



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90109000.X

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

H01L 31/0203

(43) 公开日 1991年6月12日

[22] 申请日 90.9.29

[30] 优先权

[32] 89.9.29 [33] JP [31] 254538/89

[71] 申请人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 贺内觉太郎 友重彻 白田昭司

北山英幸 高木俊和

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨丽琴

H01L 33/00 G02B 1/04

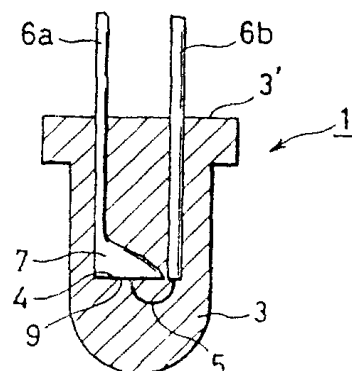
C09K 3/10 C08L 83/04

说明书页数: 21 附图页数: 1

[54] 发明名称 光发射或接收装置及其制作方法

[57] 摘要

一种光发射或接收装置,包括一个涂覆有硅氧烷树脂成分的光发射或接收元件和一个用于封装上述光发射或接收元件的密封装置,所说的密封装置是由含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物的聚合物构成的。此装置具有更好的耐气候性能,防化学腐蚀性、硬度、透明度之类的光学特性和防潮性能。



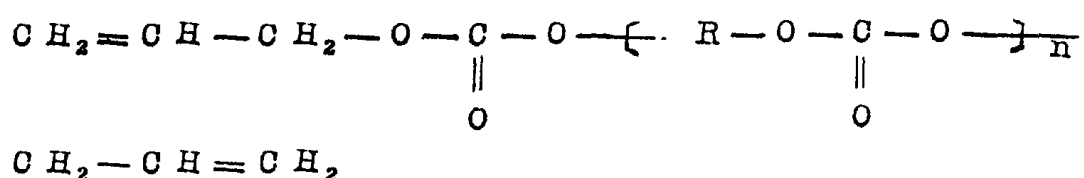
43

## 权 利 要 求 书

1. 一种光发射或接收装置，包括涂有一种硅氧烷树脂成份的光发射或接收元件和一密封上述光发射或接收元件的密封装置，所述的密封装置由包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物的聚合物构成。

2. 根据权利要求1所述的光发射或接收装置，其中所述的包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物，是一种可聚合的液态成份，它包括脂肪族、脂环族或芳香族二元醇的二(烯丙基碳酸酯)的单体、齐聚物或其混合物。

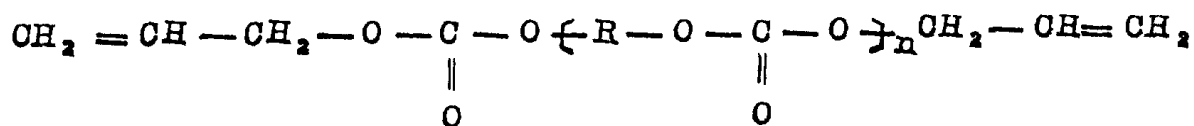
3. 根据权利要求1所述的光发射或接收装置，其中所述的包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物，是一种可聚合的液态成份，它包括(a')脂肪族、脂环族或芳香族二元醇的二(烯丙基碳酸酯)的单体、齐聚物或其混合物，有如下分子式：



其中R是脂肪族、脂环族或芳香族二元醇的剩余基，而且n值或其平均值在1~10的范围内。

4. 根据权利要求1所述的光发射或接收装置，其中所述的包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物，是一种可聚合的液态成份，它包括：

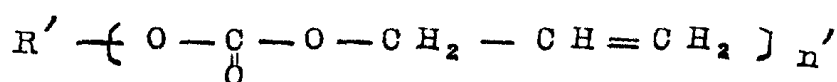
(a'')重量占10~90%的具有下列通式的脂肪族、脂环族或者芳香族二元醇的二(烯丙基碳酸酯)的齐聚物或其混合物



其中R是脂肪族、脂环族或芳香族二元醇的剩余基，而且n值或其平均值在1~10之间，但须使二元醇二(烯丙基碳酸酯)单体含量选择为齐聚物重量的50%之内；

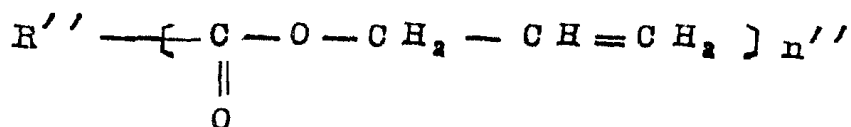
(b)重量占0~90%的一种化合物，它选自下述一组化合物：

(b-1)脂肪族、脂环族或芳香族二元或三元醇的单体二或三(烯丙基碳酸酯)，其通式为：



其中R'为二元或三元醇的剩余基，n'等于2或3；或者选其混合物，但须使二元或三元醇的齐聚二(烯丙基碳酸酯)或者二元或三元醇的聚(烯丙基碳酸酯)的含量占单体或混合物重量的30%以内；

