I527847

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I527847 B**

(45)公告日： 中華民國 105 (2016) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099146698 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl.： *C08J3/20 (2006.01)* *C09K11/08 (2006.01)*
H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2009/12/30 歐洲專利局 09016115.9

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
德國

(72)發明人：派翠 拉夫 PETRY, RALF (DE)；溫克勒 豪格 WINKLER, HOLGER (DE)；瓦斯格尼 提姆 VOSGROENE, TIM (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 6066861 US 2005/0158526A1

US 2005/0170180A1

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 19 頁

(54)名稱

作為水分子之擴散阻障物的澆鑄組合物

CASTING COMPOSITION AS DIFFUSION BARRIER FOR WATER MOLECULES

(57)摘要

本發明係關於一種基於透明環氧或聚矽氧樹脂之澆鑄組合物，其特定言之係用於較佳發射白光之電致發光元件。該澆鑄組合物經由使用玻璃及/或矽石粒子，用作水分或水分子之擴散阻障物。

The invention relates to a casting composition based on a transparent epoxy or silicone resin, in particular for uses in an electroluminescent com-ponent, which preferably emits white light. The casting composition serves as diffusion barrier for moisture or water molecules through the use of glass and/or silica particles.

指定代表圖：

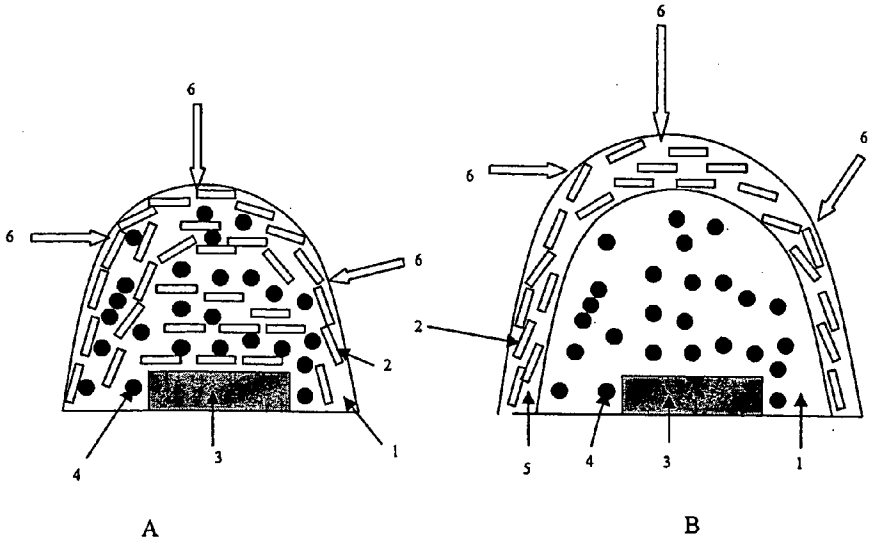

圖 1

符號簡單說明：

1・・・聚矽氧/環氧樹脂

2・・・玻璃或矽石薄片

3・・・LED 晶片

4・・・磷光體粒子

5・・・擴散阻障層

6・・・水擴散進入

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：99146698

※ 申請日：99.12.29 ※IPC 分類：H01L 33/56 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)
C08K 7/18 (2006.01)
(2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

作為水分子之擴散阻障物的澆鑄組合物

CASTING COMPOSITION AS DIFFUSION BARRIER FOR WATER MOLECULES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種基於透明環氧或聚矽氧樹脂之澆鑄組合物，其特定言之係用於較佳發射白光之電致發光元件。該澆鑄組合物經由使用玻璃及/或矽石粒子，用作水分或水分子之擴散阻障物。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a casting composition based on a transparent epoxy or silicone resin, in particular for uses in an electroluminescent component, which preferably emits white light. The casting composition serves as diffusion barrier for moisture or water molecules through the use of glass and/or silica particles.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	聚矽氧/環氧樹脂
2	玻璃或矽石薄片
3	LED晶片
4	磷光體粒子
5	擴散阻障層
6	水擴散進入

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種基於透明環氧或聚矽氧樹脂之澆鑄組合物，其特定言之係用於較佳發射白光之電致發光元件；且關於一種用於製備此類型之澆鑄組合物之方法。本發明澆鑄組合物經由使用玻璃或矽石薄片用作水分子之擴散阻障物。

