

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4980492号
(P4980492)

(45) 発行日 平成24年7月18日 (2012. 7. 18)

(24) 登録日 平成24年4月27日 (2012. 4. 27)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 33/50 (2010. 01)	H O 1 L 33/00 4 1 0
H O 1 L 33/56 (2010. 01)	H O 1 L 33/00 4 2 4
C O 9 K 11/06 (2006. 01)	C O 9 K 11/06

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-525323 (P2011-525323)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成23年2月2日 (2011. 2. 2)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/000584		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02011/111293	(74) 代理人	100101683
(87) 国際公開日	平成23年9月15日 (2011. 9. 15)		弁理士 奥田 誠司
審査請求日	平成23年6月10日 (2011. 6. 10)	(74) 代理人	100155000
(31) 優先権主張番号	特願2010-52775 (P2010-52775)		弁理士 喜多 修市
(32) 優先日	平成22年3月10日 (2010. 3. 10)	(74) 代理人	100135703
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 岡部 英隆
早期審査対象出願		(74) 代理人	100125922
			弁理士 三宅 章子
		(74) 代理人	100152663
			弁理士 山口 美里

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 LED装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光体表面の一部に耐熱性材料を配置する工程と、

前記表面に前記耐熱性材料が配置された蛍光体と未硬化のシリコン樹脂とを混合し、未硬化のLED封止樹脂混合物を得る工程と、

前記未硬化のLED封止樹脂混合物を、支持体に支持されたLEDチップの出射面を少なくとも覆って前記支持体上に配置し、前記未硬化のLED封止樹脂混合物を硬化させる工程とを包含し、

前記耐熱性材料は、酸化セリウムおよび酸化鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、

LED装置の製造方法。

【請求項 2】

前記耐熱性材料は酸化セリウムである請求項 1 に記載のLED装置の製造方法。

【請求項 3】

前記LED封止樹脂混合物は、前記シリコン樹脂100重量部に対し、前記耐熱性材料が0.005重量部以上0.1重量部以下の割合で含まれている、請求項 1 または 2 に記載のLED装置の製造方法。

【請求項 4】

前記蛍光体表面の一部に耐熱性材料を配置する工程は、

セリウムの有機金属錯体と、前記蛍光体とを溶媒中で混合し、混合体を得る工程と、

前記混合体から前記溶媒を除去し、焼成することにより、前記酸化セリウムからなる前記耐熱性材料が表面の一部に配置された蛍光体を得る工程とを含む請求項2または3に記載のLED装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はLEDチップを封止するLED封止樹脂体、これを用いたLED装置およびLED装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

近年、LED (Light Emitting Diode) が照明に用いられるようになってきており、より高輝度、高寿命のLEDの開発が望まれている。半導体チップは通常、保護のため、樹脂で封止されている。LEDチップも従来エポキシ樹脂によって封止されていた。また、高輝度のLEDが実用されるようになり、より耐熱性の高いシリコン樹脂が封止材料として用いられてきている。

【0003】

しかし、シリコン樹脂でLEDチップを封止する場合でも、特に近年実用化されている高輝度LEDチップに大電流を流すと、LEDチップおよびシリコン樹脂自体の温度が高くなる。このため、シリコン樹脂の酸化による硬化劣化が進行し、クラックが発生するという課題が生じる。またシリコン樹脂によって封止されたLEDチップが屋外で

20

使用される場合、紫外線により、シリコン樹脂が劣化し、クラックが発生するという課題がある。

【0004】

特許文献1および2は、シリコン樹脂の耐熱性、耐紫外線性を向上させるために熱安定剤として酸化セリウム、酸化チタン、酸化鉄等の金属酸化物を添加配合することを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭52-14654号公報

30

【特許文献2】特開2000-21244号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1は、ガラス繊維製品に塗布または含浸させて用いる絶縁材料として、シリコン樹脂を開示している。また、特許文献2は、コネクタ用絶縁部材としてシリコン樹脂を開示している。

【0007】

本願発明者が、特許文献1または2に開示された方法にしたがって、シリコン樹脂を作製し、LEDチップを封止してみたところ、シリコン樹脂の透明度が低下し、可視光の透過率が低下するという課題があることが分かった。また、これらの理由から、LED装置としての発光効率が低下するという課題があった。

40

【0008】

本発明では、このような従来技術の課題の少なくとも1つを解決し、耐熱性に優れ、発光素子の封止材料として適したLED封止樹脂体、LED装置およびLED装置の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明のLED装置の製造方法は、蛍光体表面の一部に耐熱性材料を配置する工程と、前記表面に前記耐熱性材料が配置された蛍光体と未硬化のシリコン樹脂とを混合し、未

50

硬化のＬＥＤ封止樹脂混合物を得る工程と、前記未硬化のＬＥＤ封止樹脂混合物を、支持体に支持されたＬＥＤチップの出射面を少なくとも覆って前記支持体上に配置し、前記未硬化のＬＥＤ封止樹脂混合物を硬化させる工程とを包含し、前記耐熱性材料は、酸化セリウムおよび酸化鉄からなる群から選ばれる少なくとも１種を含む。