(b-2)脂肪族或芳香族二或三羧酸的烯丙基酯，其通式为



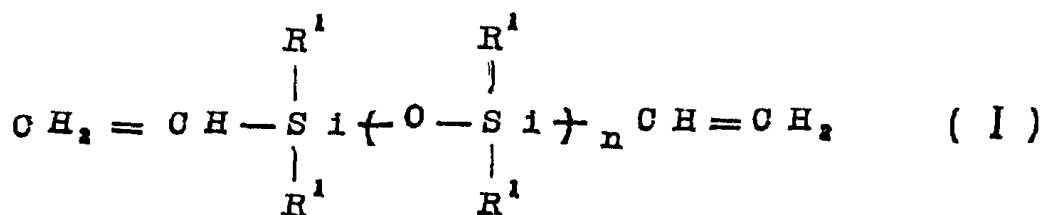
其中R''为二或三羧酸的剩余基，n''等于2或3；

(b-3)三烯丙基氰尿酸酯和三烯丙基异氰尿酸酯，以及

(c)重量占0~30%的丙烯酸或乙烯基单体；但须使(b)和(c)组份的总和大于0。

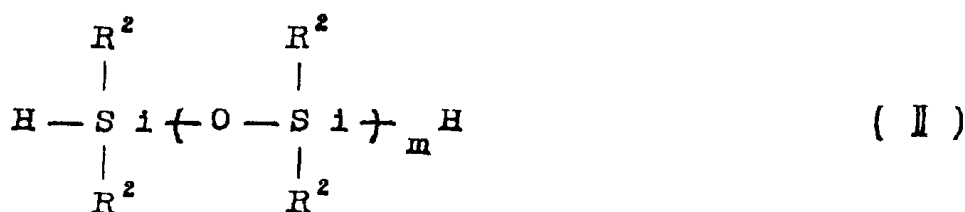
5. 根据权利要求1所述的光发射或接收装置，其中所述的硅氧烷树脂成份，包括由

一种用下式(I)表示的有机多分子硅醚



其中 $\text{R}^1$ 可任意地从包含有卤素原子、取代或未被取代的单价烃、烷氧基以及烷酰基这类中选取，而且 $n$ 为一个正整数，

和一种用下式(II)表示的有机多分子硅醚

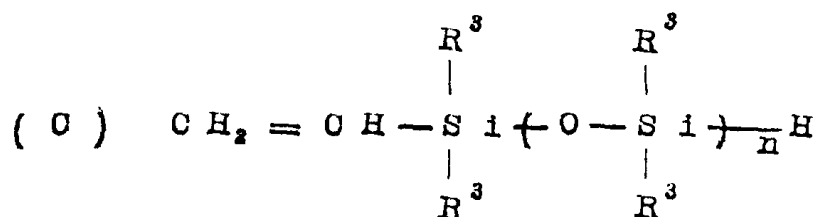


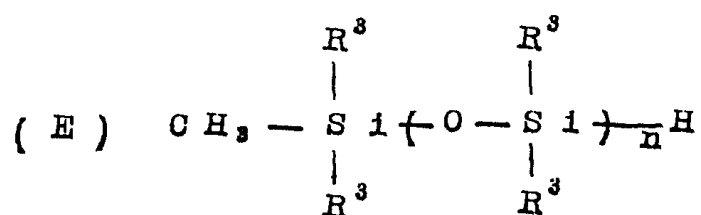
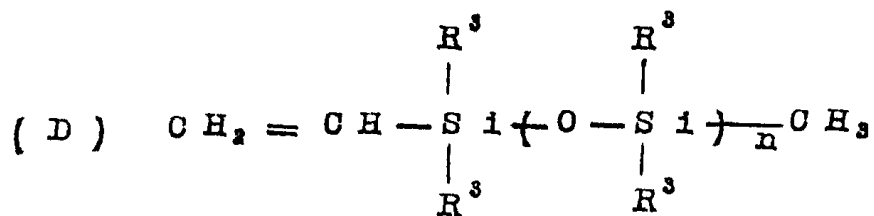
其中 $\text{R}^2$ 可独立地从包含氢原子和通式(I)中 $\text{R}^1$ 所表示的基团在内的这一类中任选，而且 $m$ 是一个正整数，

反应的产物构成。

6. 根据权利要求5所述的光发射或接收装置，其中所使用的有机多分子硅醚(I)和(II)的重量比(I):(II)是在50:1到5:1的范围内。

7. 根据权利要求5所述的光发射或接收装置，其中所述的反应产物，进一步还包括至少另外一种从具有下式的有机多分子硅醚(C)、(D)和(E)中选取的有机多分子硅醚：





其中 $\text{R}^3$ 是独立地从 $\text{R}^2$ 所表示的基团中选的，而且 $n$ 为一个正整数。

8. 一种制作光发射或接收装置的方法，包括

把涂有硅氧烷树脂成份的光发射或接收元件放在一个铸模里；

将一种由包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物构成的密封剂浇铸入模子中；

使上述密封剂聚合，并

从铸模中取出封装好的光发射或接收元件即制成光发射或接收装置。

9. 一种制作光发射或接收装置的方法，包括

把涂有硅氧烷树脂成份的光发射或接收元件放在一个铸模里；

将一种由包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物构成的密封剂浇铸入模子中；

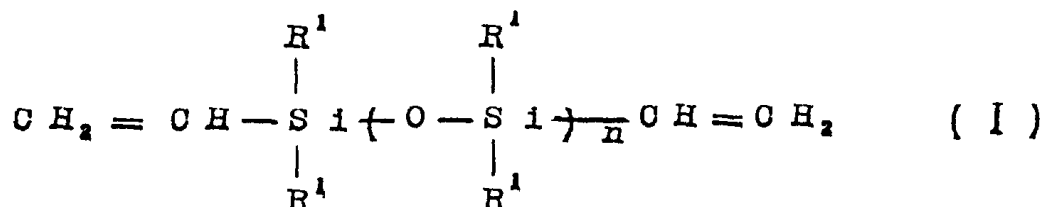
当所述密封剂的表面处在一种氧气浓度在1%以下的惰性气体气氛中时，让上述密封剂聚合，并

从铸模中取出封装好的光发射或接收元件即制成光发射或接收装置。

10. 根据权利要求8或9所述的制作光发射或接收装置的方法，

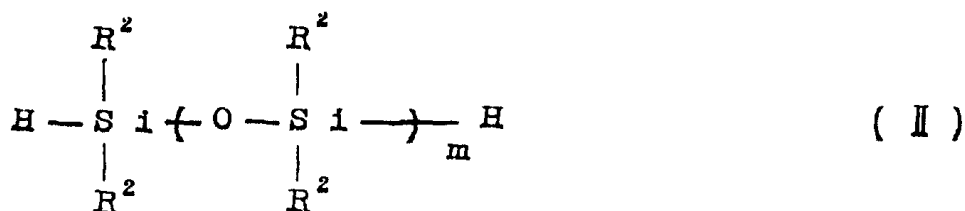
其中所述的硅氧烷树脂成份，包括由

一种用下式 ( I ) 表示的有机多分子硅醚



其中  $\text{R}^1$  可任意地从包含有卤素原子、取代或未被取代的单价烃、烷氧基以及烷酰基这类中选取，而且  $n$  为一个正整数，

和一种用下式 ( II ) 表示的有机多分子硅醚

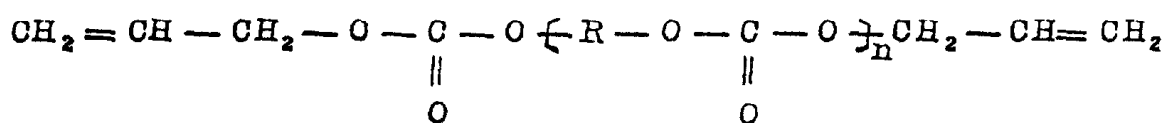


其中  $\text{R}^2$  可独立地从包含氢原子和通式 ( I ) 中  $\text{R}^1$  所表示的基团在内的这一类中选，而且  $m$  是一个正整数，

反应的产物构成。

11. 根据权利要求 8 或 9 所述制作光发射或接收装置的方法，其中所述包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物，是一种可聚合的液态成份，它包括：

( a' ) 重量占 10~90% 的具有下列通式的脂肪族、脂环族或者芳香族二元醇的二(烯丙基碳酸酯)的齐聚物或其混合物

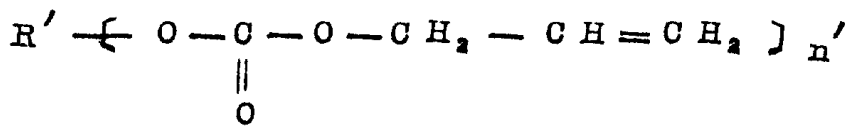


其中  $\text{R}$  是脂肪族、脂环族或芳香族二元醇的剩余基，而且  $n$  值或其平均值

在 1~10 之间，但须使二元醇二(烯丙基碳酸酯)单体含量选择为齐聚物重量的 50% 之内；

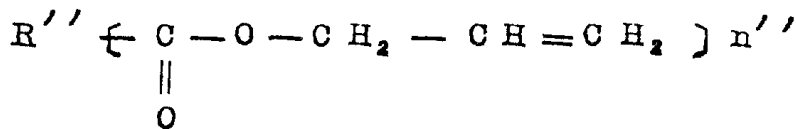
(b) 重量占 0~90% 的一种化合物，它选自下述一组化合物：

(b-1) 脂肪族、脂环族或芳香族二元或三元醇的单体二或三(烯丙基碳酸酯)，其通式为：



其中  $R'$  为二元或三元醇的剩余基， $n'$  等于 2 或 3；或者选其混合物，但须使二元或三元醇的齐聚二(烯丙基碳酸酯)或者二元或三元醇的聚(烯丙基碳酸酯)的含量占单体或混合物重量的 30% 以内；

