



(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 I610806 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 11 日

- (21) 申請案號：102128375 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 07 日
- (51) Int. Cl. : **B32B27/00 (2006.01)** **H01L51/00 (2006.01)**
- (30) 優先權：2012/08/08 美國 61/680,955  
2013/03/14 美國 61/782,076
- (71) 申請人：3M 新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)  
美國
- (72) 發明人：斯帕諾麗 喬瑟夫 查爾斯 SPAGNOLA, JOSEPH CHARLES (US)；羅瑞吉 馬克  
奧格斯特 ROHRIG, MARK AUGUST (US)；克隆 湯馬士 保羅 KLUN,  
THOMAS PAUL (US)；那祺提蓋爾 艾倫 肯尼斯 NACHTIGAL, ALAN  
KENNETH (US)；施諾布里奇 珍妮芙 凱伊 SCHNOBRICH, JENNIFER KAYE  
(US)；裘利 蓋 道格拉斯 JOLY, GUY DOUGLAS (US)
- (74) 代理人：陳長文
- (56) 參考文獻：  
US 2012/0114931A1
- 審查人員：鐘文宏
- 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 40 頁

## (54) 名稱

障壁膜，製造該障壁膜之方法，及包含該障壁膜之物件

BARRIER FILM, METHOD OF MAKING THE BARRIER FILM, AND ARTICLES INCLUDING THE BARRIER FILM

## (57) 摘要

本發明揭示一種障壁膜，其包含基板、位於該基板之主表面上之第一聚合物層、位於該第一聚合物層上之氧化物層及位於該氧化物層上之第二聚合物層。該第一或第二聚合物層中之至少一者包含具有至少兩個矽烷基團之二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物。本發明亦揭示一種製造該障壁膜之方法以及包含該障壁膜之物件及障壁總成。

A barrier film that includes a substrate, a first polymer layer on a major surface of the substrate, an oxide layer on the first polymer layer, and a second polymer layer on the oxide layer. At least one of the first or second polymer layers includes a siloxane reaction product of a secondary or tertiary amino-functional silane having at least two silane groups. A method of making the barrier film and articles and a barrier assembly including the barrier film are also disclosed.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 障壁膜

12 . . . 基板

14 . . . 第一聚合物層

16 . . . 氧化物層

18 . . . 第二聚合物層

20 . . . 視情況存在之氧化物層

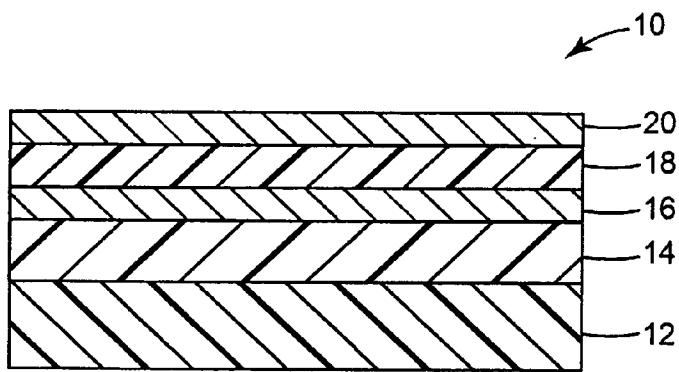


圖1

公告本
-----

## 發明摘要

※ 申請案號： 102128375

※ 申請日： 102. 8. 07

※IPC 分類：B32B <sup>27/60</sup> (2006.01)H1C <sup>51/60</sup> (2006.01)

## 【發明名稱】

障壁膜，製造該障壁膜之方法，及包含該障壁膜之物件

BARRIER FILM, METHOD OF MAKING THE BARRIER FILM,  
AND ARTICLES INCLUDING THE BARRIER FILM

## ● 【中文】

本發明揭示一種障壁膜，其包含基板、位於該基板之主表面上之第一聚合物層、位於該第一聚合物層上之氧化物層及位於該氧化物層上之第二聚合物層。該第一或第二聚合物層中之至少一者包含具有至少兩個矽烷基團之二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物。本發明亦揭示一種製造該障壁膜之方法以及包含該障壁膜之物件及障壁總成。

## ● 【英文】

A barrier film that includes a substrate, a first polymer layer on a major surface of the substrate, an oxide layer on the first polymer layer, and a second polymer layer on the oxide layer. At least one of the first or second polymer layers includes a siloxane reaction product of a secondary or tertiary amino-functional silane having at least two silane groups. A method of making the barrier film and articles and a barrier assembly including the barrier film are also disclosed.