【先前技術】

市售白光pc-LED係由在藍色光譜區域發光之晶片及由聚矽氧或環氧樹脂組成之塗層組成，該樹脂中存在一或多種磷光體。

該等磷光體經常係基於矽酸鹽、硫化物、氮化物或氮氧化物材料。此等物質具有在存在極少量水分時分解之特性。

在原矽酸鹽磷光體之情況下，此特定言之係適用於包含高濃度銪之綠色磷光體。存在於空氣中之水分經由該聚矽氧或環氧樹脂基質擴散至該等磷光體粒子中。此導致的結果係：由於該磷光體之分解，其亮度隨時間降低並退化。此係與白光pc-LED之性能下降相關：首先，該LED之色點改變。此外，存在於該晶片之LED中之反射體及電連接受到硫化物或(氧)氮化物磷光體之水解產物之腐蝕破壞。

由於需要更換LED而產生之成本阻礙白光LED快速取代效率低下且壽命較短之白熾燈、鹵素燈、螢光燈。

EP 862794揭示一種由環氧樹脂組成並包括無機磷光體

顏料之波長轉換澆鑄組合物。爲了減少聚結物形成，該等磷光體顏料可具有聚矽氧塗層。

【發明內容】

因此，本發明之目標係提供一種澆鑄組合物，其不具有一或多個上述缺點。

現已驚人地發現：在包含聚矽氧或環氧樹脂基質之澆鑄組合物中，可藉由將薄片型無機粒子引入該基質中來避免由微量擴散水所造成之磷光體之分解。該等由玻璃或矽石組成之薄片型粒子係用作水分子之有效擴散阻障物。此外，可將該等薄片型粒子分散於該聚矽氧或環氧樹脂中，且可將其直接塗佈於LED之磷光體塗層上作為分離的擴散阻障層(圖1A或1B)。

因此，本發明係關於一種基於至少一種透明聚矽氧或環氧樹脂之澆鑄組合物，其包含無機磷光體粒子及較佳呈薄片形式之玻璃及/或矽石粒子、及UV或藍色發光二極體。

在一較佳實施例中，該等玻璃或矽石粒子及該等磷光體粒子係均勻分佈於該澆鑄組合物中(參見圖1A)。

在另一較佳實施例中，該等薄片型玻璃或矽石粒子在該澆鑄組合物中係以平面平行方式分散及配向，且係直接配置於另一僅包含該等磷光體粒子之澆鑄組合物上作為分離的擴散阻障層(參見圖1B)。

該等玻璃及矽石粒子較佳係直徑為5至20 μm，且厚度為0.1至5 μm。

該等磷光體粒子之平均粒徑d_{50}較佳係<20 μm。

該等薄片型玻璃及矽石粒子之作用係基於以下事實：在包含聚矽氧或環氧樹脂基質之澆鑄組合物中，阻斷水分子之擴散路徑。此係經由該等粒子在某些區域中之平面平行配向且經由該等薄片在垂直方向之偏移配置而發生(參見圖2)。

由於玻璃或矽石粒子具有與該聚矽氧或環氧樹脂基質近似折射率(在n=1.4至1.5之範圍內)之事實，因此該白光LED之光學特性不會受到不利影響。由於該等薄片型粒子之微散射特性(該等粒子邊緣之作用)，所以亮度與顏色溫度之均勻性在超過該白光LED之角度範圍下改善。

爲了改善該等薄片型玻璃及/或矽石粒子在環氧或聚矽氧樹脂中之分散性，該等粒子可經表面塗覆。隨後，藉由濕式化學方法或藉由氣相沉積法，用聚矽氧/矽烷塗覆該等薄片型粒子。該等有機矽化合物與該等薄片型粒子之表面OH基團反應。藉由修飾該等矽化合物之有機鏈來控制該等粒子之所需疏水性、寡聚物/聚合物鏈之結構及對該樹脂之偶聯(物理及/或化學偶聯)。

該等磷光體粒子較佳由以下磷光體材料中之至少一者組成：

$(Y,Gd,Lu,Sc,Sm,Tb)_3(Al,Ga)_5O_{12}$:Ce(含或不含Pr)、$(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu、$YSiO_2N$:Ce、$Y_2Si_3O_3N_4$:Ce、$Gd_2Si_3O_3N_4$:Ce、$(Y,Gd,Tb,Lu)_3Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x$:Ce、$BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu、$SrAl_2O_4$:Eu、$Sr_4Al_{14}O_{25}$:Eu、$(Ca,Sr,Ba)Si_2N_2O_2$:Eu、$SrSiAl_2O_3N_2$:Eu、$(Ca,Sr,Ba)_2$