(b-2) 脂肪族或芳香族二或三羧酸的烯丙基酯，其通式为：



其中  $R''$  为二或三羧酸的剩余基， $n''$  等于 2 或 3；

(b-3) 三烯丙基氰尿酸酯和三烯丙基异氰尿酸酯，以及

(c) 重量占 0~30% 的丙烯酸或乙烯基单体；但须使 (b) 和 (c) 组份的总和大于 0。

12. 一种制作光发射或接收装置的方法，包括：

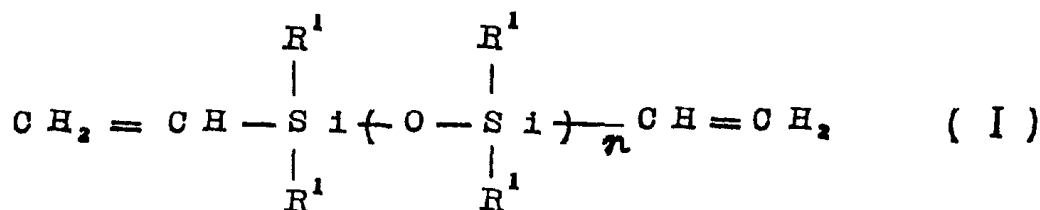
把涂有硅氧烷树脂成份的光发射或接收元件放在一个铸模里；

将一种由包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物构成的密封剂浇铸入模子中，并且

当在所述密封剂上存在一层液体，此液体对所述密封剂的溶解度低且密度也比后者低时，让所述密封剂聚合。

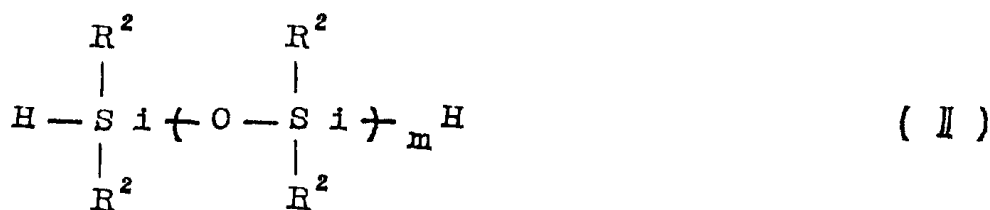
13. 根据权利要求12所述制作光发射或接收装置的方法, 其中所述的硅氧烷树脂成份, 包括由:

一种用下式(I)表示的有机多分子硅醚



其中 $\text{R}^1$ 可任意地从包含有卤素原子、取代或未被取代的单价烃、烷氧基以及烷酰基这类中选取, 而且 $n$ 为一个正整数,

和一种用下式(II)表示的有机多分子硅醚



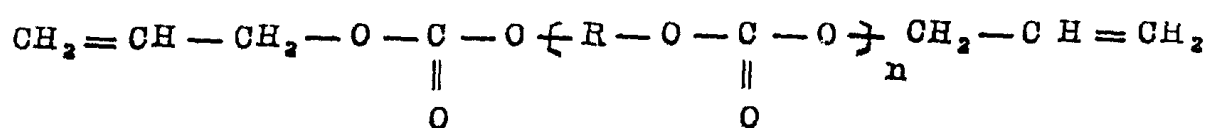
其中 $\text{R}^2$ 可以独立地从包含氢原子和通式(I)中 $\text{R}^1$ 所表示的基团在内的这一类中任选, 而且 $m$ 是一个正整数,

反应的产物构成。

14. 根据权利要求12所述制作光发射或接收装置的方法, 其中所述的液体是一种低分子量的液态合成烃类聚合物、一种液态烃类混合物, 或者是它们的混合物。

15. 根据权利要求12所述制作光发射或接收装置的方法, 其中所述的包含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物, 是一种可聚合的液态成份, 它包括

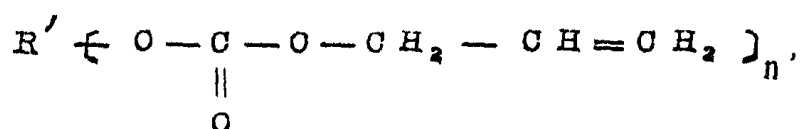
(a'') 重量占10~90%的具有下列通式的脂肪族、脂环族或者芳香族二元醇的二(烯丙基碳酸酯)的齐聚物或其混合物:



其中R是脂肪族、脂环族或芳香族二元醇的剩余基，而且n值或其平均值在1—10之间，但须使二元醇二(烯丙基碳酸酯)单体含量选择为齐聚物重量的50%之内；

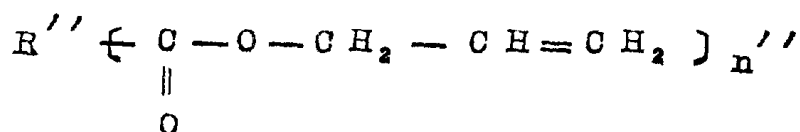
(b) 重量占0~90%的一种化合物，它选自下述一组化合物：

(b-1) 脂肪族、脂环族或芳香族二元或三元醇的单体二或三(烯丙基碳酸酯)，其通式为：



其中R'为二或三元醇的剩余基，n'等于2或3；或者选其混合物，但须使二或三元醇的齐聚二(烯丙基碳酸酯)或者二或三元醇的聚(烯丙基碳酸酯)的含量占单体或混合物重量的30%以内；

(b-2) 脂肪族或芳香族二或三羧酸的烯丙基酯，其通式为：



其中R''为二或三羧酸的剩余基，n''等于2或3；

(b-3) 三烯丙基氰尿酸酯和三烯丙基异氰尿酸酯，以及

(c) 重量占0~30%的丙烯酸或乙烯基单体；但须使(b)和(c)组份的总和大于0。

## 光发射或接收装置及其制作方法

本发明涉及光发射或接收装置(或部件),诸如发光二极管(LED)、激光二极管和光敏器件,更确切地说,涉及的是耐气候性能、抗化学腐蚀性、硬度、防潮或防水性能及光学特性均有改善的光发射或接收装置。

已有技术的光发射或接收装置,诸如发光二极管、激光二极管和光敏器件,是通过浇铸并聚合环氧树脂从而整体封装发光二极管和类似元件而制造出来的。

但是,用环氧树脂封装的光发射或接收装置有如下缺陷:

(1) 由于环氧树脂的耐气候性能差,故其在户外的使用受到限制。这是因为在户外使用时,随着时间的流逝,光发射元件的发光本领会急剧下降;而且光接收元件随着时间的流逝,光接收灵敏度也要下降。