圖式

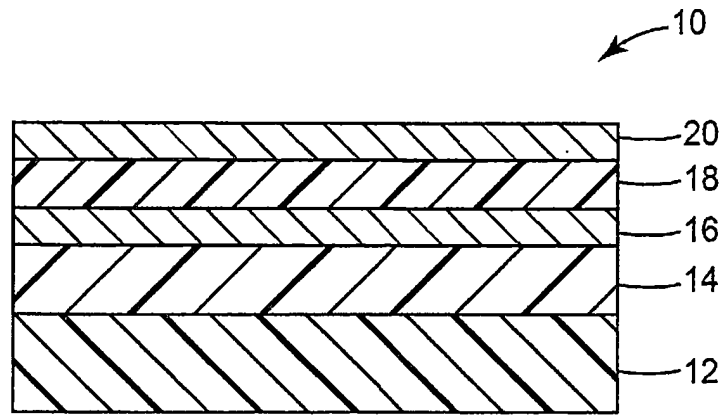


圖1

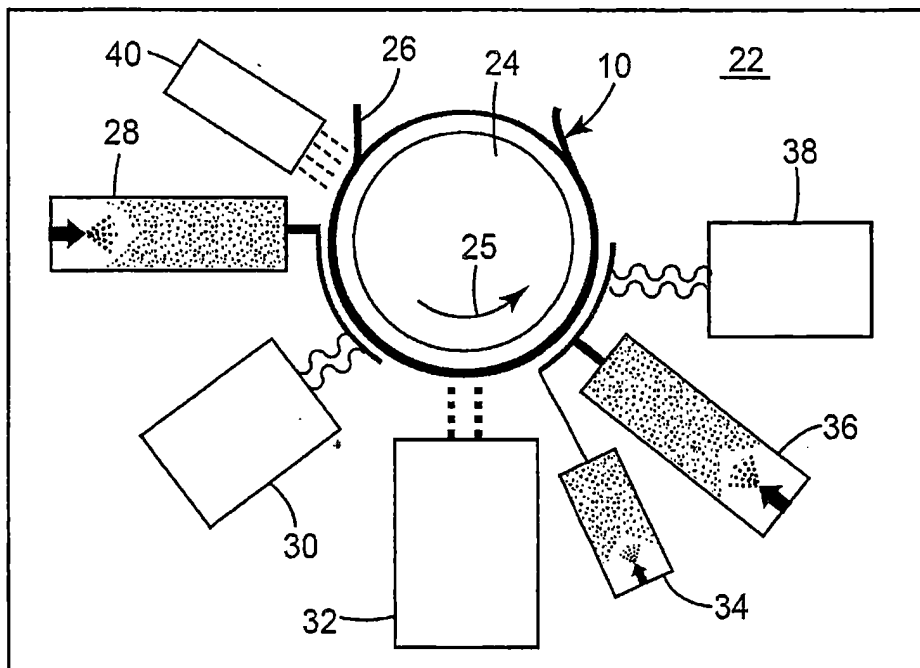


圖2

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(1)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- |    |            |
|----|------------|
| 10 | 障壁膜        |
| 12 | 基板         |
| 14 | 第一聚合物層     |
| 16 | 氧化物層       |
| 18 | 第二聚合物層     |
| 20 | 視情況存在之氧化物層 |

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

(無)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

障壁膜，製造該障壁膜之方法，及包含該障壁膜之物件

BARRIER FILM, METHOD OF MAKING THE BARRIER FILM,  
AND ARTICLES INCLUDING THE BARRIER FILM

## 【先前技術】

無機或混合無機/有機層已用於電應用、封裝應用及裝飾性應用之薄膜中。該等層可提供所需特性，諸如機械強度、耐熱性、耐化學性、耐磨損性、濕氣障壁及氧障壁。亦已開發出高度透明之多層障壁塗層以防止敏感性材料由於水蒸氣而損壞。濕氣敏感性材料可為電子組件，諸如有機、無機及混合有機/無機半導體裝置。多層障壁塗層可直接沈積於濕氣敏感性材料上，或可沈積於可撓性透明基板(諸如聚合物膜)上。

多層障壁塗層可藉由多種製造方法來製備。該等方法包含液體塗佈技術，諸如溶液塗佈、滾塗、浸塗、噴塗、旋塗；及乾式塗佈技術，諸如化學氣相沈積(CVD)、電漿增強化學氣相沈積(PECVD)、濺鍍及用於熱蒸發固體材料之真空製程。用於多層障壁塗層之一種方法欲製造穿插有薄聚合物膜保護層之多層氧化物塗層，諸如氧化鋁或氧化矽。每對氧化物/聚合物膜通常稱作「二合物(dyad)」，且交替氧化物/聚合物多層構造可含有若干二合物以充分防止濕氣及氧。該等透明多層障壁塗層及製程之實例可見於例如美國專利第5,440,446號(Shaw等人)、第5,877,895號(Shaw等人)、第6,010,751號(Shaw等人)、第7,018,713號(Padiyath等人)及第6,413,645號(Graff等人)中。

## 【發明內容】

本發明描述一種障壁膜，其包含具有至少兩個矽烷基團之二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物。該障壁膜為據本文顯示在85°C及85%相對濕度下老化1000小時後層間具有顯著黏附的多層膜。該障壁膜可在顯示器、照明及電子裝置市場中之多種應用中適用作玻璃之相對可撓性替代品，以避免水蒸氣或其他氣體進入。該障壁膜可提供優於玻璃之優勢，此係因為其相對更具可撓性、重量較輕且可藉由連續輥對輥(roll-to-roll)處理來製造。

在一個態樣中，本發明提供一種障壁膜，其包括基板、位於該基板之主表面上之第一聚合物層、位於該第一聚合物層上之氧化物層及位於該氧化物層上之第二聚合物層，其中該第一或第二聚合物層中之至少一者包括具有至少兩個矽烷基團之二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物，其中該二級或三級胺基官能矽烷並非雙( $\gamma$ -三乙氧基矽烷基丙基)胺。