Si_5N_8:Eu、$CaAlSiN_3$:Eu、鋅鹼土金屬原矽酸鹽、銅鹼土金屬原矽酸鹽、鐵鹼土金屬原矽酸鹽、鉬酸鹽、鎢酸鹽、釩酸鹽、III族氮化物、氧化物(在各情況下係個別物質)或其與一或多種活化劑離子(如Ce、Eu、Mn、Cr及/或Bi)之混合物。

用於製備白色發光光電元件之特佳無機磷光體粒子係原矽酸鹽。

用於製備該磷光體粒子之起始物質係由基質物質(例如，釔、鋁、釓等之鹽溶液)及至少一種摻雜劑(例如鈰)組成。適宜的起始物質係無機及/或有機物質，如硝酸鹽、鹵化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、羧酸鹽、醇化物、乙酸鹽、草酸鹽、硫酸鹽、有機金屬化合物、金屬、半金屬、過渡金屬及/或稀土金屬之氫氧化物及/或氧化物，其等係溶於及/或懸浮於無機及/或有機液體中。較佳係使用包含必要化學計量比之相應元素之混合硝酸鹽溶液、氯化物或氫氧化物溶液。

此外，根據本發明之目標係藉由以下方法實現：一種用於製備包括無機磷光體粒子及玻璃及/或矽石粒子及UV或藍色發光二極體之基於至少一種透明聚矽氧或環氧樹脂之澆鑄組合物之方法，其特徵為以下製程步驟：

a) 將無機磷光體粒子與粉狀玻璃及/或矽石粒子均勻混合；

b) 將磷光體與玻璃或矽石粒子之混合物分散於該透明聚矽氧或環氧樹脂中；

c) 用包含該磷光體及該等玻璃及/或矽石粒子之聚矽氧或環氧樹脂塗佈該藍色發光二極體；

d) 固化該塗層。

該塗層之固化係在120與180℃之間的溫度(較佳係150℃)下進行。

藉由習知方法，經由帶式製程自對應的鹼金屬鹽(例如，針對矽石，自鉀或鈉之水-玻璃溶液)製備該等玻璃及矽石粒子。該製備方法係詳細描述於EP 763573、EP 608388及DE 19618564中。

此外，本發明係關於一種用於製備包括無機磷光體粒子及玻璃及/或矽石粒子及UV或藍色發光二極體之基於至少一種透明聚矽氧或環氧樹脂之澆鑄組合物之方法，其特徵為以下製程步驟：

a) 將該等無機磷光體粒子分散於聚矽氧或環氧樹脂中；

b) 用磷光體粒子與聚矽氧或環氧樹脂之混合物塗佈該發光二極體；

c) 固化該塗層；

d) 將該等玻璃或矽石粒子分散於聚矽氧或環氧樹脂中；

e) 藉由塗佈該固化磷光體塗層，製備擴散阻障層；

f) 固化該擴散阻障層。

此外，較佳係藉由濕式化學方法或藉由氣相沉積法，利用有機矽化合物(如聚矽氧或矽烷)表面塗覆該等薄片型玻

璃或矽石粒子。如上所述，藉由此塗層來改善對該環氧或聚矽氧樹脂之偶聯。

可將光散射粒子(所謂之漫射體(例如，CaF_2))另外添加至該澆鑄組合物中。此有利於進一步優化該半導體元件之顏色印象及發光特性。

此外，該澆鑄組合物亦可包括促黏劑、疏水處理劑、加工助劑及/或觸變劑。可使用之觸變劑係例如熱原矽酸。該觸變劑用於稠化該環氧樹脂，以避免該等磷光體粒子之沉降。適宜的加工助劑係例如二醇醚。

可使用之促黏劑係(例如)官能性烷氧基矽氧烷，其改善磷光體粒子與樹脂之間的黏著性。

可使用之疏水處理劑係(例如)液體聚矽氧蠟，其同樣係用於修飾該磷光體粒子之表面。

本發明UV或藍色發光二極體係一種包含發光銦鋁鎵氮化物(特別係式$In_iGa_jAl_kN$者，其中$0\leq i$、$0\leq j$、$0\leq k$，且$i+j+k=1$)之光源。