(2) 由于固化环氧树脂需要5到20个小时长的时间,因此光发射或接收装置的生产效率很低。

(3) 由于环氧树脂在浇铸聚合之后脱模特性差,导致光发射或接收装置的生产效率低。

如果用脱模剂来帮助脱模,那么粘在环氧树脂封装表面上的脱模剂必须除掉,从而使生产工艺复杂化。

本发明的目的之一是要克服上述已有技术的缺点,提供一种耐气候性能、抗化学腐蚀性、硬度、防潮和光学特性均有改善的光发射或接收装置。

根据本发明提供的光发射或接收装置,包括一个复盖着硅氧烷树

脂的光发射或接收元件及一个封装上述光发射或接收元件的密封装置，所述的密封装置由一种含有二烯丙基化合物的单体、齐聚物或其混合物的聚合物构成。

根据本发明，还提供一种制造这种光发射或接收装置的方法。

图 1 是本发明一个实施例的光发射或接收装置的垂直剖面图；

图 2 为一垂直剖面图，表示根据本发明制造光发射或接收装置的一个实施例。

本发明将参考附图所示的最佳实施例作进一步地详细描述。

图 1 表示本发明的光发射或接收装置的一个最佳实施例。

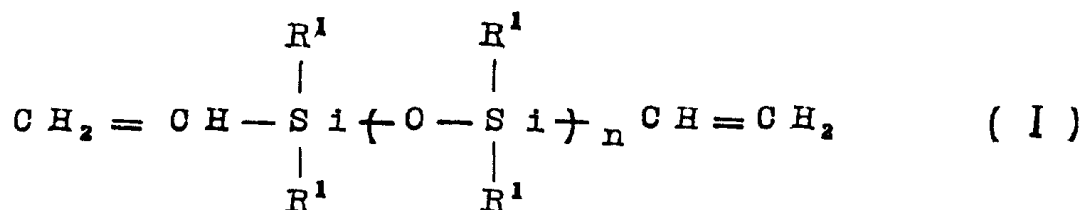
光发射或接收装置 1 可以是任何一种这类装置，而且对于形状没有特别的限制，只要有复盖有特殊的硅氧烷树脂成分 9 的光发射或接收元件 4（例如二极管 4），而且光发射或接收元件 4 是被一种含有特殊封装聚合物的密封装置 3 封装起来的。

一般说来，伸出封装聚合物之外的引线 6 a 和 6 b 是装在封装聚合物 3 的上表面 3' 上的。引线之一 6 a 与模片键合电极 7 相连接，复盖有硅氧烷树脂 9 的光发射或接收元件 4 则固定其上。另一引线 6 b 与如金线这样的键合线相连。键合线 5 则与光发射或接收元件 4 相连接。

引线 6 a 及 6 b 的下部、模片键合电极 7 和键合线 5 被封装在密封聚合物 3 之中。

硅氧烷树脂 9 在本发明中被用于涂复光发射或接收元件 4，一般说来，它由 (A) 每摩尔至少带有两个与硅结合的链烯基的有机多分子硅醚和 (B) 每摩尔至少带有两个与硅结合氢原子的有机多分子硅醚反应的产物构成。

用于获得反应产物的一种典型的有机多分子硅醚 ( A ) 有如下分子式 ( I ) :

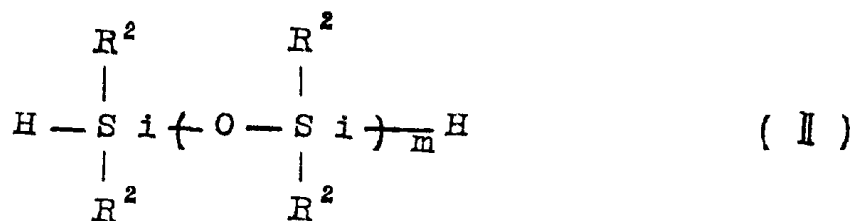


其中  $\text{R}^1$  可以任意地从包含有卤素原子、取代或未被取代的单价烃、烷氧基以及烷酰基这类中选择;  $\text{n}$  为正整数, 最好在 10 到 1500 的范围之内, 而在 200 至 600 之间更佳。

典型的卤素原子包括氯。典型的取代或未被取代的单价烃, 包括烷基如甲基、乙基和丙基, 芳香烃如苯基和苯甲基, 环脂族烃如环己基和双环戊二烯基, 以及链烯基如乙烯基、丙烯基及 1-己烯基。典型的烷氧基, 包括甲氧基、乙氧基、丙氧基。典型的烷酰基, 包括 2-甲基丙烯酰基、丙酰基、乙酰基 ( ethanoyl ) 和乙酰基 ( acetyl )。上述的原子团可以有部分或全部的氢原子被取代基如卤素原子取代。

最佳的有机多分子硅醚 ( A ), 是一个全部的  $\text{R}^1$  均为甲基而  $\text{n}$  为 250 到 300 之间的整数的物质。

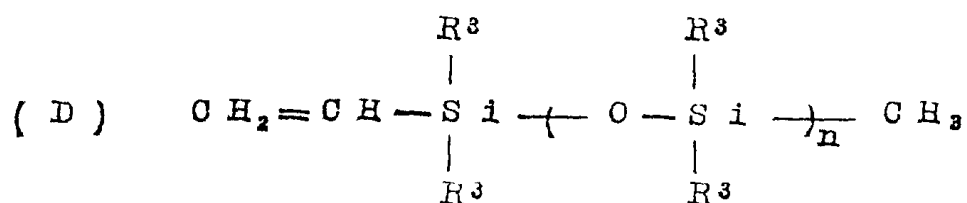
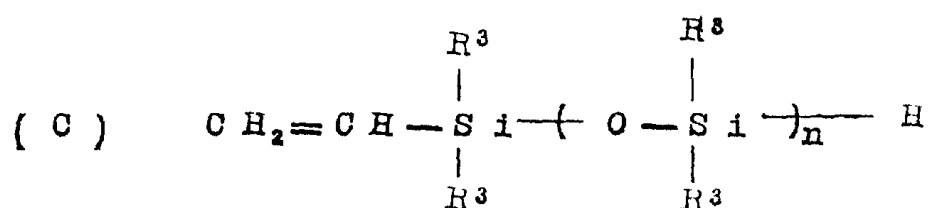
典型的用来获得反应产物的有机多分子硅醚 ( B ), 有如下分子式 ( II )

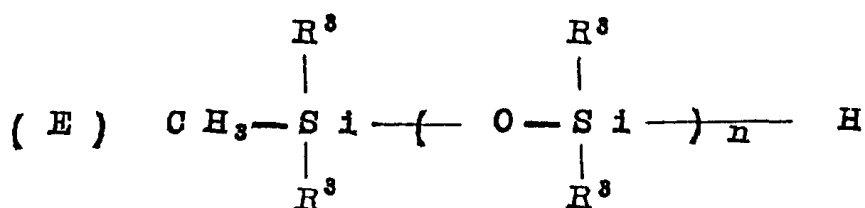


其中 $R^2$  可以从包含氢原子和通式 ( I ) 中 $R^1$  所表示的原子团在内的这一类中任选, 而且 $m$ 是一个正整数, 以在 $10 \sim 1500$  范围内为好, 最好在 $20 \sim 500$  间取值。最佳的有机多分子硅醚 ( B ), 是一个全部 $R^2$  均为甲基而 $m$ 为 $300$ 到 $500$ 之间整数的物质。

在反应过程中, 所使用的有机多分子硅醚 ( A ) 和 ( B ) 的重量比 ( A ) : ( B ) 是在 $50 : 1$ 到 $5 : 1$ 的范围内, 最好是在 $40 : 1$ 到 $10 : 1$ 之间。由有机多分子硅醚 ( A ) 和 ( B ) 按照上述比例混合的硅氧烷树脂成分可与光发射或接收元件牢固粘合, 而且由这种树脂成分形成的薄膜具有足够的机构强度。

本发明中使用的硅氧烷树脂成分, 可以是上述的有机多分子硅醚 ( A ) 和 ( B ) 反应的产物。也还可以采用由有机多分子硅醚 ( A ) 和 ( B ) 以及至少另外一种有机多分子硅醚一同反应的产物, 而另外一种有机多分子硅醚则从有下述公式给出的有机多分子硅醚 ( C )、( D ) 和 ( E ) 中选出:





其中 $\text{R}^3$ 是独立地从 $\text{R}^2$ 所表示的基团中选的,而且 $n$ 是一个正整数,以0到1500之间为好,从20到500更适合。有机多分子硅醚(C)、(D)和(E)合起来可以占被固化的反应混合物总重的30%以内,而以20%以内更合适。