在另一態樣中，本發明描述一種製造障壁膜之方法，該方法包括在基板表面上提供第一聚合物層、在該第一聚合物層上提供氧化物層及在該氧化物層上提供第二聚合物層，其中該第一或第二聚合物層中之至少一者包括具有至少兩個矽烷基團之二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物，其中該二級或三級胺基官能矽烷並非雙( $\gamma$ -三乙氧基矽烷基丙基)胺。

在又一態樣中，本發明描述一種併有根據前述態樣之障壁膜及/或根據前述態樣製造之障壁膜的物件，其中該物件係選自固態照明裝置、顯示器裝置及其組合。

在另一態樣中，本發明提供一種包括根據前述態樣之障壁膜及/或根據前述態樣製造之障壁膜的障壁總成，其中該障壁膜之主表面係利用壓敏性黏著劑黏附至頂部薄板。

在本申請案中：

諸如「一(a)」、「一(an)」及「該(the)」之術語不欲僅係指單一實體，而是包含可使用特定實例加以說明之通用類別。術語「一」及「該」可與術語「至少一者」互換使用。

片語「包括後接清單中之至少一者」係指包括清單中之項目中之任一者及清單中之兩個或兩個以上項目之任何組合。片語「後接清單中之至少一者」係指清單中之項目之任一者及清單中之兩個或兩個以上項目之任何組合。

「烷基」及字首「烷基-」包含直鏈與分支鏈基團兩者且包含環狀基團。除非另外規定，否則本文之烷基具有至多20個碳原子。環狀基團可為單環或多環，且在一些實施例中，具有3至10個環碳原子。「伸烷基」為「烷基」之二價或多價形式。

例如關於片語「間雜至少一個官能基」，例如關於烷基、伸烷基或芳基伸烷基時，係指在官能基之兩側上具有烷基、伸烷基或芳基伸烷基之一部分。間雜-O-之伸烷基之實例為-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-。

如本文所用之術語「芳基」包含例如具有1、2或3個環之碳環芳族環或環系統，視情況在環中含有至少一個雜原子(例如，O、S或N)且視情況經至多五個取代基取代，該等取代基包含一或多個具有至多4個碳原子之烷基(例如，甲基或乙基)、具有至多4個碳原子之烷氧基、鹵基(亦即，氟基、氯基、溴基或碘基)、羥基或硝基。芳基之實例包含苯基、萘基、聯苯、萘基以及咪喃基、噻吩基、噁唑基及噻唑基。「芳基伸烷基」係指連接芳基之「伸烷基」部分。

對於所揭示塗佈物件中各種元件之位置而言，藉由使用方位詞，諸如「頂部」、「上」、「覆蓋」、「最上方」、「底層」及其類似方位詞，吾人係指元件相對於水平安置之面向上之基板的相對位置。並非意指基板或物件在製造期間或之後應具有任何特定空間方位。

術語「障壁膜」或「障壁層」係指經設計使蒸氣、氣體或香氣



遷移不可滲透之膜或層。可排除之氣體及蒸氣之實例包含氧及/或水蒸氣。

術語「聚合物」包含均聚物及共聚物，以及例如可藉由共擠出或反應(包含(例如)轉酯化)而形成為可混溶摻合物形式之均聚物或共聚物。共聚物包含無規及嵌段共聚物。

術語「固化」係指引起化學變化(例如經由消耗水來進行之反應)以固化膜層或增加其黏度的製程。

術語「交聯」聚合物係指聚合物鏈由共價化學鍵(通常經由交聯分子或基團)接合在一起以形成網狀聚合物之聚合物。交聯聚合物一般以不溶性為特徵，但在適當溶劑存在下可能膨脹。

除非另外說明，否則所有數值範圍均包含其終點及終點之間的非整數值。

已概述本發明之各種態樣及優勢。以上【發明內容】不欲描述本發明之各說明實施例或每次實施。以下實施例中揭示其他特徵及優勢。以下【圖式簡單說明】及【實施方式】使用本文所揭示之原理更特定地例示一些實施例。

### 【圖式簡單說明】

所附圖式併入本說明書中且構成其一部分，且連同【實施方式】一起說明本發明之一些實施例。

圖1為說明根據本發明之一個實施例具有氣相沈積黏附促進塗層之耐濕氣性障壁膜之一個實施例的圖式。

圖2為說明根據本發明用於製造障壁膜之製程及設備之一個實施例的圖式。

圖式中之類似參考數字指示類似元件。本文之圖式並非按比例繪製，且在圖式中，所說明之元件經尺寸化以強調所選特徵。

### 【實施方式】

現將特定參考圖式描述本發明之各種實施例。在不偏離本發明之精神及範疇的情況下，本發明之實施例可具有各種修改及變化。因此，應瞭解本發明之實施例不限於以下所描述之實施例，而應由申請專利範圍中所述之限制及其任何等效物來控制。