此類型光源之可能形式係熟習此項技術者已知。此等可係各種結構之發光LED晶片。

【實施方式】

在下文中將參考諸多說明性實施例更詳細地解釋本發明。

以下實例意欲闡述本發明。然而，其等不應被視為限制性。可用於各製法中之所有化合物或組分係已知及市售或可藉由已知方法合成。該等實例中所指定之溫度係始終以

℃計。此外，毋庸贅言，在該描述及該等實例中，該等組合物中之組分之添加量相加總是100%。所給定之百分比數據應始終在給定背景下考慮。然而，其等通常係關於所指定之部份量或總量之重量。

實例

實例1：具有官能基之薄片型玻璃或矽石粒子之塗層

1.A)針對環氧聚合物之矽烷化：

在強力攪拌下，將100 g矽石或玻璃粒子懸浮於1350 ml去離子水中。使用5重量%H_2SO_4，將該懸浮液之pH調整至pH=6.5，並將該懸浮液加熱至75℃。隨後，在中度攪拌下，將4.0 g Silquest A-186[β-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷]與Silquest A-1310[γ-異氰酸根基丙基三乙氧基矽烷]之1：1混合物歷時60分鐘計量加入該懸浮液中。當完成該添加時，隨後攪拌該混合物15分鐘，以使該等矽烷完全偶聯至該表面。藉由5重量% H_2SO_4，將pH校正至6.5。

隨後，將該懸浮液過濾，並用去離子水清洗該濾餅直至不含鹽。在130℃下，乾燥20小時。隨後，藉由40 μm篩子，篩選以此方法獲得之粉末。

1.B)針對聚矽氧樹脂偶聯之矽烷化：

在強力攪拌下，將100 g矽石或玻璃粒子懸浮於1350 ml去離子水中。使用5重量%H_2SO_4，將該懸浮液之pH調整至pH=6.5，並將該懸浮液加熱至75℃。隨後，在中度攪拌下，將6.0 g Silquest A-1110[γ-胺基丙基三甲氧基矽烷]與Silquest A-1524[γ-脲丙基三甲氧基矽烷]之1：2混合物歷時

75分鐘計量加入該懸浮液中。當完成該添加時，隨後攪拌該混合物15分鐘，以使該等矽烷完全偶聯至該表面。藉由5重量%H_2SO_4，將pH校正至6.5。

隨後，將該懸浮液過濾，並用去離子水清洗該濾餅直至不含鹽。在140℃下，乾燥20小時。隨後，藉由40 μm篩子，篩選以此方法獲得之粉末。

1.C)**針對聚矽氧樹脂偶聯之利用乙烯基矽烷之矽烷化：**

在強力攪拌下，將100 g矽石或玻璃粒子懸浮於1350 ml去離子水中。使用5重量%H_2SO_4，將該懸浮液之pH調整至pH=6.8，並將該懸浮液加熱至75℃。隨後，在中度攪拌下，將6.0 g Silquest A-174[γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷]與Silquest A-151[乙烯基三乙氧基矽烷]之1：2混合物歷時90分鐘計量加入該懸浮液中。當完成該添加時，隨後攪拌該混合物15分鐘，以使該等矽烷完全偶聯至該表面。藉由5重量%H_2SO_4，將pH校正至6.5。

隨後，將該懸浮液過濾，並用去離子水清洗該濾餅直至不含鹽。在140℃下，乾燥20小時。隨後，藉由40 μm篩子，篩選以此方法獲得之粉末。

實例2：LED之製法

A)磷光體與薄片型粒子之混合物

於Speedmixer®(轉速3000 rpm，持續時間：5分鐘，室溫)中，製備以下混合物：

將各50 ml之兩種樹脂組分JCR 6122 a及b分別與4重量%之一種綠色原矽酸鹽磷光體及2%之未經塗覆之玻璃或矽

石粒子或薄片型粒子(其等已根據實例1A、B或C相容化)混合。該等薄片型粒子之平均粒徑為5 μm至20 μm，且厚度分佈係自0.1 μm至5 μm。將該兩種樹脂混合物合併，攪拌並脫氣。隨後，將10 ml合併物引入噴射分配器或螺旋計量閥分配器之儲存容器中。將結合之COB(板上晶片)粗LED封裝物置於該分配閥之下方。隨後，使用該分配器，將該樹脂混合物之頂部液態封膠逐滴置於該粗LED封裝物之晶片上。在150℃之乾燥櫃中，處理此等塗層LED1小時，在此期間，該樹脂(=澆鑄組合物)固化。