【００１４】

このため、耐熱性および耐紫外線性に優れ、発光効率の高いＬＥＤ装置を製造することができる。

【発明の効果】

【００１５】

本発明のＬＥＤ封止樹脂体によれば、耐熱性材料を担持した蛍光体がシリコン樹脂に分散している。このため、このＬＥＤ封止樹脂体をＬＥＤチップの封止材料として用いることにより、耐熱性材料によってシリコン樹脂の耐熱性および耐紫外線性が向上する。また、耐熱性材料が蛍光体に担持されているため、ＬＥＤチップから出射する光の、ＬＥＤ封止樹脂体の外部へ出射する効率が低下するのを抑制することができる。したがって、耐熱性および耐紫外線性が優れ、発光効率の高いＬＥＤ装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明のＬＥＤ装置の一実施形態を示す模式的な断面図である。

【図２】（ａ）から（ｄ）は未硬化のＬＥＤ封止樹脂混合物の製造工程を示す図である。

【図３】（ａ）から（ｃ）は、図１に示すＬＥＤ装置の製造工程を示す図である。

【図４】本発明のＬＥＤ装置の他の実施形態を示す模式的な断面図である。

【図５】本発明のＬＥＤ装置の他の実施形態を示す模式的な断面図である。

【図６】比較例１によるＬＥＤ装置を示す模式的な断面図である。

【図７】比較例２から４によるＬＥＤ装置を示す模式的な断面図である。

【図８】実施例１から５のＬＥＤ装置におけるクラックの発生時間と酸化セリウムの含有量との関係を示すグラフである。

【図９】実施例１から５のＬＥＤ装置における発光強度と酸化セリウムの含有量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

以下、本発明によるＬＥＤ封止樹脂体、ＬＥＤ装置およびＬＥＤ装置の製造方法の実施形態を説明する。

【００１８】

図１は、本発明によるＬＥＤ装置の一実施形態を示す模式的な断面図である。図１に示すように、ＬＥＤ装置５１は、支持体２３と、ＬＥＤチップ１４と、ＬＥＤ封止樹脂体１７とを備える。

【００１９】

支持体２３はＬＥＤチップ１４を支持する。本実施形態では、ＬＥＤ装置５１は面実装が可能な構造を備えているため、支持体２３は基板である。本発明は高輝度ＬＥＤ装置に好適に用いられるため、ＬＥＤチップで発生した熱を効率的に外部へ放散することができるよう、支持体２３は高い熱伝導率を有していることが好ましい。たとえば、アルミナや窒化アルミニウムなどからなるセラミック基板を支持体２３として好適に用いることができる。

【００２０】

ＬＥＤチップ１４に特に制限はなく、種々の波長の光を出射するＬＥＤチップをＬＥＤチップ１４として用いることができる。具体的には、青色ＬＥＤチップ、紫色ＬＥＤチップ、赤色ＬＥＤチップ、緑色ＬＥＤチップなどをＬＥＤチップ１４として用いることができる。ＬＥＤチップ１４は、支持体２３上において、出射面１４ａが上になるように、半田２７などによって支持体２３に固定されている。また、ＬＥＤチップ１４はボンディングワイヤ２１によって支持体に設けられた電極２２に電氣的に接続されている。

【0021】

本実施形態のLED封止樹脂体17は、シリコン樹脂12と、蛍光体13と、耐熱性材料15を含む。

【0022】

シリコン樹脂12には、半導体発光素子の封止樹脂として用いられる種々の化学式で規定される構造のシリコン樹脂を用いることができる。特に、耐変色性が高いジメチルシリコンを含むことが好ましい。また、耐熱性の高いメチルフェニルシリコン等もシリコン樹脂12として好適に用いられる。シリコン樹脂12は1種類の化学式で規定されるシロキサン結合による主骨格を持つ高分子であってもよいし、2種類以上の高分子の共重合体やアロイであってもよい。本願明細書では、LED封止樹脂体17中のシリコン樹脂12は硬化後の状態にある。したがって、LED封止樹脂体17も硬化した状態にある。以下において説明するように、LED封止樹脂体17は、未硬化のシリコン樹脂を用いて作製することができる。シリコン樹脂は、主剤および硬化剤を混合することにより硬化が促進される2液型であることが一般的である。しかし、熱硬化型、あるいは、光などのエネルギーを照射することによって硬化するエネルギー硬化型のシリコン樹脂をシリコン樹脂12としても用いることができる。

10

【0023】

蛍光体13は、LEDチップ14から出射する光のうち、一部の波長成分あるいは、すべての波長成分を吸収し、蛍光を発する。吸収する光の波長および蛍光の波長は蛍光体13に含まれる蛍光材料によって決まる。例えば、LEDチップ14として、青色LEDチップまたは紫色LEDチップを用い、蛍光体13としてイットリウム、アルミニウム、ガーネット系のYAG蛍光体を用いることができる。この場合、蛍光体13は、LEDチップ14から出射する青色光あるいは紫色光のうち一部を吸収し、赤色から緑色の蛍光を発する。このため、蛍光体13に吸収されなかった青色光あるいは紫色光と蛍光体13から発した赤色から緑色の蛍光とが混合され、白色光がLED装置51から出射する。

20

【0024】

蛍光体13としては、YAG蛍光体以外に、例えば、ストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体、ZnS系蛍光体、Y₂O₂系蛍光体、窒化物や酸窒化物を用いた蛍光体、赤色発光蛍光体、青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体等を用いることができる。また、蛍光体の大きさは1ミクロンから30ミクロンが好ましい。蛍光体13は、シリコン樹脂100重量部に対して、3重量部以上50重量部以下の割合でLED封止樹脂体17に含まれていることが好ましい。

