較例3	白色フィラー含有樹脂層400℃、ガラス材料層700℃	70%	A	A	87%

[0094] (実施例、比較例の考察)

実施例の発光装置は、反射率が高く、耐熱温度も高い。無機反射層と金属基板との密着性が高く、加工性に優れている。

無機反射層が修飾処理されている実施例 5, 17 は、無機反射層とガラス材料層との密着性にとくに優れている。

貫通孔を加工後陽極酸化処理しフリップチップ実装である実施例 13, 15 は工業的に最終段階で個片化が安全率を持って実施できることがわかった。

比較例 1 は、白色アルミナ焼結体であるセラミック基板の加工が困難であり、またセラミック基板が直接ガラス材料層と接しているため、アルミナ表面とガラス材料層との間の密着性不足で、加工時破損してしまった。白色アルミナの反射率も低い。

比較例 2 は、陽極酸化層がないので無機反射層と金属板との密着が不十分であり加工性に劣った。

比較例 3 は無機反射層のかわりに白色フィラー含有樹脂層を有し、陽極酸化層がなく密着性はあったが経時劣化が大きかった。

符号の説明

- [0095] 1、110 金属基材
- 2 陽極酸化皮膜層
- 3 無機反射層
- 4 無機粒子
- 5 無機結着剤
- 6 蛍光体
- 7 ガラス材料層
- 10 発光素子
- 11 アルミニウム板
- 15 電極板
- 17 導電バンプ

１９ ボンディングワイヤ

２０、２１ 貫通孔

２５ マイクロポア

３０ 発光装置

１３０ 白色レジスト層

１７０ 封止樹脂

３０、３２、３００ 発光装置

請求の範囲

- [請求項1] バルブ金属基材表面の少なくとも一部に陽極酸化皮膜層を有し、前記陽極酸化皮膜層上に無機粒子と無機結着剤とを有する無機反射層を備え、
- 前記無機反射層上に金属配線層および発光素子を備え、
- 前記無機反射層、金属配線層および発光素子を封止する、蛍光体を含むガラス材料層を有する発光装置。
- [請求項2] 前記ガラス材料層が金属アルコキシド、セラミック前駆体ポリマーまたは水ガラスからなる材料を塗布硬化して得られる請求項1に記載の発光装置。
- [請求項3] 前記無機結着剤がケイ酸ナトリウム、リン酸アルミニウムおよび塩化アルミニウムからなる群から選択される少なくとも一つである請求項1または2に記載の発光装置。
- [請求項4] 前記無機粒子は、屈折率1.5以上1.8以下、平均粒子径0.1 μm 以上5 μm 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の発光装置。
- [請求項5] 前記無機反射層が、100℃～300℃の温度で低温焼成されて得られる請求項1～4のいずれか1項に記載の発光装置。
- [請求項6] 前記無機反射層が、さらに表面修飾処理されている請求項1～5のいずれか1項に記載の発光装置。
- [請求項7] 前記バルブ金属基材が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマスおよびアンチモンからなる群から選択される少なくとも1種の金属板である請求項1～6のいずれか1項に記載の発光装置。
- [請求項8] 前記バルブ金属基材および無機反射層を貫通する貫通孔を有し、前記発光素子がフリップチップ実装されている請求項1～7のいずれか1項に記載の発光装置。
- [請求項9] 前記無機粒子が、前記無機反射層中に2種類以上含まれる請求項1