B)分離的擴散阻障層

於Speedmixer®(轉速3000 rpm，持續時間：5分鐘，室溫)中，製備以下混合物：

將各50 ml之兩種樹脂組分JCR 6122 a及b分別與4重量%之綠色原矽酸鹽磷光體混合。將該兩種樹脂混合物合併，攪拌並脫氣。隨後，將10 ml合併物引入噴射分配器或螺旋計量閥分配器之儲存容器中。將結合之COB(板上晶片)粗LED封裝物置於該分配閥之下方。隨後，使用該分配器，將該樹脂混合物之頂部液態封膠逐滴置於該粗LED封裝物之晶片上。在150℃之乾燥櫃中，處理此等塗層LED1小時，在此期間，該樹脂(=澆鑄組合物)固化。

隨後，再將50 ml之兩種樹脂組分JCR 6122 a及b分別與4重量%之未經塗覆之玻璃或矽石粒子或薄片型玻璃及/或矽石粒子(其等已根據實例1A、B或C相容化)混合。將該兩種樹脂混合物合併，攪拌並脫氣。隨後，將10 ml合併物引

入噴射分配器或螺旋計量閥分配器之儲存容器中。將塗層LED置於該分配閥之下方。隨後，使用該分配器，將由該樹脂混合物與該等薄片型粒子組成之擴散阻障層塗佈至該等塗層LED上。隨後，在150℃之乾燥櫃中，處理此等塗層LED1小時，在此期間，該擴散阻障層之樹脂固化。

【圖式簡單說明】

圖1顯示該等玻璃或矽石薄片於該聚矽氧或環氧樹脂基質中之均勻分佈。1：聚矽氧/環氧樹脂，2：玻璃或矽石薄片，3：LED晶片，4：磷光體粒子；B)分離的擴散阻障層；5：由僅包括該等薄片型粒子之聚矽氧/環氧樹脂基質組成之擴散阻障層；6：水擴散進入。

圖2：1：玻璃或矽石粒子。該等薄片型粒子係平行配向且在垂直方向上重疊，此有效地避免水擴散。

圖3：**1**：50個具有分離的水擴散阻障層之LED之光通量之平均測量值。

2：50個具有水擴散阻障物之LED之光通量之平均測量值。此處已將綠色原矽酸鹽磷光體與薄片型粒子混合。

3：50個不含水擴散阻障物之LED之光通量之平均測量值。

【主要元件符號說明】

圖1

1	聚矽氧/環氧樹脂
2	玻璃或矽石薄片
3	LED晶片

4	磷光體粒子
5	擴散阻障層
6	水擴散進入

圖 2

1	玻璃或矽石粒子

七、申請專利範圍：

1. 一種包括基於至少一種透明聚矽氧樹脂之澆鑄組合物的電致發光元件，該澆鑄組合物包括無機磷光體粒子及薄片型玻璃及/或薄片型矽石粒子及UV或藍色發光二極體，其中該等薄片型玻璃及/或薄片型矽石粒子具有5至20 μm之直徑及0.1至5 μm之厚度。

2. 如請求項1之電致發光元件，其特徵在於：該等薄片型玻璃及/或薄片型矽石粒子及該等磷光體粒子係均勻分佈於該澆鑄組合物中。

3. 如請求項1之電致發光元件，其特徵在於：該等薄片型玻璃及/或薄片型矽石粒子在該澆鑄組合物中係以平面平行之方式分散及配向，且係直接配置於另一僅包括該等磷光體粒子之澆鑄組合物上作為分離的擴散阻障層。

4. 如請求項1至3中任一項之電致發光元件，其特徵在於：該等磷光體粒子之平均粒徑d_{50}係<20 μm。

5. 如請求項1至3中任一項之電致發光元件，其特徵在於：該等無機磷光體粒子係選自以下之群：

$(Y,Gd,Lu,Sc,Sm,Tb)_3(Al,Ga)_5O_{12}$:Ce(含或不含Pr)、$(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu、$YSiO_2N$:Ce、$Y_2Si_3O_3N_4$:Ce、$Gd_2Si_3O_3N_4$:Ce、$(Y,Gd,Tb,Lu)_3Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x$:Ce、$BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu、$SrAl_2O_4$:Eu、$Sr_4Al_{14}O_{25}$:Eu、$(Ca,Sr,Ba)Si_2N_2O_2$:Eu、$SrSiAl_2O_3N_2$:Eu、$(Ca,Sr,Ba)_2Si_5N_8$:Eu、$CaAlSiN_3$:Eu、鋅鹼土金屬原矽酸鹽、銅鹼土金屬原矽酸鹽、鐵鹼土金屬原矽酸鹽、鉬酸鹽、鎢酸