30

【0025】

蛍光体13の含有量が3重量部よりも少ない場合、十分な強度の蛍光が得られないため、所望の波長の光を発光するLED装置51を実現できなくなる場合がある。また、蛍光体13の含有量が50重量部よりも多い場合、LEDチップから出射する光のうち、蛍光体に吸収されずに透過する光の光量が少なくなり、透過光と蛍光とが混合されても白色光とならない可能性がある。

【0026】

耐熱性材料15は、シリコン樹脂12がLEDチップ14から放散される熱や紫外線によって劣化するのを抑制する。耐熱性材料15として、酸化セリウム、酸化チタン、酸化鉄からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましく、耐熱性および耐紫外線性効果の高い酸化セリウムからなることがより好ましい。

40

【0027】

酸化セリウムなどの耐熱性材料がシリコン樹脂の耐熱性や耐紫外線性を向上させる理由は、(i)熱や紫外線の照射によって、シリコン樹脂12の酸化反応につながる可能性のある遊離基(ラジカル)がシリコン樹脂12に発生する、(ii)酸化セリウム中のセリウムイオン(耐熱性材料中の金属イオン)は、このようなラジカルと反応し、自身が還元することによってラジカルを無害化し、シリコンの酸化による硬化劣化を抑制すると考察されている。

50

【0028】

L E D封止樹脂体17において、耐熱性材料15は蛍光体13の粒子に担持されており、耐熱性材料15を担持した蛍光体13がシリコン樹脂12中に分散している。耐熱性材料15は蛍光体13粒子の表面または表面近傍に位置している。以下の実施例において詳細に説明するように、耐熱性材料15がL E D封止樹脂体17に含まれていれば、耐熱性および耐紫外線性効果を得ることはできる。しかし、本願発明者による詳細な検討の結果、耐熱性材料15が蛍光体とは独立してシリコン樹脂12に分散している場合、L E D装置51から出射する光の輝度が低下することが分かった。また、この輝度の低下は、耐熱性材料15を蛍光体13に担持させ、耐熱性材料15を担持した蛍光体13をシリコン樹脂12に分散させることにより、抑制することができると分かった。これは蛍光体13と独立して耐熱性材料15がシリコン樹脂12中において分散すれば、蛍光体13から出射した蛍光や、L E Dチップ14から出射し、蛍光体13に入射しなかった光が耐熱性材料15に入射し、吸収され易くなるからであると考えられる。

10

【0029】

耐熱性材料15は、蛍光体13に担持された状態で、シリコン樹脂100重量部に対して0.005重量部以上0.1重量部以下の割合でL E D封止樹脂体17に含まれていることが好ましい。耐熱性材料15の含有量が0.005重量部より少ない場合、耐熱性、耐紫外線性の効果が十分には得られない場合がある。また、耐熱性材料15の含有量が、多いほど、シリコン樹脂の耐酸化性、耐熱性、耐紫外線性は向上する。しかし、耐熱性材料15の含有量が0.1重量部よりも多い場合、L E D装置51から出射する光の強度つまり、L E D装置51の発光強度が低下してしまう。

20

【0030】

L E D封止樹脂体17は、この他の添加材を含んでいてもよい。例えば、シリコン樹脂との屈折率差が小さく、発光強度の低下が少ない、B E T法による比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ 程度以上のシリカ微粉などを、添加剤として配合することができる。このようなシリカ微粉は、L E D封止樹脂体中の蛍光体の沈降を抑制するという効果を奏する。

【0031】

本実施形態のL E D封止樹脂体によれば、耐熱性材料を担持した蛍光体がシリコン樹脂に分散している。このため、このL E D封止樹脂体をL E Dチップの封止材料として用いることにより、耐熱性材料によってシリコン樹脂の耐熱性および耐紫外線性が向上する。また、耐熱性材料が蛍光体に担持されているため、L E Dチップから出射する光のL E D封止樹脂体の外部へ出射する効率が低下するのを抑制することができる。したがって、耐熱性、耐紫外線性が優れ、発光効率の高いL E D装置を実現することができる。

30

【0032】

次にL E D装置の製造方法を説明する。

【0033】

まず、未硬化のL E D封止樹脂混合物を作製する。未硬化のL E D封止樹脂混合物は、耐熱性材料を担持した蛍光体を用意する工程と、耐熱性材料を担持した蛍光体と未硬化のシリコン樹脂とを混合する工程とによって得られる。耐熱性材料を担持した蛍光体は種々の方法によって形成することが可能であり、例えば、イオンプレーティングなどの物理蒸着方法を用いてもよいし、ガス拡散を用いた担持方法を用いて耐熱性材料を蛍光体に担持させてもよい。また、耐熱性材料を構成する金属の錯体を溶媒に溶解させた後、蛍光体を混合し、溶媒を除去したのち、金属錯体が蛍光体に担持された状態で焼成することによって金属を酸化させ、耐熱性材料を担持した蛍光体を形成してもよい。この方法は、耐熱性材料を均一に蛍光体の表面に担持させることができるため、好ましい。以下、耐熱性材料として酸化セリウムを用い、未硬化のL E D封止樹脂体を作製する方法をより具体的に説明する。