选自铂、钨、银和它们的化合物诸如氯铂酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 的催化剂,可以任选用在反应中以获得有机多分子硅醚(A)和(B)以及可任选的(C)、(D)、(E)的反应产物。如果加催化剂,其重量可以取为有机多分子硅醚(A)和(B)总重量的百万分之一到百万分之一百。

光发射或接收元件4可以用硅氧烷树脂9进行涂复,直接将一种液态涂复混合物加到光发射或接收元件4之上,该混合物包括有机多分子硅醚(A)和(B)以及其它可选的包括催化剂在内的成分,或者把光发射或接收元件4浸入所述液体涂复混合物中,然后将光发射或接收元件4加热到大约80至220°C,最好大约为120至170°C,并持续至少1小时而最好2到6小时,通过有机多分子硅醚(A)和(B)之间的反应而使硅氧烷树脂成分固化。

有机多分子硅醚(A)和(B)可以混合态存放(一瓶或者单一制剂形式),或者也可在使用前再立即混合(两瓶装或两种制剂形式)。

硅氧烷树脂成分9在光发射或接收元件4上涂复可以达到0.5~100 $\mu\text{m}$ 的厚度,最好为1~10 $\mu\text{m}$ 厚。

硅氧烷树脂成分9不仅可以如上述实施例所说的那样涂在光发射

或接收元件上，而且还可涂在其它与光发射或接收元件4相连的部件上，诸如引线6 a和6 b。

本发明所述的光发射或接收装置，由于其光发射或接收元件4上涂上一层硅氧烷树脂9而使其防潮性能得到改善。该层硅氧烷树脂9，由于后面图2将要描述的密封剂13的聚合而缓解了光发射或接收元件4上受的应力。

根据本发明应用在光发射或接收装置中的光发射或接收元件4，并不局限于任何一种特定类型，它可以是发光二极管、半导体激光器、场致发光管、冷阴极放电管、光电二极管及其它。

上述涂有硅氧烷树脂成分9的光发射或接收元件4是被封装以一种特殊的密封聚合物3的，该密封聚合物由一种包含有必要成分二烯丙基化合物的单体、齐聚物或者它们的混合物的聚合物构成。这种包含有必要成分二烯丙基化合物的单体、齐聚物或者它们的混合物，在下文中将称之为密封剂13。

例如此密封剂可以包括脂肪族、脂环族或者芳香族二元醇的二(烯丙基碳酸酯)的单体、齐聚物或其混合物。

这种密封剂的例子包括：

( I ) 一种可共聚的成分，它包含一种有核的卤代苯二羧酸的二烯丙基酯和二甘醇二烯丙基碳酸酯，如在日本专利申请公开59—45312中描述的；

( II ) 一种可共聚的成分，它包含至少一种有核的卤代苯二羧酸的酯(如二烯丙基2,4-二氯对苯二酸酯)和至少一种可由游离基引发聚合的带有一个芳香环并能形成一种折射率至少为1.55的均聚物(例如苯基异丁烯酸酯)的单官能团单体，如在日本专利申请公开

59—8709 中描述的:

(Ⅲ) 一种可共聚的成分, 它包含至少一种双烯丙基碳酸酯或者双-β-甲基烯丙基碳酸酯(例如 1, 4-双(羟基乙氧基)苯双烯丙基碳酸酯), 和至少一种可由游离基引发聚合的带有一个芳香环并能形成一种折射率至少为 1.55 的均聚物(例如苯基异丁烯酸酯)的官能团单体, 如在日本专利申请公开 59—8710 中描述的:

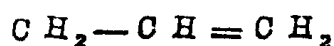
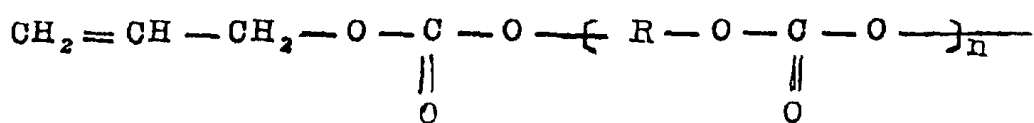
(Ⅳ) 一种可共聚的成分, 它包括一种由单醇(例如 4-苄基-苯酚)与未取代的羧酸或其氯化物(例如丙烯酸或其氯化物)反应所得的单体, 和一种可由游离基引发聚合并能形成一种折射率至少为 1.55 的均聚物(例如苯乙烯)的单体, 如在日本专利申请公开 59—96109 中描述的:

(Ⅴ) 一种可共聚的成分, 它包含一种氯苯甲酸烯丙基酯(例如 2, 3-二氯苯甲酸二烯丙基酯), 和一种双官能团单体(例如四溴邻苯二甲酸二烯丙基酯), 如在日本专利申请公开 59—96113 中描述的:

(Ⅵ) 一种可共聚的成分, 如日本专利申请公开 59—184210 中描述的:

(Ⅶ) 二甘醇双烯丙基碳酸酯; 以及

(Ⅷ) 一种成分, 它包含有 (a') 一种脂肪族、脂环族的或芳香族的二元醇(下文中有时简称为二元醇)的二(烯丙基碳酸酯)的单体、齐聚物或它们的混合物, 其通式为:



其中R 为脂肪族、脂环族或芳香族二元醇的剩余基，n所有的取值或平均取值范围在1~10之间，最好为2到10。

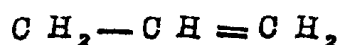
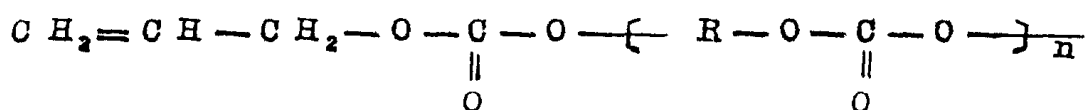
组分 ( a' ) 最好是二烯丙基碳酸酯和一种二元醇反应的产物，其摩尔比为4 : 1 或者更低，最好为2 : 1。

二元醇的优选实例包括：1, 2-亚乙基二醇，1, 3-丙二醇，1, 4-丁二醇，1, 6-己二醇，二甘醇，聚乙二醇，二丙二醇，丙二醇，新戊二醇，三甲基戊烷二醇，环己烷二甲醇，双(羟甲基)三环癸烷，2, 7-降冰片烷二醇， $\alpha$ ,  $\alpha'$ -苯二甲醇，1, 4-双(羟乙氧基苯)，以及2, 2-双[4-(羟乙氧基)苯基]丙烷中的一种或它们的混合物。

本发明中所用密封剂还可以由一种包括下述的 ( a'' )、( b ) 和 ( c ) 组份的液态成分组成。这种密封剂公开在日本专利申请公开 59-140214 中，该文献在此作为参考。

这种液态成分包含有：

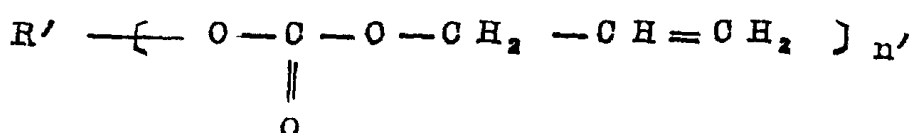
( a'' ) 重量占10~90% 的具有下列通式的脂肪族、脂环族或者芳香族二元醇的二(烯丙基碳酸酯)的齐聚物或其混合物：



其中R是脂肪族、脂环族或芳香族二元醇的剩余基，而且n值或其平均值在1~10之间，最好在2~10之间，但须使二元醇二(烯丙基碳酸酯)单体含量选择为齐聚物重量的50%以内。