若干種方法可適用於製造如上所述之多層障壁膜或塗層中之氧化物層。該等方法各自提供獨特挑戰。在一些情形下，多層障壁膜中之層間黏附不足以用於所需應用。舉例而言，聚合物層(例如，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯層)與障壁氧化物層可能不具有良好黏附。在用於形成氧化物層之濺鍍製程中，適用於形成障壁氧化物層之沈積能量一般較高。相反，沈積聚合物層所涉及之能量一般較低，且沈積能量之此差異可導致黏附問題。為增加層間黏附力(尤其是初始黏附力)，已使用無機「黏結」層。無機黏結層通常包含諸如鉻、鋯、鈦、矽及其類似元素之元素，該等元素通常以元素形式或在少量氧存在下濺鍍沈積為單層或薄層材料。無機黏結層元素隨後可與氧化物層及聚合物層形成化學鍵。用於沈積無機黏結層之製程通常要求精細調整以達成黏結層原子之適當層濃度。可藉由稍微改變真空塗佈製程來實現沈積，諸如真空壓力波動、除氣及來自其他製程之導致產物黏附程度變化之交叉污染。另外，無機黏結層在曝露於水蒸氣之後可能不保持其初始黏附程度。

需要一種更穩妥之解決方案來改良障壁膜之黏附。另外需要多層障壁膜中之多層構造在85°C及85%相對濕度下老化時維持或甚至改良初始黏附程度。已向聚合物層中添加胺基官能矽烷以便有效改良多層障壁膜中無機氧化物層與聚合物層之間的黏附。環狀氮雜矽烷即使在85°C及85%相對濕度下老化長達250小時亦展示改良之黏附性。參見美國專利申請公開案第2012-0003451號(Weigel等人)及第2012-0003484號(Roehrig等人)。然而，某些應用具有甚至更嚴苛之要求。

適用於製備本文所揭示之障壁膜之胺基官能矽烷顯示可提供出乎意料更佳之黏附保持度。本發明之障壁膜在85°C及85%相對濕度下老化1000小時後顯著維持黏附性並且抗分層。在一些實施例中，本發明之障壁膜在利用下文所述之T-剝離方法加以評估時在85°C及85%相對濕度下1000小時後顯著且有利地具有大於4.0 N/cm之剝離黏附力。

因此，本發明提供一種障壁膜，其包含基板、位於該基板之主表面上之第一聚合物層、位於該第一聚合物層上之氧化物層及位於該氧化物層上之第二聚合物層，其中該第一或第二聚合物層中之至少一者包括具有至少兩個矽烷基團之二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物。在一些實施例中，可在該第二聚合物層上塗覆無機層，該無機層可為氧化物層。在一些實施例中，障壁膜在該第一聚合物層上包括氧化物層與第二聚合物層之複數個交替層。該氧化物層與該第二聚合物層一起形成「二合物」，且在一些實施例中，該障壁膜可包含一個以上二合物。包含一個以上二合物之多層障壁膜中的氧化物層及/或第二聚合物層各自可相同或不同。可在複數個交替層或二合物上塗覆視情況存在之無機層，該視情況存在之無機層可為氧化物層。在一些實施例中，無機層包括氧化矽鋁或氧化銻錫中之至少一者。

現轉向圖式，圖1為包含單一二合物之障壁膜10之一個實施例的圖式。膜10包含按以下次序排列之層：基板12；第一聚合物層14；氧化物層16；第二聚合物層18；及視情況存在之氧化物層20。氧化物層16與第二聚合物層18一起形成二合物，且儘管僅展示一個二合物，但膜10可包含介於基板12與最上方二合物之間的交替氧化物層16與第二聚合物層的額外二合物。

第一聚合物層14或第二聚合物層18中之至少一者中的矽氧烷反應產物可由氧化物表面上之羥基與胺基官能矽烷上之矽烷基團反應而形成。例如，可控制多製程真空室中所存在之水蒸氣的量以促進形成

適用表面濃度之該等羥基，從而提供鍵結位點。例如可藉由殘餘氣體監測及使用水蒸氣源來控制真空室中水蒸氣之量，從而確保產生羥基(例如Si-OH)。矽氧烷反應產物亦可由所存在之兩個胺基官能矽烷中之矽烷基團縮合而形成。在該等情形下，由胺基官能矽烷水解形成之羥基(例如，Si-OH)可與另一胺基官能矽烷上之矽烷基團反應。

適用於實踐本發明之二級或三級胺基官能矽烷具有至少兩個獨立選擇之矽烷基團 $\text{Si}(\text{Y})_p(\text{R})_{3-p}$ ，其中Y為可水解基團，諸如下文結合式I及II所述之彼等基團；R為不可水解基團，諸如可經取代之烷基或芳基伸烷基；且p為1、2或3。在胺基官能矽烷中，胺基通常鍵結於碳原子。二級或三級胺基官能矽烷可具有一個、兩個、三個或四個二級或三級胺基。獨立地選擇矽烷基團，此意謂胺基官能矽烷中之兩個或兩個以上矽烷基團可相同或不同。當獨立地選擇兩個或兩個以上矽烷基團時，應瞭解可獨立地選擇Y及R基團以及Y基團數。