40

【0034】

図2(a)に示すように、容器4に溶媒3を注ぎ、セリウム錯体18と、蛍光体13とを加え攪拌により混合し、混合体19を得る。セリウム錯体18が溶媒3に溶解した方が

50

、セリウム錯体 18 をより均一に蛍光体 13 の表面に担持させることができるため、好ましい。このために、セリウム錯体 18 は有機金属錯体であることが好ましい。また、溶媒 3 は非水系溶媒であることが好ましい。例えば、セリウムアセチルアセトナート錯体（セリウムアセトアセチル錯体）、エチレンジアミン四酢酸セリウム錯体などを用いることができる。また、溶媒 3 としてはエタノールなどのアルコール、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒などを用いることができる。

【0035】

次に、混合体 19 から溶媒 3 を除去する。例えば、図 2（b）に示すように、トレイ 5 に混合体 19 を移し替え、大気中において放置し、自然乾燥させたり、トレイ 5 を加熱することによって溶媒 3 を除去する。これにより、セリウム錯体 18 が蛍光体 13 に担持された複合物 20 が得られる。

10

【0036】

次に、図 2（c）に示すように、複合物 20 を加熱し、セリウム錯体 18 の配位子を除去するとともに、セリウムを酸化させる。例えば、るつぼ 6 に複合物 20 を入れ、高温で加熱する。これにより、セリウム錯体 18 の配位子が蒸発または分解し、また、セリウムが酸化することにより、酸化セリウムからなる耐熱性材料が担持された蛍光体 13 を得ることができる。配位子の除去およびセリウムの酸化が十分に行われるよう、十分な高温で複合物 20 を加熱することが好ましい。セリウムアセチルアセトナート錯体を用いる場合には、例えば、500℃以上700℃以下の範囲の温度で加熱することが好ましい。これにより蛍光体 13 の表面に耐熱性材料 15 が担持された複合蛍光体 16 が得られる。

20

【0037】

その後、図 2（d）に示すように、未硬化のシリコン樹脂 12' に耐熱性材料 15 が担持された蛍光体 13（複合蛍光体 16）を分散させることにより、未硬化のLED封止樹脂混合物 17' が得られる。この際、使用するシリコン樹脂が2液を混合することにより硬化するタイプである場合には、未硬化のシリコン樹脂 12' はA液およびB液を含む。

【0038】

次に図 3（a）に示すように所望の形状を有する金型 9 に、未硬化のLED封止樹脂混合物 17' を充填する。未硬化のLED封止樹脂混合物 17' 中に気泡などが生じている場合には、必要に応じて真空脱泡装置などで脱泡を行う。また、別途、LEDチップを支持体に支持させる。図 3（b）に示すように、出射面 14a が上になるように、支持体 23 に半田 27 などでLEDチップ 14 を固定し、電極 22 とLEDチップ 14 とをボンディングワイヤ 21 によって接続する。その後LEDチップ 14 が金型 9 内の未硬化のLED封止樹脂混合物 17' に埋まるように支持体 23 を金型 9 に対して配置し、LED封止樹脂混合物 17' を硬化させる。例えば、図 3（c）に示すように、金型 9 をつけた状態でLED封止樹脂混合物 17' を加熱し、仮硬化させた後、金型 9 を取り外し、さらにLED封止樹脂混合物 17' を硬化させる。これにより図 1 に示すように、LEDチップ 14 の少なくとも出射面 14a がLED封止樹脂体 17 で覆われたLED装置 51 が完成する。

30

【0039】

なお、上記実施形態で説明したLED装置 51 の構造は一例である。本発明のLED装置は図 1 に示す構造以外の構造を備えていてもよい。例えば、図 4 に示すように、LED装置は、図 1 に示す構造に加えて、LEDチップ 41 から所定集光状態で、光を出射させるため、LEDチップ 14 の周囲に設けられた反射鏡 41 を備えていてもよい。また、LED封止樹脂体 17 の表面に出射光の集光状態を調整するためのレンズ機能を備えた透明樹脂 24 を設けてもよい。

40

【0040】

また、上記実施形態のLED装置では、LEDチップ 14 は基板状の支持体に支持されていた。しかし、本発明のLED装置は、リードフレームによってLEDチップが支持されたLED装置であってもよい。具体的には、図 5 に示すLED装置は、凹部 42c が設

50

けられた支持体であるリードフレーム42aとリードフレーム42bとを備える。リードフレーム42aの凹部42cの底部にはLEDチップ14が固定されている。凹部42cの側面は反射鏡として機能する。LED封止樹脂体17は、凹部42cを埋めるように設けられている。また、LEDチップ14はリードフレーム42a、42bとボンディングワイヤ21によって電氣的に接続されている。さらに、リードフレーム42aの凹部42cを含む上部全体が、砲弾形状を有する透明な樹脂24によって封止されている。

【0041】

このようなLED装置であっても、上述したように、耐熱性材料によりシリコン樹脂の耐熱性および耐紫外線性が高められ、また、耐熱性材料が蛍光体に担持されているため、LEDチップから出射する光がLED封止樹脂体の外部へ出射する効率が低下するのを抑制することができる。したがって、耐熱性、耐紫外線性が優れ、発光効率の高いLED装置を実現することができる。

10

【実施例】

【0042】

以下、LED封止樹脂体の製造方法およびそのLED封止樹脂体を用いたLED装置の製造方法を具体的に説明する。また、LED封止樹脂体については、耐紫外線特性を評価し、LED装置については、発光強度を評価した。先に共通する試料の評価方法について説明する。

(1) 耐紫外線性評価のために、LED封止樹脂体(縦横10mmX15mm、厚さ1mm)の試料を作製した。紫外線照射装置(照度50mW/cm²、硬化物温度140℃)によって、LED封止樹脂体に紫外線を試料に照射し、クラックが発生するまでの時間を測定した。