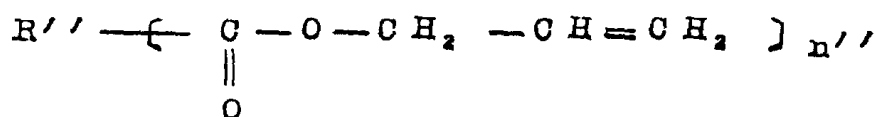
(b) 重量占 0~90% 的一种化合物, 它选自下述一组化合物:

(b-1), 由脂肪族、脂环族的或芳香族的二元或三元醇的单体二或三(烯丙基碳酸酯)构成的, 其通式为:



其中 R' 为二元或三元醇的剩余基, n' 等于 2 或 3; 或者选其混合物, 但须使二元或三元醇的齐聚二(烯丙基碳酸酯)或者二元或三元醇的聚(烯丙基碳酸酯)的含量占单体或混合物重量的 30% 以内;

(b-2), 由开链或芳香族二或三羧酸的烯丙基酯构成的, 其通式为:



其中 R'' 为二或三羧酸的剩余基, n'' 等于 2 或 3;

(b-3), 由三烯丙基氰尿酸酯和三烯丙基异氰尿酸酯构成的; 以及

(c) 重量占 0~30% 的丙烯酸或乙烯基单体; 但须使 (b) 和 (c) 组份的总和大于 0。

最佳的组份 (a'') 是二烯丙基碳酸酯与二元醇在摩尔比为 4 : 1 或更低的条件下反应的产物, 最好是使摩尔比为 2 : 1。二元醇最好从下组化合物中选择: 1, 2-亚乙基二醇, 1, 3-丙二醇, 1, 4-丁二醇, 1, 6-己二醇, 二甘醇, 聚乙二醇, 二丙二醇, 丙二醇, 新戊二醇, 三甲基戊烷二醇, 环己烷二甲醇, 双(羟甲基)

三环癸烷, 2, 7-降冰片烷二醇,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -二苯二甲醇, 1, 4-双(羟乙氧基苯)和 2, 2-双[4-(羟乙氧基)苯基]丙烷。

最佳的组份 (b) 是二烯丙基碳酸酯与二或三元醇以摩尔比 6 : 1 或更高为条件反应的产物, 最好是使摩尔比为 12 : 1。二或三元醇最好从下组化合物中选择: 1, 2-亚乙基二醇, 1, 3-丙二醇, 1, 4-丁二醇, 1, 6-己二醇, 二甘醇, 聚乙二醇, 二丙二醇, 丙二醇, 新戊二醇, 三甲基戊烷二醇, 环己烷二甲醇, 双(羟甲基)三环癸烷, 2, 7-降冰片烷二醇,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -二苯二甲醇, 1, 4-双(羟乙氧基苯), 2, 2-双[4-(羟乙氧基)苯基]丙烷, 三羟甲基丙烷, 以及三(羟乙基)异氰尿酸酯中的一种或其混合物。

组份 (b) 中也包括: 二烯丙基邻苯二甲酸酯, 二烯丙基琥珀酸酯, 二烯丙基己二酸酯, 二烯丙基氯菌酸酯, 二烯丙基甘醇酸酯, 二烯丙基萘二羧酸酯和三烯丙基苯六甲酸酯。

组份 (c) 最好从下列化合物中选择: 乙烯基乙酸酯, 乙烯基苯甲酸酯, 甲基异丁烯酸酯, 苯基异丁烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 甲基马来酸酯, 马来酐以及亚乙烯基二氯中的一种或其混合物。

密封剂也可以由那些可共聚的二烯丙基化合物构成, 诸如二甘醇二烯丙基碳酸酯, 1, 4-双(羟乙氧基)苯的二烯丙基碳酸酯, 和 2, 4-二氯对苯二酸的烯丙基酯, 以及有一个芳香环的乙烯单体如苯基异丁烯酸酯和苯甲基异丁烯酸酯。

上述的密封剂可以包括另外一种单体和填料, 其含量应以不破坏所生成聚合物的物理特性为准。例如单(甲基)丙烯酸化合物, 二(甲基)丙烯酸化合物, 或者不饱和的羧酸如马来酸酐可以重量占聚合物的 30% 以下的量加入; 或者一种硅烷耦合剂如乙烯基三乙氧基

烷可以重量占聚合物的 10% 以下的量添加。

根据本发明的实践，该密封剂进一步还可以包含一种聚合引发剂。

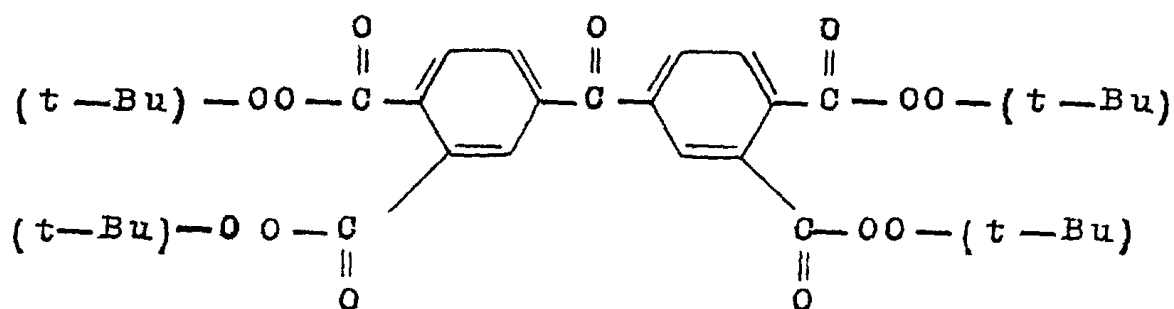
用于使密封剂聚合的聚合引发剂可以是任何一种光致聚合引发剂、热致聚合引发剂和光热致聚合引发剂以及其混合物。

光致聚合引发剂，包括电子束和辐射聚合引发剂也是。

光致聚合引发剂的一个典型例子是 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮。

热致聚合引发剂的例子包括：过氧重碳酸酯如二异丙基过氧重碳酸酯，二-仲丁基过氧重碳酸酯和双环己基过氧重碳酸酯；叔-丁基过氧苯甲酸酯；有机过氧化物如苯甲酰基过氧化物，乙酰基过氧化物，叔-丁基氢过氧化物，枯烯氢过氧化物，二-叔丁基过氧化物，叔-丁基过氧苯甲酸酯，月桂酰过氧化物，二异丙基过氧重碳酸酯，甲基乙基酮过氧化物和二酰基过氧化物；无机过氧化物；以及游离基引发剂如偶氮二异丁腈和偶氮二甲基异丁基腈。

光和热致聚合引发剂的典型例子是有下式的化合物：



用于聚合密封剂的聚合引发剂可以占密封剂重量的 0.1 ~ 10%，最好是占 1 ~ 6%。

根据需要，密封剂可在呈半固化态或在 B 结合阶段使用。

用密封剂密封已涂有硅氧烷树脂成分 9 的元件 4 的方法没有特别的限制，只要该方法能如下所述浇铸元件 4 而形成聚合物 3（参见图 1）。在图 2 中，一根引线 6 a 被接到模片键合电极 7 上，该电极 7 则固定在涂有硅氧烷树脂成分 9 的光发射或接收元件 4 上。另一根引线 6 b 与键合线 5 相连，键合线 5 则连在光发射或接收元件 4 上。