在一些實施例中，適用於實踐本發明之二級或三級胺基官能矽烷由式I表示： $(\text{R}^3)_2\text{N}-\text{R}^1-[\text{Si}(\text{Y})_p(\text{R}^2)_{3-p}]_q$ 。在一些實施例中，適用於實踐本發明之二級或三級胺基官能矽烷由式II表示： $(\text{R}^3)_2\text{N}-\text{R}^1-[\text{Si}(\text{Y})_p(\text{R}^2)_{3-p}]_q$ 。在式I及II中， $\text{R}^1$ 為視情況間雜一或多個-O-基團或至多三個-NR<sup>3</sup>-基團之多價伸烷基。在一些實施例中， $\text{R}^1$ 間雜至多三個-O-基團。在 $\text{R}^1$ 間雜至多三個-NR<sup>3</sup>-基團之實施例中，二級或三級胺基官能矽烷包含例如二胺基官能矽烷、三胺基官能矽烷及四胺基官能矽烷。在一些實施例中， $\text{R}^1$ 為二價伸烷基。在一些實施例中， $\text{R}^1$ 為具有至多6個(在一些實施例中為5個、4個或3個)碳原子之二價伸烷基。在一些實施例中， $\text{R}^1$ 為間雜一或兩個-NR<sup>3</sup>-基團之多價伸烷基且由式-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(R<sup>3</sup>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(R<sup>3</sup>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(R<sup>3</sup>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-表示。

在式I及II中， $\text{R}^2$ 為烷基或芳基伸烷基，其中 $\text{R}^1$ 如其以上實施例

中之任一者中所定義。在一些該等實施例中， $R^2$ 為烷基(例如，甲基或乙基)。

在式I及II中，各 $R^3$ 獨立地為氫、烷基、芳基伸烷基或 $-R^1-[Si(Y)_p(R^2)_{3-p}]$ ，其中 $R^1$ 如以上實施例中之任一者中所定義，其限制條件為兩個 $R^3$ 基團均可不為氫。在一些實施例中，一個 $R^3$ 基團為氫或烷基，且另一 $R^3$ 基團為 $-R^1-[Si(Y)_p(R^2)_{3-p}]$ 。在一些該等實施例中，一個 $R^3$ 基團為烷基，且另一 $R^3$ 基團為 $-R^1-[Si(Y)_p(R^2)_{3-p}]$ 。在一些該等實施例中，烷基可具有至多6個(在一些實施例中為至多5個、4個、3個或2個)碳原子。在一些實施例中，一個 $R^3$ 基團為氫或甲基，且另一 $R^3$ 基團為 $-R^1-[Si(Y)_p(R^2)_{3-p}]$ 。在一些該等實施例中，一個 $R^3$ 基團為氫，且另一 $R^3$ 基團為 $-R^1-[Si(Y)_p(R^2)_{3-p}]$ 。

$R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 經選擇以使得由式II表示之化合物中存在至少兩個獨立選擇之 $-Si(Y)_p(R^2)_{3-p}$ 基團。

在式I及II中，Y為烷氧基、乙醯氧基、芳氧基或鹵素。在包含上文關於 $R^1$ 、 $R^2$ 或 $R^3$ 所述之實施例中之任一者的一些實施例中，Y為甲氧基、乙醯氧基、苯氧基、溴或氯。在包含上文關於 $R^1$ 、 $R^2$ 或 $R^3$ 所述之實施例中之任一者的一些實施例中，Y並非乙氧基。在包含上文關於 $R^1$ 、 $R^2$ 或 $R^3$ 所述之實施例中之任一者的一些實施例中，Y為甲氧基、乙醯氧基或氯。矽烷上之甲氧基提供低位阻且容易水解以有效地允許形成 $-Si-O-Si-$ 鍵。矽烷上之乙醯氧基及氯基至少由於同一原因而亦容易水解且因此預期在允許形成 $-Si-O-Si-$ 鍵方面與甲氧基同樣有效或甚至更有效。

在式I及II中，p為1、2或3。在包含上文關於 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 或Y所述之實施例中之任一者的一些實施例中，p為3。

在式II中，q為1、2或3。在式II之一些實施例中，q為1。在該等

實施例中， $R^1$ 為二價伸烷基。在式II之一些實施例中， $R^1$ 為多價伸烷基且 $q$ 為2或3。

適用於實踐本發明之二級或三級胺基官能矽烷化合物之實例包含雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、 $N$ -甲基-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺及 $N,N'$ -雙[3-三甲氧基矽烷基丙基]-乙二胺。

如下文中更詳細描述，第一及第二聚合物層可藉由氣相沈積來塗覆。在該等實施例中，理想情形為包括胺基官能矽烷之第一及/或第二聚合物層可抽汲(例如，為具有可接受之黏度的液相)、能夠霧化(即，形成小液滴)、能夠急驟蒸發(例如，具有足夠高之蒸氣壓)、可冷凝且能夠在真空中交聯。此外，在該等實施例中，二級或三級胺基官能矽烷之分子量係在以下範圍內：在真空製程條件下之蒸氣壓足以有效進行蒸發且隨後冷凝為液體薄膜。在一些實施例中，分子量至多為約2,000 Da、1,000 Da，或在一些實施例中為500 Da。

以第一及/或第二聚合物層之總重量計，在一些實施例中，二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物佔第一及/或第二聚合物層之至多20重量%(wt%)；在一些實施例中，佔第一及/或第二聚合物層之至多19%、18%、17%、16%、15%、14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%或甚至1 wt%。在一些實施例中，包括矽氧烷反應產物之第一及/或第二聚合物層可富含矽氧烷反應產物(例如，包含50%以上之矽氧烷反應產物)或僅包括矽氧烷反應產物。在一些該等實施例中，第二聚合物層上可能存在額外聚合物層。