20

(2) 発光強度測定のために、LED装置を作製した。LED装置は、青色LEDチップと、蛍光体を備えたLED封止樹脂体とを備えている。LEDチップに通電し、LED装置を発光させ、380nm~780nmの波長領域の光の発光強度を測定した。

【0043】

[実施例1]

図2(a)に示すように蛍光体13としてストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体5gに対し、金属錯体18として、セリウムアセチルアセトナート(アセトアセチル)錯体(セリウム含有量0.15重量%)1.7gを容器(ビーカー)4に入れ、溶媒3としてエタノールを加え、全体の容量を40mlに調整した。この混合体19をスターラーで30分攪拌した後、図2(b)に示すようにトレイ5に移し80℃で30分間乾燥させた。その後、図2(c)に示すように、乾燥によって得られた複合体20をるつぼ6に入れ大気中、600℃で30分間焼成し、耐熱性材料15として酸化セリウムが担持された蛍光体13(複合蛍光体16)を得た。この時のセリウム量は複合蛍光体16の0.05重量%であった。

30

【0044】

次に、ジメチルシリコン樹脂(信越化学製KER-2600)の主剤と触媒とを含むA剤(以下、A剤という)5gおよび主剤と硬化剤とを含むB剤(以下B剤という)5gに対し複合蛍光体16を1.0005g加え、三本ロール混練機(EXAKT製M50)に3回通し、図2(d)に示すように、未硬化のLED封止樹脂混合物17'を得た。この時のセリウム量はシリコン樹脂100重量部に対し0.005重量部であった。

40

【0045】

その後、テフロン(登録商標)シャーレーにこの未硬化のLED封止樹脂混合物17'を入れ、150℃で4時間硬化を行い、LED封止樹脂体(厚さ1mm)を得た。得られたLED封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。

【0046】

また図3(a)に示すように、LED封止樹脂混合物17'をSUS製金型9に塗布し、真空脱泡装置(日電アネルバ製)で5分脱泡を行った後、図3(b)に示すように支持体23に青色LEDチップ(Philips Lumileds Lighting C

50

ompany製 L X K 2 - P B 1 4 - N 0 0) を取り付け、配線を行った。図 3 (c) に示すように、L E D チップ 1 4 が L E D 封止樹脂混合物 1 7 ' に埋没するように支持体 2 3 を金型 9 に対して配置し、1 5 0 ° C で 1 0 分間、L E D 封止樹脂混合物 1 7 ' の仮硬化を行った。その後、金型 9 を取り外し、支持体 2 3 上に配置された青色 L E D チップ 1 4 が L E D 封止樹脂混合物 1 7 ' に覆われた状態でさらに 1 5 0 ° C で 4 時間、L E D 封止樹脂混合物 1 7 ' を硬化させ、図 1 に示す L E D 装置を完成させた。L E D 装置の発光強度を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

[実施例 2]

ストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体 5 g に対し、セリウムアセチルアセトナート錯体（セリウム含有量 0 . 1 5 重量 % ） 3 . 4 g を用い、実施例 1 と同様の方法により、耐熱性材料 1 5 が担持された蛍光体 1 3 （複合蛍光体 1 6 ）を得た。この時のセリウム量は複合蛍光体 1 6 の 0 . 1 重量 % であった。

10

【 0 0 4 8 】

また、ジメチルシリコーン樹脂（信越化学製 K E R - 2 6 0 0 ） A 剤 5 g 、 B 剤 5 g に対し複合蛍光体 1 6 を 1 . 0 0 1 g 加え、同様の方法により、L E D 封止樹脂体（厚さ 1 mm ）を作製し、L E D 封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。この時のセリウム量はジメチルシリコーン樹脂 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 1 重量部であった。

【 0 0 4 9 】

さらに、この L E D 封止樹脂体を用いて、実施例 1 と同様の方法により、図 1 に示す L E D 装置を完成させ、発光強度を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 0 】

[実施例 3]

ストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体 5 g に対し、セリウムアセチルアセトナート錯体（セリウム含有量 0 . 1 5 重量 % ） 1 7 g を用い、実施例 1 と同様の方法により、耐熱性材料 1 5 が担持された蛍光体 1 3 （複合蛍光体 1 6 ）を得た。この時のセリウム量は複合蛍光体 1 6 の 0 . 5 重量 % であった。

【 0 0 5 1 】

また、ジメチルシリコーン樹脂（信越化学製 K E R - 2 6 0 0 ） A 剤 5 g 、 B 剤 5 g に対し複合蛍光体 1 6 を 1 . 0 0 0 5 g 加え、同様の方法により、L E D 封止樹脂体（厚さ 1 mm ）を作製し、L E D 封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。この時のセリウム量はジメチルシリコーン樹脂 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 5 重量部であった。

30

【 0 0 5 2 】

さらに、この L E D 封止樹脂体を用いて、実施例 1 と同様の方法により、図 1 に示す L E D 装置を完成させ、発光強度を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

[実施例 4]

ストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体 2 0 g に対し、セリウムアセチルアセトナート錯体（セリウム含有量 0 . 1 5 重量 % ） 1 . 3 6 g を用い、実施例 1 と同様の方法により、耐熱性材料 1 5 が担持された蛍光体 1 3 （複合蛍光体 1 6 ）を得た。この時のセリウム量は複合蛍光体 1 6 の 0 . 0 1 重量 % であった。