引线 6 a 和 6 b 的下部、模片键合电极 7 和键合线 5 被置于一个铸模 2 中，用密封剂填充铸模 2，使密封剂聚合，如图 2。最好采用下述的封装方法：

(1) 在铸模中当密封剂 1 3 的表面都处在未沾染氧气的或沾染氧浓度占 1% 体积以下的情性气体的气氛中时，使密封剂聚合，氧气的浓度最好在 0.5% 以下，至多在 0.01% 以下则更好。

如果用游离基聚合引发剂在空气中使密封剂聚合，则空气中的氧将消耗活性基团致使与空气接触的聚合密封剂的表面有时会留有粘性液体或凝胶而无法达到足够的分子量。

为了完成聚合以至于要使表面硬度至少达到 2 B 铅笔的硬度，最好至少为 H B 铅笔硬度，聚合进行所处的气氛应是一种情性气体，如氮气和浓度占体积 1% 以下的氧的氩气，最好使氧占 0.5% 以下，占 0.01% 以下则更好。

(2) 在铸模中当密封剂 1 3 的表面上盖上一层液体 8 时，让密封剂 1 3 聚合，而液体 8 对密封剂 1 3 的溶解度低，且密度也比密封剂 1 3 低。

只要对密封剂不怎么溶解并具有低于密封剂的密度，对液体 8 就没有特殊的限制。

液体 8 的密度最好是从 0.7 到 1 克/厘米<sup>3</sup>，而从 0.8 到

0.95 克/厘米<sup>3</sup> 则更好。

密封剂中游离基的消耗可以按方法 ( 1 ) 同样的道理加以控制。

例如液体 8 可以是水，它密封了任何敞开的部分而阻断氧气与密封剂的接触。由于它的蒸气压高，水适合于在相对低的温度下用在聚合反应。

液体 8 也可以是一种液态的具有较低分子量的合成烃类聚合物，或者是一种液态的烃类混合物如矿物油。

合成烃类聚合物的例子包括：聚 (  $\alpha$  - 烯烃 ) 油如聚癸烯-1；烷基芳香油如烷基苯，聚丁烯油或液态聚丁烯；聚己烯；烷基环烷烃油如 2, 4-双环己基-2-甲基戊烷油，以及乙烯- $\alpha$ -烯烃无规则共聚物油如乙烯-丙烯无规则共聚物油。

它们之中适合的是至少具有 500 分子量的那些，更适合的是分子量 1000~10000 的那些。

乙烯- $\alpha$ -烯烃无规则共聚物油也是适合的，它具有数均分子量 (  $M_n$  ) 500 到 5000，尤其适合的是 1500 到 3000 的。

特别适合的是液态的由 30~70 摩尔%的乙烯单元，和 30~70 摩尔%最好是  $C_3$ -<sub>15</sub>，而更好是  $C_3$ -<sub>6</sub> 的  $\alpha$ -烯烃单元组成的低分子量乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物，该共聚物的数均分子量 (  $M_n$  ) 为 1000~5000 而且 Q 值 ( 重均分子量 / 数均分子量 ) 在 3 以内。

当此液体是一种液态的聚烯烃类时，该液体本身就显现出脱模效果，从而大大地方便了脱模操作。在聚合过程的最后，此液态的聚烯烃用有机溶剂如己烷、煤油和三氯乙烯很容易地就可除掉。

( 3 ) 封装方法 ( 1 ) 和 ( 2 ) 可以结合在一起用。

在铸模中当密封剂 13 表面全部复盖有液体 8 并进一步处在氧气浓度在 1% 以下的情性气体气氛中时，使密封剂 13 聚合。

将封装方法 (1) 和 (2) 结合起来用，收到了更好的效果。

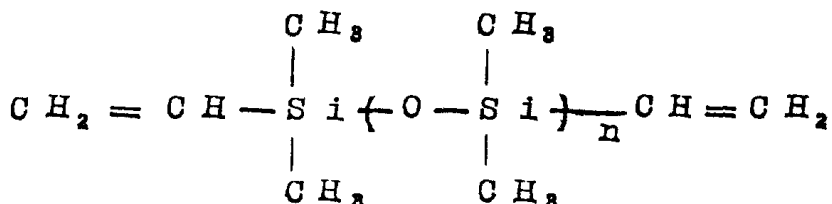
聚合过程可以在由聚合引发剂性质所确定的各种条件下进行。在热致聚合的情况下，可以在加热罐内把反应物加热到大约 30 到 150 °C 的温度，最好约为 40° 到 120 °C 并持续大约 1/2 到 7 2 小时，而最好是 1 至 4 小时，尽管其准确值会随形状和大小的不同而异。在光致聚合的情况下，聚合过程比如可以在功率为 60 到 150 瓦/厘米的高压汞灯下进行，持续照射大约 1 分钟到 2 小时，而最好是在 3 ~ 30 分钟温度约为 40 ~ 120 °C 之间，温度为 60 ~ 100 °C 更好。

本发明的实例以实施例的方式给出如下：

例 1：

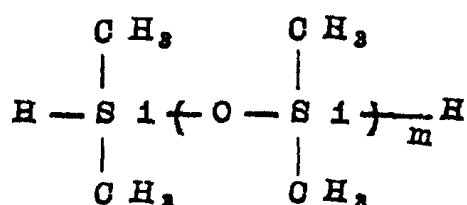
一个带有键合线和引线的 GaAlAs 发光二极管组件在室温下被浸入装有硅氧烷树脂溶液的缸中，即在发光二极管上涂了一层硅氧烷树脂成分。

此硅氧烷树脂溶液是通过在二甲苯中 (A) / (B) 混合比为 20:1 的比例溶解入有机多分子硅醚 (A) 和 (B) 的混合物并稀释至 30% 浓度来制备的，有机多分子硅醚 (A) 由下式表示：



其中 n 为 430，在用胶凝渗透色层分离 (GPC) 法测定时，以聚苯乙烯计有 32000 的数均分子量  $M_n$ ；并且有机多分子硅醚 (B)

由下式表示：



其中  $m$  为 338，在用 GPC 法测定时，以聚苯乙烯计有 25000 的数均分子量。

然后从盛有硅氧烷树脂溶液的缸中取出被浸入的组件，放在热空气烘箱内加热到 150 °C 并持续 4 小时，以使硅氧烷树脂成分固化。此树脂的厚度为 10 μm。

接下来，将获得的带有引线的 GaAlAs 发光二极管组件放入一个内径为 5 mm 深度为 10 mm 的聚丙烯模子中，此时的二极管已经涂有硅氧烷树脂成分。把下面称为密封剂 [A]-1 的一种均匀混合液体成分填充到铸模中。将该模放在一个真空干燥箱内。此干燥箱用氮气驱气，然后逐步从 40 °C 加热到 90 °C，经 3 小时完成聚合过程。在密封剂固化之后，光发射装置从铸模中脱出即得到图 1 所示的装置。

#### 密封剂 [A]-1

(a) 二烯丙基碳酸酯与二甘醇，以摩尔比 2 : 1，在乙醇钠存在的情况下和在日本专利申请公开 56-133246 所述的条件下发生反应的产物 (包括 30% 重量的二甘醇二烯丙基碳酸酯和 70% 重量的低碳酸酯， $n$  为 3 到 10) ..... 55% 重量

(b) 三(羟乙基)异氰尿酸酯的三(烯丙基碳酸酯)，它是由二烯丙基碳酸酯与三(羟乙基)异氰尿酸酯以摩尔比 12 : 1 反应而生成的 ..... 12.4% 重量