在一些實施例中，本發明之障壁膜可透射可見光及紅外光。如本文所用之術語「可透射可見光及紅外光」可意謂在光譜之可見光及紅外光部分具有至少約75%(在一些實施例中為至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)之平均透射率(沿法向軸量測)。在一些

實施例中，可見光及紅外光透射性總成在400 nm至1400 nm之範圍內具有至少約75%(在一些實施例中為至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)之平均透射率。可見光及紅外光透射性總成為不干擾可見光及紅外光之吸收的彼等總成，例如光伏電池。在一些實施例中，可見光及紅外光透射性總成在適用於光伏電池之光波長範圍內具有至少約75%(在一些實施例中為至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)之平均透射率。

在一些實施例中，本發明之障壁膜為可撓性的。如本文所用之術語「可撓性」係指能夠形成卷。在一些實施例中，術語「可撓性」係指能夠以至多7.6公分(cm) (3吋)、在一些實施例中以至多6.4 cm (2.5吋)、5 cm (2吋)、3.8 cm (1.5吋)或2.5 cm (1吋)之曲率半徑繞卷中心彎曲。在一些實施例中，障壁膜可以至少0.635 cm (1/4吋)、1.3 cm (1/2吋)或1.9 cm (3/4吋)之曲率半徑彎曲。

再參考圖1，可選擇多種適用材料用於基板12。在一些實施例中，可基於折射率及厚度來選擇基板以增強對可見光及紅外光之透射率。在一些實施例中，可選擇如上所定義之可撓性基板。

適用基板之實例包含熱塑性聚合物膜，例如包含聚酯、聚丙烯酸酯(例如，聚甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚丙烯、高或低密度聚乙烯、聚砒、聚醚砒、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚乙烯丁醛、聚氯乙烯、含氟聚合物(例如，聚偏二氟乙烯及聚四氟乙烯)、聚乙烯硫醚、烯烴共聚物(諸如乙烯與降冰片烯之共聚物)(例如，可以「TOPAS COC」購自Florence, KY之Topas Advanced Polymers)及熱固性膜(諸如環氧化物、纖維素衍生物、聚醯亞胺、聚醯亞胺苯并噁唑及聚苯并噁唑)。

在一些實施例中，基板包括以下各物中之至少一者：聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚丙烯酸

酯、聚醯醯亞胺、聚芳基砒、聚醚砒、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物或聚偏二氟乙烯，其中任一者均可視情況經熱穩定化。

在一些實施例中，基板包括以下各物中之至少一者：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、熱穩定化PET、熱穩定化PEN、聚甲醛、聚乙烯基萘、聚醚醯酮、含氟聚合物、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚砒、聚苯醚、聚醯醯亞胺、聚醚砒、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺或聚鄰苯二甲醯胺。在一些實施例中，基板包含PET。

舉例而言，可使用熱定型、張力下退火或將在聚合膜不受約束時在高達至少熱穩定化溫度下阻礙收縮之其他技術來進行基板之熱穩定化。

在一些實施例中，基板為多層光學膜(「MOF」)，諸如美國專利申請公開案第2012-0003451號(Weigel等人)中所述之彼等多層光學膜。

基板可具有各種厚度，例如約0.01毫米(mm)至約1 mm。然而，舉例而言，當需要自支撐物件時，基板可相當厚。該等物件亦可藉由使用可撓性基板製造之所揭示膜與非可撓性或可撓性較弱之較厚補充支撐物層壓或以其他方式接合而便利地製造。

回到圖1，第一及第二聚合物層14及18可包含適合沈積於薄膜中之任何聚合物。在一些實施例中，第一及第二聚合物層14及18可由各種前驅物形成，例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體及/或包含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之寡聚物。在本文所揭示之障壁膜及方法之一些實施例中，至少一種第一或第二聚合物層前驅物包括甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯單體。適用甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯前驅物之實例包含丙烯酸



胺基甲酸酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、二異戊四醇五丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、與苯乙烯摻合之環氧丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、五丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、烷氧基化三官能丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、乙氧基化(4)雙酚A二甲基丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸異冰片酯、環狀二丙烯酸酯及參(2-羥乙基)異氰尿酸酯三丙烯酸酯、前述甲基丙烯酸酯之丙烯酸酯及前述丙烯酸酯之甲基丙烯酸酯。適用丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯前驅物之其他實例包含三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、(單)丙烯酸氰基乙酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 $\beta$ -羧基乙酯、丙烯酸四氫呋喃甲酯、二腈丙烯酸酯、丙烯酸五氟苯酯、丙烯酸硝基苯酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸2,2,2-三氟甲酯及該等丙烯酸酯中任一者之甲基丙烯酸酯。

可藉由向基板塗覆單體或寡聚物層且使該層交聯以便例如藉由輻射可交聯單體之急驟蒸發及氣相沈積而就地形形成聚合物，繼而藉由使用例如電子束設備、UV光源、放電設備或其他適合裝置進行交聯來形成第一及第二聚合物層14及18。可藉由冷卻基板來改良塗佈效率。