40

【 0 0 5 4 】

また、ジメチルシリコーン樹脂（信越化学製 K E R - 2 6 0 0 ） A 剤 5 0 g 、 B 剤 5 0 g に対し複合蛍光体 1 6 を 1 0 . 0 0 0 1 g 加え、同様の方法により、L E D 封止樹脂体（厚さ 1 mm ）を作製し、L E D 封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。この時のセリウム量はジメチルシリコーン樹脂 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 0 1 重量部であった。

【 0 0 5 5 】

さらに、この L E D 封止樹脂体を用いて、実施例 1 と同様の方法により、図 1 に示す L E D 装置を完成させ、発光強度を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

50

[実施例 5]

ストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体 5 g に対し、セリウムアセチルアセトナート錯体（セリウム含有量 0.15 重量%）170 g を用い、エタノールで、全体の容積を 200 ml に調整した以外は実施例 1 と同様の方法により、耐熱性材料 15 が担持された蛍光体 13（複合蛍光体 16）を得た。この時のセリウム量は複合蛍光体 16 の 5 重量%であった。

【0057】

また、ジメチルシリコーン樹脂（信越化学製 KER-2600）A 剤 5 g、B 剤 5 g に対し複合蛍光体 16 を 1.05 g 加え、同様の方法により、LED 封止樹脂体（厚さ 1 mm）を作製し、LED 封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。この時のセリウム量はジメチルシリコーン樹脂 100 重量部に対し 0.5 重量部であった。

【0058】

さらに、この LED 封止樹脂体を用いて、実施例 1 と同様の方法により、図 1 に示す LED 装置を完成させ、発光強度を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【0059】

[比較例 1]

ジメチルシリコーン樹脂（信越化学製 KER-2600）A 剤 5 g、B 剤 5 g に対しストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体 1 g を三本ロール混練機（EXAKT 製 M50）に 3 回通しシリコーン樹脂混合物を得た。その後、テフロン（登録商標）シャーレーにこのシリコーン樹脂混合物を入れ、150℃で 4 時間、シリコーン樹脂混合物を硬化させ、LED 封止樹脂体（厚さ 1 mm）を得た。LED 封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。

【0060】

また、このシリコーン樹脂混合物を用いて、実施例 1 と同様の方法により、LED 装置を完成させ、発光強度を測定した。これらの結果を表 1 に示す。蛍光体には耐熱性材料を担持させていないため、図 6 に示すように、作製した LED 装置は、耐熱性材料が担持されていない蛍光体 13 が分散した LED 封止樹脂体 31 を備えている。

【0061】

[比較例 2]

ジメチルシリコーン樹脂（信越化学製 KER-2600）A 剤 5 g、B 剤 5 g に対し、ストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体 1 g と酸化セリウム粉 0.0005 g とを添加し、三本ロール混練機（EXAKT 製 M50）に 3 回通し、シリコーン樹脂混合物を得た。この時のセリウム量はシリコーン樹脂 100 重量部に対し 0.005 重量部であった。その後、テフロン（登録商標）シャーレーにこのシリコーン樹脂混合物を入れ、150℃で 4 時間シリコーン樹脂混合物を硬化させ、LED 封止樹脂体（厚さ 1 mm）を得た。LED 封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。

【0062】

また、このシリコーン樹脂混合物を用いて実施例 1 と同様の方法により、LED 装置を完成させ、発光強度を測定した。これらの結果を表 1 に示す。図 7 に示すように、作製した LED 装置の LED 封止樹脂体 32 には、耐熱材料 15 および蛍光体 13 が含まれる。しかし、耐熱材料 15 をあらかじめ、蛍光体 13 に担持させていないため、耐熱材料 15 および蛍光体 13 は LED 封止樹脂体 32 において独立して分散している。

【0063】

[比較例 3]

ジメチルシリコーン樹脂（信越化学製 KER-2600）A 剤 5 g、B 剤 5 g に対し、ストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体 1 g と酸化セリウム粉 0.001 g とを添加し、三本ロール混練機（EXAKT 製 M50）に 3 回通し、シリコーン樹脂混合物を得た。この時のセリウム量はシリコーン樹脂 100 重量部に対し 0.01 重量部であった。その後、テフロン（登録商標）シャーレーにこのシリコーン樹脂混合物を入れ、150℃で 4 時間シリコーン樹脂混合物を硬化させ、LED 封止樹脂体（厚さ 1 mm）を得た。L

LED封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。

【0064】

また、このシリコーン樹脂混合物を用いて実施例1と同様の方法により、LED装置を完成させ、発光強度を測定した。これらの結果を表1に示す。図7に示すように、作製したLED装置のLED封止樹脂体32には、耐熱材料15および蛍光体13が含まれる。しかし、耐熱材料15をあらかじめ、蛍光体13に担持させていないため、耐熱材料15および蛍光体13はLED封止樹脂体32において独立して分散している。

【0065】

[比較例4]

ジメチルシリコーン樹脂（信越化学製KER-2600）A剤5g、B剤5gに対し、ストロンチウム・バリウムシリケート系蛍光体1gと酸化セリウム粉0.005gとを添加し、三本ロール混練機（EXAKT製M50）に3回通し、シリコーン樹脂混合物を得た。この時のセリウム量はシリコーン樹脂100重量部に対し0.05重量部であった。その後、テフロン（登録商標）シャーレーにこのシリコーン樹脂混合物を入れ、150℃で4時間シリコーン樹脂混合物を硬化させ、LED封止樹脂体（厚さ1mm）を得た。LED封止樹脂体の耐紫外線性評価を行った。