鹽、釩酸鹽、III族氮化物、氧化物(在各情況下係個別物質)或其與一或多種活化劑離子(如Ce、Eu、Mn、Cr及/或Bi)之混合物。

6. 如請求項5之電致發光元件，其特徵在於：該等無機磷光體粒子係原矽酸鹽。

7. 一種製備如請求項1至6中任一項之電致發光元件的方法，其特徵為以下製程步驟：

a)將無機磷光體粒子與粉狀薄片型玻璃及/或薄片型矽石粒子均勻混合；

b)將磷光體與薄片型玻璃及/或薄片型矽石粒子之混合物分散於該透明聚矽氧樹脂中；

c)用包含該磷光體及該等薄片型玻璃及/或薄片型矽石粒子之聚矽氧樹脂塗佈該藍色發光二極體；

d)固化該塗層。

8. 一種製備如請求項1至6中任一項之電致發光元件的方法，其特徵為以下製程步驟：

a)將該等無機磷光體粒子分散於聚矽氧樹脂中；

b)用磷光體粒子與聚矽氧樹脂之混合物塗佈該發光二極體；

c)固化該塗層；

d)將該等薄片型玻璃或薄片型矽石粒子分散於聚矽氧樹脂中；

e)藉由塗佈該固化磷光體塗層，製備擴散阻障層；

f)固化該擴散阻障層。

9. 如請求項7或8之方法，其特徵在於：該等薄片型玻璃及/或薄片型矽石粒子係經有機矽化合物表面塗覆。

八、圖式：

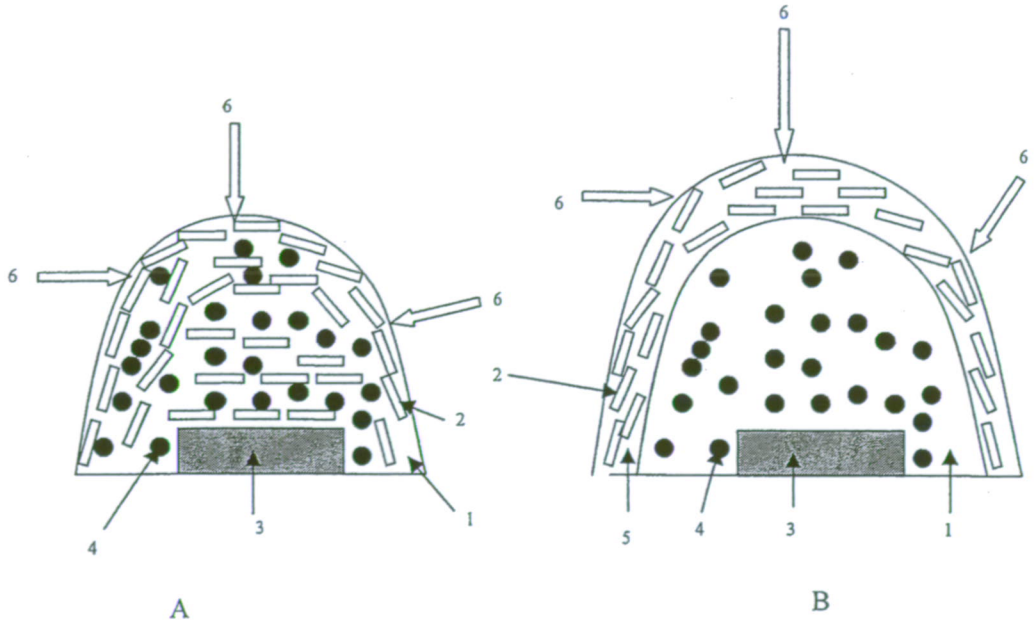

圖 1

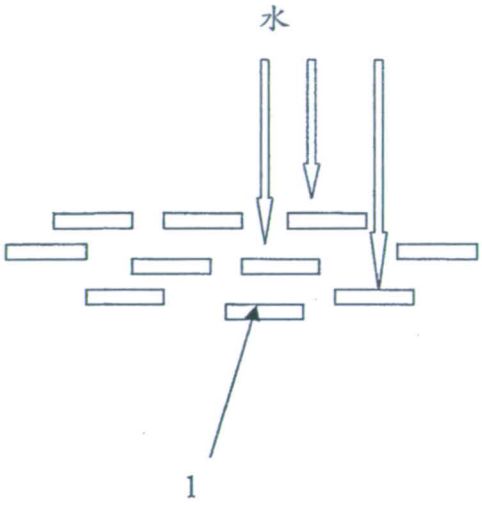

圖 2

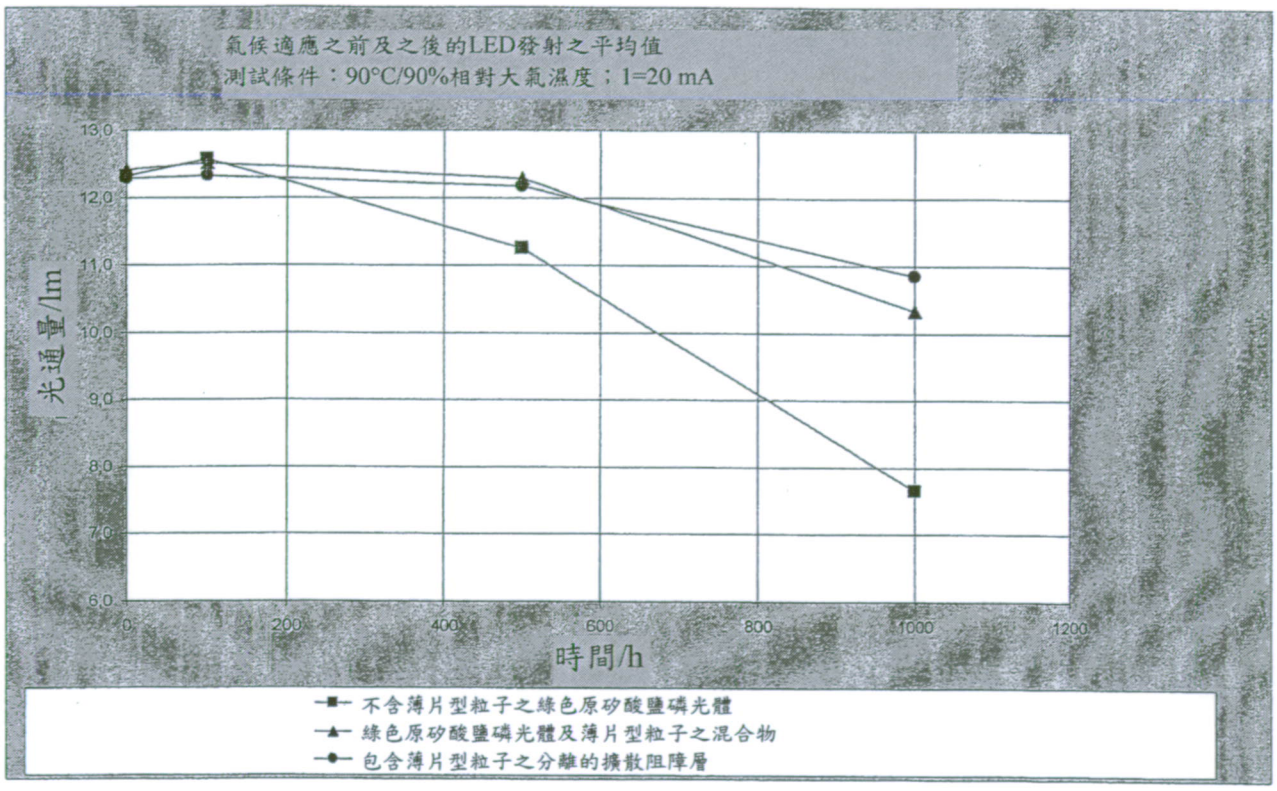
氣候適應之前及之後的LED發射之平均值
測試條件：90°C/90%相對大氣濕度；I=20 mA
光通量/lm
13,0
12,0
11,0
10,0
9,0
8,0
7,0
6,0
0
200
400
600
800
1000
1200
時間/h
不含薄片型粒子之綠色原矽酸鹽磷光體
綠色原矽酸鹽磷光體及薄片型粒子之混合物
包含薄片型粒子之分離的擴散阻障層

圖 3