亦可使用習知塗佈方法(諸如滾塗(例如，凹版滾塗)或噴塗(例如，靜電噴塗))將單體或寡聚物塗覆至基板12上，隨後如上所述進行交聯。亦可藉由塗覆含有於溶劑中之寡聚物或聚合物之層且乾燥由此塗覆之層以移除溶劑來形成第一聚合物層14及第二聚合物層18。在一些情形下亦可採用化學氣相沈積(CVD)。

在本文所揭示之障壁膜之一些實施例中，第一或第二聚合物層中之至少一者包括聚合(例如，交聯)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在一些該等實施例中，丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯為三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸3-(丙烯酸醯氧基)-2-羥基丙酯、異氰尿酸三丙烯酸醯氧基乙酯、甘油二丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化(3)甘油二丙烯酸酯、丙氧基化(5,5)甘油二丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯、二異戊四醇五丙烯酸酯或其組合。在第一或第二聚合物層中之至少一者包括聚合(例如，交聯)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的一些實施例中，矽氧烷反應產物包含由二級或三級胺基官能矽烷之胺基與丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之間的反應形成的醯胺鍵。

適用於急驟蒸發及氣相沈積、繼而就地交聯之方法可見於例如以下文獻中：美國專利第4,696,719號(Bischoff)、第4,722,515號(Ham)、第4,842,893號(Yializis等人)、第4,954,371號(Yializis)、第5,018,048號(Shaw等人)、第5,032,461號(Shaw等人)、第5,097,800號(Shaw等人)、第5,125,138號(Shaw等人)、第5,440,446號(Shaw等人)、第5,547,908號(Furuzawa等人)、第6,045,864號(Lyons等人)、第6,231,939號(Shaw等人)及第6,214,422號(Yializis)；PCT國際公開案第WO 00/26973號(Delta V Technologies, Inc.)中；D. G. Shaw及M. G. Langlois, 「A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs」, 6th International Vacuum Coating Conference (1992)；D. G. Shaw及M. G. Langlois, 「A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update」, Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993)；D. G. Shaw及M.

G. Langlois, 「Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film」, Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994) ; D. G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois及C. Sheehan, 「Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates」, RadTech (1996) ; J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado及E. Greenwell, 「Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application」, Thin Solid Films 270, 43-48 (1995) ; 及J. D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell 及P. M. Martin, 「Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers」, Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996)。

二級或三級胺基官能矽烷與第一及/或第二聚合物層前驅物可共沈積或相繼沈積。若二級或三級胺基官能矽烷與第一及/或第二聚合物層前驅物共沈積，則其可單獨或以混合物形式蒸發。在任一該等實施例中，以共沈積之矽烷及聚合物之總重量計，二級或三級胺基官能矽烷可佔共沈積之矽烷及聚合物前驅物之至多20重量%(wt%)；在一些實施例中，至多佔共沈積之矽烷及聚合物前驅物之19%、18%、17%、16%、15%、14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%或甚至1 wt%。若二級或三級胺基官能矽烷及第一及/或第二聚合物層前驅物相繼沈積，則包括矽氧烷反應產物之第一及/或第二聚合物層可富含矽氧烷反應產物(例如，包含50%以上之矽氧烷反應產物)或僅包括矽氧烷反應產物。

在一些實施例中，可藉由適當預處理來增強第一聚合物層14 (以及各氧化物層16及第二聚合物層18)之平滑度及連續性及其與底層基板或層之黏附。適合預處理方案之實例包含在適合反應性或非反應性

氛圍存在下放電(例如，電漿、輝光放電、電暈放電、介電障壁放電或大氣壓力放電)；化學預處理或火焰預處理。該等預處理有助於使得底層之表面更易於接受隨後塗覆之聚合(或無機)層之形成。電漿預處理可尤其適用。

在一些實施例中，亦可在基板或底層頂部上使用可與第一聚合物層14具有不同組成之獨立黏結層來改良黏附。黏附促進層可為例如獨立聚合物層或含金屬之層，諸如金屬層、金屬氧化物層、金屬氮化物層或金屬氮氧化物層。黏結層可具有數奈米(nm) (例如，1或2 nm)至約50 nm之厚度，且必要時可更厚。

第一聚合物層之所需化學組成及厚度將部分視基板之性質及表面形態而定。厚度通常足以提供可塗覆後續氧化物層之平滑無缺陷表面。舉例而言，第一聚合物層可具有數奈米(例如，2或3 nm)至約5微米之厚度，且必要時可更厚。

再參考圖1，本發明之障壁膜及/或根據本發明方法製造之障壁膜包含至少一個氧化物層16。氧化物層通常包括至少一種無機氧化物。亦可包含之適合無機材料為不同原子元素之氮化物、碳化物或硼化物。氧化物層中所包含之無機材料之實例包括來自IIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、IB族或IIB族之原子元素、IIIB族、IVB族或VB族之金屬、稀土金屬或其組合之氧化物、氮化物、碳化物或硼化物。適合無機材料之實例包含矽氧化物(諸如二氧化矽)、鋁氧化物(諸如氧化鋁)、鈦氧化物(諸如二氧化鈦)、銮氧化物、錫氧化物、氧化銮錫(「ITO」)、氧化鋇、氧化鋳、氧化鋮、氮化鋁、氮化矽、氮化硼、氮氧化鋁、氮氧化矽、氮氧化硼、硼氧化鋳、硼氧化鈦及其組合。ITO為可藉由適當選擇各元素組分之相對比例而變得導電的一類特殊陶瓷材料的一個實例。在一些實施例中，氧化物層16包括氧化矽鋁或ITO中之至少一者。儘管本文所揭示之障壁膜包含介於第