- ( c ) 二甘醇二烯丙基碳酸酯 ..... 27.5% 重量
- ( d ) 乙烯乙酸酯 ..... 5% 重量
- ( e ) 聚合引发剂 ( 按重量每 100 份前述配料 ( a )、( b )、( c ) 和 ( d ) ) 二异丙基过氧重碳酸酯 ..... 2.5 份重

例 2 :

与前述例 1 的带引线发光二极管组件一样, 已经涂有硅氧烷树脂成分的二极管被置于一个内径为 5 mm 且深度为 10 mm 的聚-4-甲基-1-戊烯模子中, 如图 2 所示。下述的密封剂 [ A ]-II 给定的成分被注入模中, 然后盖上一层厚约 2 mm 的液态乙烯-丙烯共聚物 (  $M_n$  2500,  $Q$  值为 2.0, 比重 0.846 )。该模子被放入一热空气烘箱内, 逐步从 40 °C 加热到 90 °C, 经过 3 小时完成聚合过程。在密封剂固化之后, 把光发射装置从模中脱出就得到了图 1 所示的装置。

密封剂 [ A ]-II

( a ) 二烯丙基碳酸酯与二甘醇, 以摩尔比 2 : 1, 在乙醇钠存在的情况下和在日本专利申请公开 56-133246 所述的条件下发生反应的产物 ( 包括 30% 重量的二甘醇二烯丙基碳酸酯和 70% 重量的低碳酸酯,  $n$  为 3 到 10 ) ..... 58% 重量

( b ) 三(羟乙基)异氰尿酸酯的三(烯丙基碳酸酯), 它是由二烯丙基碳酸酯与三(羟乙基)异氰尿酸酯以摩尔比 12 : 1 反应的产物 ..... 13% 重量

( c ) 二甘醇二烯丙基碳酸酯 ..... 29% 重量

( d ) 聚合引发剂 ( 按每 100 份前述组份 ( a )、( b ) 和 ( c ) 的重量 ) 二异丙基过氧重碳酸酯 ..... 2.7 份重

例3：

重复上述例2的步骤，只是将〔A〕-Ⅱ密封剂用〔A〕-Ⅰ代替，象例2那样在3小时内完成聚合过程以得到光发射装置。

比较例1：

将没有涂硅氧烷树脂成分的带引线的发光二极管组件以类似于例1的方式放入一内径为5 mm深度为10 mm的聚-4-甲基-1-戊烯模子中，该模中已经加过作为脱模剂的硅氧烷，Epo | ease # 95 (日本PELNOX公司生产)。将一种发光二极管封装等级的环氧树脂注入模中。该环氧树脂包括100份主剂Pelnox XN-1886-3，一般用于发光二极管的密封，和110份的固化剂Pelcure XV-2263 (日本PELNOX公司生产)。该环氧树脂在120℃下经8小时固化即得到光发射装置。

比较例2：

重复例2的步骤，只是发光二极管没有涂硅氧烷树脂成分。

前述例子与比较例所得到的光发射装置，对其(1)脱模，(3)耐气候性能，(4)表面硬度和(5)防潮将作如下测定。测定还包括(2)密封剂〔A〕-Ⅰ和〔A〕-Ⅱ在固化以后的透明度。其结果见表1。

### (1) 脱模

脱模测定通过从模中取出已封装好的光发射装置进行。

◎：很容易脱模的

○：用手可脱出的

×：用手不能脱出的

### (2) 固化密封剂的透明度

## 目测

○：好

◎：极好

密封剂〔A〕—I和〔A〕—II以及用于比较例1中的环氧树脂，在例1—3及比较例1和2所述的同一条件下聚合成3.0mm厚的平板，并用日立公司的U—3400型自动记录分光光度计测定光透过率。

### (3) 老化试验(a.)

使用加速老化试验仪(Iwasaki 电子公司的SUV—WII型)，光发射装置的样品暴露在下述条件的光线下：

紫外线强度： $100\text{ mW}/\text{C m}^2$

黑板温度： $63^\circ\text{C}$

相对湿度： $50\sim70\%$

一个循环包括8小时暴露时间和4小时结露时间，并且试验一直持续6个循环。

### 老化试验(b)

使用加速老化试验仪(Suga 试验仪器公司的WEL—6X—HC—BEC型)，光发射装置的样品暴露在下述条件的光线下：

光源： $6.0\text{ KW}$  氙灯

黑板温度： $63^\circ\text{C}$

相对湿度： $50\%$

一个包括200分钟暴露时间(其中有18分钟淋雨时间)的循环一直重复到暴露总时间为100小时。

光的透过率和发光功率，在光发射装置的前述老化试验前及后均

进行测试。

( 4 ) 表面硬度

光发射装置的固化密封剂的直筒部分, 根据 I I S K 5 4 0 1 方法测量其表面硬度。

( 5 ) 防潮性能:

把光发射装置放在一个温度为 8 5 °C 和相对湿度为 8 0 % 的恒温箱中 1 0 0 0 小时。在潮湿条件中暴露前和暴露后测量其发光功率, 以计算出发光功率的百分变化率。

表 1

	实 例			对 比 例	
	1	2	3	1	2
脱模	○	◎	◎	×	◎
透明度	◎	◎	◎	○	◎
聚合时间, (小时)	3	3	3	8	3
老化试验 ( a )					
(1)光透过率, %					
在前测试 7 6 0 n m	92	92	92	84	92
6 2 0 n m	92	92	92	81	92
4 0 0 n m	90	90	90	69	90
在后测试 7 6 0 n m	92	92	92	83	92
6 2 0 n m	92	92	92	78	92
4 0 0 n m	83	83	83	33	83
老化试验 ( b )					
(2)发光功率, m W					
在前试验	—	2.3	—	2.3	2.3
在后测试	—	2.2	—	2.0	2.2
表面硬度	4H	4H	4H	3H	4H
防潮性能	94	96	97	96	85

发光功率维持

8 5 °C, 相对湿度 8 0 %, 1 0 0 0 小时以上。

本发明所述的光发射或接收装置，是用一种含有二烯丙基化合物这种特殊成份的单体、齐聚物或其混合物的聚合物封装的，它具有更好的耐气候性能，防化学腐蚀性，硬度以及透明度这样的光学特性。

本发明所述的光发射或接收装置，其光发射或接收元件带有一层特殊的硅氧烷树脂成份，它也具有更好的防潮性能。

申请中本发明的光发射或接收装置有这些优良的特性，使本申请被用于包括光发射装置如发光二极管、激光二极管、光敏器件、光电二极管以及场致发光管，而且还包括光接收装置如光电二极管。

图 1

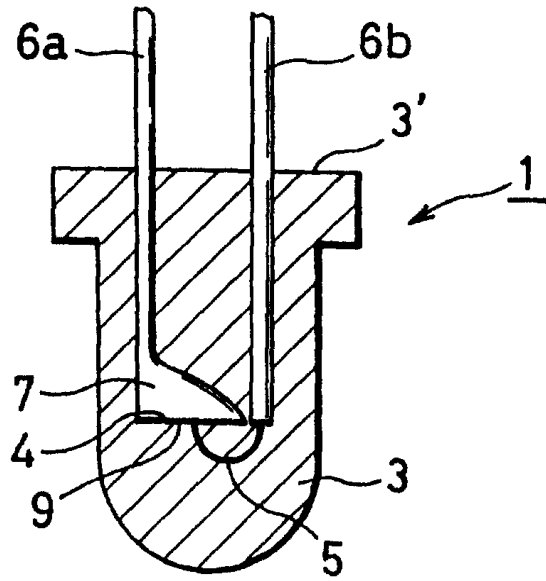


图 2