【0066】

また、このシリコーン樹脂混合物を用いて実施例1と同様の方法により、LED装置を完成させ、発光強度を測定した。これらの結果を表1に示す。図7に示すように、作製したLED装置のLED封止樹脂体32には、耐熱材料15および蛍光体13が含まれる。しかし、耐熱材料15をあらかじめ、蛍光体13に担持させていないため、耐熱材料15および蛍光体13はLED封止樹脂体32において独立して分散している。

【0067】

10

20

【表 1】

	試料	耐紫外線評価	発光強度
実施例 4	シリコーン樹脂＋蛍光体酸化セリウム担持粉 (セリウム 0.001 重量部)	910 時間	100
実施例 1	シリコーン樹脂＋蛍光体酸化セリウム担持粉 (セリウム 0.005 重量部)	1050 時間	100
実施例 2	シリコーン樹脂＋蛍光体酸化セリウム担持粉 (セリウム 0.01 重量部)	1050 時間	100
実施例 3	シリコーン樹脂＋蛍光体酸化セリウム担持粉 (セリウム 0.05 重量部)	1220 時間	99
参考例	シリコーン樹脂＋蛍光体酸化セリウム担持粉 (セリウム 0.5 重量部)	1500 時間	92
比較例 1	シリコーン樹脂＋蛍光体	900 時間	100 とした場合
比較例 2	シリコーン樹脂＋蛍光体＋酸化セリウム (セリウム 0.005 重量部)	1100 時間	96
比較例 3	シリコーン樹脂＋蛍光体＋酸化セリウム (セリウム 0.01 重量部)	1100 時間	96
比較例 4	シリコーン樹脂＋蛍光体＋酸化セリウム (セリウム 0.05 重量部)	1250 時間	95

【0068】

表 1 に得られた結果をまとめて示す。表 1 では、分かり易さのため、セリウムの含有量の順で、実施例および比較例のそれぞれを示している。発光強度は、比較例 1 の試料を測定することにより得られた発光強度を 100 として他の試料の発光強度を示している。

【0069】

表 1 に示すように、シリコーン樹脂に蛍光体を分散させただけの比較例 1 の LED 封止樹脂体では、耐紫外線評価において、900 時間でクラックが発生した。シリコーン樹脂

に蛍光体と酸化セリウム粉を0.05重量部分散させた比較例4のLED封止樹脂体では、耐紫外線評価において、1200時間以上クラックは発生しない。しかし、比較例4のLED装置の発光強度は、比較例1のLED装置の発光強度を100とした場合、95であり、発光強度が低下している。

【0070】

また、シリコン樹脂に蛍光体と酸化セリウム粉とを0.005重量部および0.01重量部分散させた、比較例2、3のLED封止樹脂体では、耐紫外線評価において、1100時間以上クラックが発生しない。しかし、比較例2、3のLED装置の発光強度は、比較例1のLED装置の発光強度を100とした場合、それぞれ96であり、発光強度が低下している。

10

【0071】

一方、実施例1から3の酸化セリウムが担持された蛍光体が分散しているLED封止樹脂体では、耐紫外線評価において1050時間以上クラックは生じない。また、実施例1から3のLED装置の発光強度は、比較例2から4のLED装置よりも大きく、比較例1のLED装置の発光強度を100とした場合、少なくとも99以上である。

【0072】

また、実施例4のLED封止樹脂体では、酸化セリウムの含有量が少ないため、耐紫外線評価において、910時間でクラックが発生している。しかし、比較例1に比べてクラックが発生する時間は延びているため、耐紫外線性は向上しているといえる。また、実施例4のLED装置の発光強度は、比較例1と同じである。

20

【0073】

また、セリウム量が0.5重量部である実施例5のLED封止樹脂体では、耐紫外線評価において、1500時間以上クラックは発生しない。しかしLED装置の発光強度は92であり、発光強度の低下が見られた。

【0074】

図8および図9は、それぞれ、実施例1から4および参考例におけるクラックの発生時間とセリウム量との関係、および、発光強度とセリウム量との関係を示すグラフである。

【0075】

これらの結果から、酸化セリウムが担持された蛍光体をシリコン樹脂に分散させた場合、酸化セリウムが少しでも含まれていれば、耐熱性および耐紫外線性は向上すると言える。また、酸化セリウムの含有量が0.05重量部以上であれば、クラックの発生を1000時間以上に伸ばすことができ、比較例1と比べて1割以上、耐熱性および耐紫外線性が向上するという顕著な効果が得られるといえる。

30

【0076】

一方、図9より、酸化セリウムの含有量が多くなると、LED装置の発光強度は低下する。これは、蛍光の発光にあまり寄与しない酸化セリウムが蛍光体の表面を覆う割合が増えるからであると考えられる。つまり、耐熱性および耐紫外線性の向上と発光強度の維持はトレードオフの関係にある。このため、多少発光強度が低下しても、耐熱性および耐紫外線性の向上が重要であれば、発光強度の低下が著しくならない範囲において、酸化セリウムの含有量を多くし、LED装置の耐熱性および耐紫外線性を向上させ、LED装置の寿命を長くすることには意味がある。例えば、実施例5のLED装置の発光強度は比較例1に比べて8%程度低下するものの、耐熱性および耐紫外線性は1.5倍以上向上する。このため、酸化セリウムの含有量を0.5重量部にすることによってLED装置の寿命を大きく伸ばすことができる。