～ 8 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

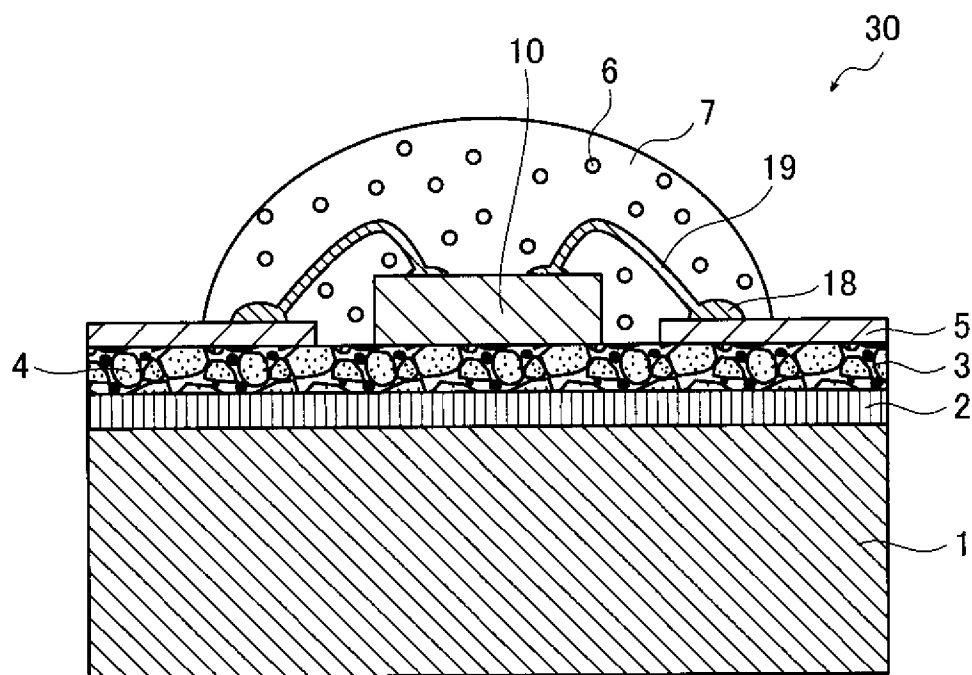
[請求項10] 前記発光素子が発光ダイオード（L E D）であり、前記発光装置が発光ダイオード装置である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

[請求項11] バルブ金属基材表面の少なくとも一部を陽極酸化し、
得られた陽極酸化皮膜層上に無機反射層を形成し、
前記無機反射層上に金属配線層を設け、発光素子を実装し、実装された発光素子を外部電極と電氣的に接続し、
前記無機反射層、金属配線層および発光素子を、蛍光体を含むガラス材料で封止する発光装置の製造方法。

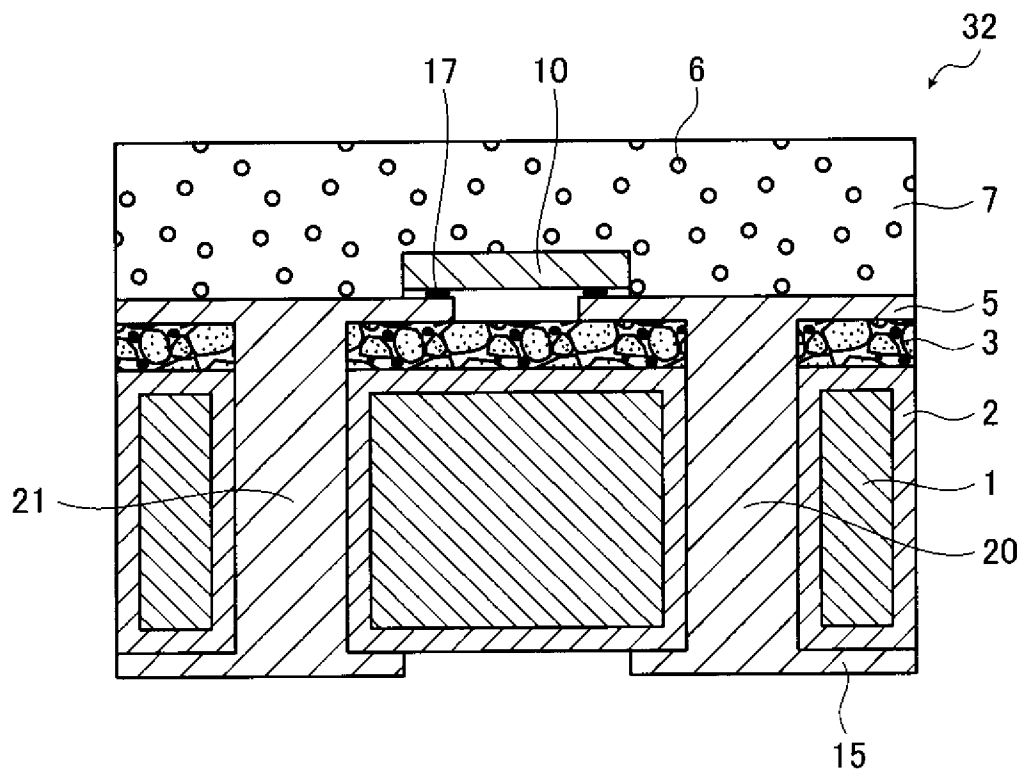
[請求項12] 前記陽極酸化工程の前にバルブ金属基材を機械加工して貫通孔を形成し、前記発光素子をフリップチップ実装する請求項 1 1 に記載の発光装置の製造方法。

[請求項13] 前記無機反射層、金属配線層および発光素子を、前記蛍光体を含むガラス材料で封止して発光装置を製造した後、所望の単位の発光装置に切り離す請求項 1 2 に記載の発光装置の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/60(2010.01)i, H01L33/50(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L23/29, 23/34-23/36, 23/373-23/427, 23/44, 23/467-23/473, 33/00-33/64, H01S5/00-5/50, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-500779 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 07 January 2010 (07.01.2010), paragraphs [0023], [0025], [0027], [0029], [0035], [0038]; fig. 2 & US 2008/0035943 A1 & EP 2050129 A2 & WO 2008/021269 A2 & TW 200824009 A	1-13
Y	JP 11-251640 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 17 September 1999 (17.09.1999), claims 1, 3; fig. 4 (Family: none)	1-13
Y	JP 2003-101074 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 04 April 2003 (04.04.2003), paragraph [0027] (Family: none)	3,5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2012 (17.10.12)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2012 (30.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075393

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-13608 A (Nemoto & Co., Ltd.), 21 January 2010 (21.01.2010), paragraph [0030] (Family: none)	3, 5
Y	JP 2011-171687 A (Fujifilm Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraphs [0001], [0086]; fig. 4 & WO 2011/078010 A1	8, 12
Y	JP 2010-3946 A (Zeniya Industry Co., Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), paragraph [0008]; fig. 1 (Family: none)	8, 12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L33/60(2010.01)i, H01L33/50(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L23/29, 23/34-23/36, 23/373-23/427, 23/44, 23/467-23/473, 33/00-33/64
H01S5/00-5/50, H05K3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-500779 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2010.01.07, 段落 0023, 0025, 0027, 0029, 0035, 0038, 図 2 & US 2008/0035943 A1 & EP 2050129 A2 & WO 2008/021269 A2 & TW 200824009 A	1-13
Y	JP 11-251640 A (サンケン電気株式会社) 1999.09.17, 請求項 1, 3, 図 4 (ファミリーなし)	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高 橋 健 司

2 K

3 7 1 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-101074 A (スタンレー電気株式会社) 2003. 04. 04, 段落 0027 (ファミリーなし)	3, 5
Y	JP 2010-13608 A (根本特殊化学株式会社) 2010. 01. 21, 段落 0030 (ファミリーなし)	3, 5
Y	JP 2011-171687 A (富士フイルム株式会社) 2011. 09. 01, 段落 0001, 0086, 図 4 & WO 2011/078010 A1	8, 12
Y	JP 2010-3946 A (銭谷産業株式会社) 2010. 01. 07, 段落 0008, 図 1 (ファミリーなし)	8, 12