40

【0077】

また、発光強度が、比較例1のLEDの装置に比べて97程度、つまり、発光強度の低下が、耐熱性材料を添加しない場合に比べて3%程度であれば、実用上、発光強度の低下はほぼ目立たない。この場合、酸化セリウムの含有量はシリコン樹脂100重量部に對し、0.1重量部以下であればよい。つまり、発光強度をほぼ維持することが可能であり、かつ、耐熱性および耐紫外線性の向上の硬化を顕著に得るためには、酸化セリウムの含

50

有量は、シリコン樹脂 100 重量部に対し、0.005 重量部以上 0.1 重量部以下であることが好ましいことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の LED 封止樹脂体および LED 装置は、種々の波長の光を出射する LED 装置に好適に用いられ、特に高輝度の LED 装置に好適に用いられる。

【符号の説明】

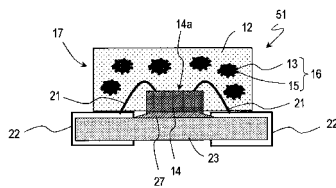
【0079】

- 3 溶媒
- 4 容器
- 5 トレイ
- 6 るつぼ
- 9 金型
- 12 シリコン樹脂
- 13 蛍光体
- 14 LEDチップ
- 15 耐熱性材料
- 16 複合蛍光体
- 17 LED封止樹脂体
- 18 セリウム錯体
- 19 混合体
- 21 ボンディングワイヤ
- 22 電極
- 23 支持体

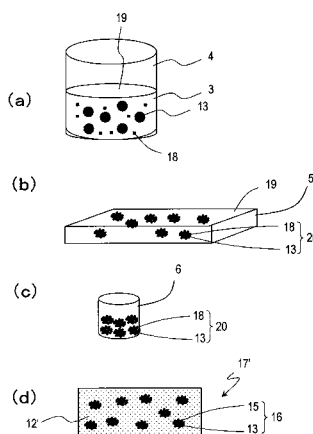
10

20

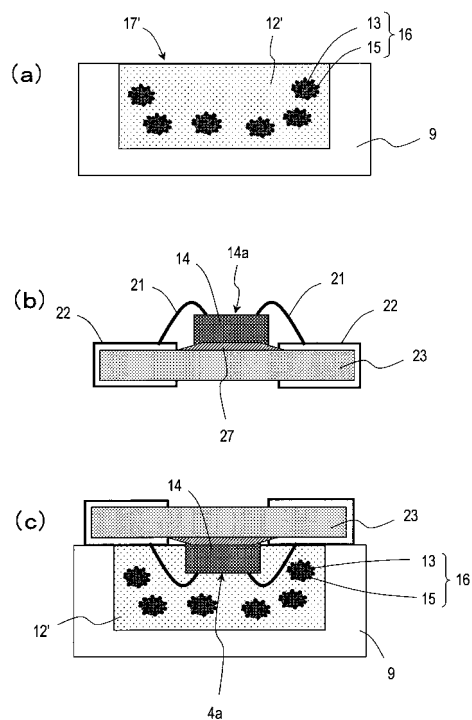
【図 1】



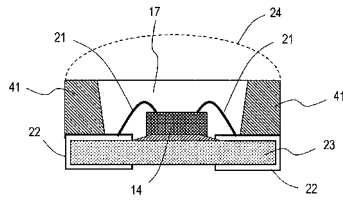
【図 2】



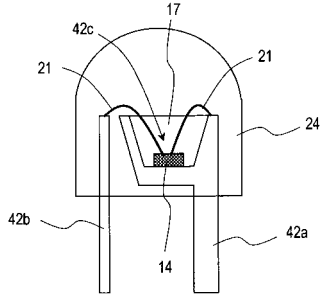
【図 3】



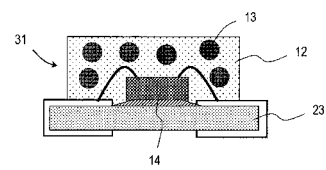
【図 4】



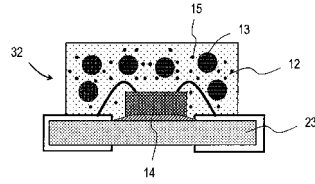
【図 5】



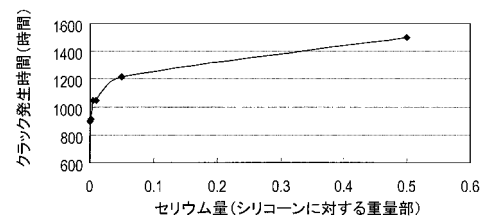
【図 6】



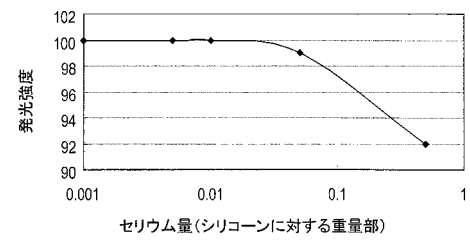
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (72)発明者 大林 孝志
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 白石 誠吾
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 多田 春奈

- (56)参考文献 特開2008-063446 (JP, A)
国際公開第2007/018039 (WO, A1)
特開2006-127978 (JP, A)
特開2006-055768 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 33/00-33/64
C09K 11/00-11/89