一聚合物層14與第二聚合物層18之間的至少一個氧化物層16，但在一些實施例中，可在最上方之第二聚合物層18上塗覆無機層，例如無機氧化物層。

在一些實施例中，氧化物層16之組成可在層厚度方向上變化。在該等實施例中，氧化物層可包含至少兩種無機材料，且兩種無機材料之比率在氧化物層之整個厚度上變化。兩種無機材料之比率係指無機材料中之每一者的相對比例。該比率可為例如質量比、體積比、濃度比、莫耳比、表面積比或原子比。可藉由交替梯度氧化物層與真空沈積之第二聚合物薄層來製造多層梯度無機-聚合物障壁堆疊以提供獨特光學特性以及優良障壁特性(如藉由水蒸氣透過率來度量)。若該層之組成梯度變化使該層之折射率產生相應變化，則可能影響光學特性。可選擇材料以使得折射率可由高變低，或由低變高。舉例而言，由高折射率變為低折射率可允許沿一個方向行進之光容易地穿過該層，而沿相對方向行進之光可能被該層反射。折射率變化可用於設計層來增強受該層保護之發光裝置的光提取。折射率變化可替代地用於使光穿過該層且進入諸如太陽能電池之光收集裝置中。其他光學構造(諸如帶通濾光器)亦可在保留所需要之障壁特性的同時併入該層中。

在氧化物層為梯度氧化物層之一些實施例中，第一無機材料為矽氧化物，且第二無機材料為鋁氧化物。在該等實施例中，矽與鋁之原子比沿整個氧化物層厚度而變化，例如在氧化物層之第一表面附近矽多於鋁，隨距該第一表面之距離增加，逐漸變成鋁多於矽。在一些實施例中，矽與鋁之原子比可隨距第一表面之距離增加而單調變化，亦即，該比率隨距第一表面之距離增加而增加或減小。在另一實施例中，該比率並非單調增加或減小。相反，隨距第一表面之距離增加，該比率可在第一部分中增加且在第二部分中減小。在此實施例中，隨距第一表面之距離增加，該比率可存在若干次增加及減小，且該比率

為非單調性的。

氧化物層16可使用膜金屬化技術中所採用之技術來形成，諸如濺鍍(例如，陰極或平面磁控管濺鍍)、蒸發(例如，電阻或電子束蒸發)、化學氣相沈積、電鍍及其類似技術。在一些實施例中，氧化物層16係使用濺鍍(例如反應性濺鍍)而形成。當氧化物層係藉由高能量沈積技術(諸如濺鍍)形成時，與較低能量技術(諸如習知化學氣相沈積製程)相比，觀測到增強之障壁特性。不受理論束縛，感信增強之特性係由於成膜物質以較高動力學能量達到基板處(如同濺鍍中發生之情形)所致，從而因壓縮而產生較低空隙分數。

在一些實施例中，濺鍍沈積製程可使用在分別具有惰性及反應性氣體(例如氬氣及氧氣)之氣體氛圍存在下由交流(AC)電源供電之雙靶材。AC電源使雙靶材中之每一者之極性交替，以使得在半AC循環中，一個靶材為陰極且另一靶材為陽極。在下一循環時，雙靶材之間的極性交換。此交換以固定頻率發生，例如約40 kHz，但可使用其他頻率。引入此製程中之氧在接收無機組合物之基板以及靶材表面上形成氧化物層。介電氧化物可在濺鍍期間帶電，從而中斷濺鍍沈積製程。極性交換可中和自靶材濺鍍之表面材料，且可提供沈積材料之均一性及更佳控制。

在一些實施例中，濺鍍沈積製程可使用在分別具有惰性及反應性氣體(例如氬氣及氧氣)之氣體氛圍存在下由直流(DC)電源供電之靶材。DC電源獨立於其他電源向各陰極靶材供電(例如，脈衝電)。在此態樣中，可在不同水準之功率下濺鍍各個別陰極靶材及相應材料，從而額外控制沿整個層厚度之組成。DC電源之脈衝態樣類似於AC濺鍍中之頻率態樣，從而允許在反應性氣體物質(諸如氧氣)存在下控制高速濺鍍。脈衝DC電源允許控制極性交換，可中和自靶材濺鍍之表面材料且可提供沈積材料之均勻性及更佳控制。

用於雙重AC濺鍍之靶材各自可包含單一金屬或非金屬元素，或金屬及/或非金屬元素之混合物。使用第一組濺鍍靶材沈積氧化物層之最接近移動基板之第一部分。該基板隨後移動接近第二組濺鍍靶材且使用第二組濺鍍靶材在該第一部分頂部沈積氧化物層之第二部分。在一些實施例中，氧化物層之組成沿層之整個厚度方向而變化。

在一些實施例中，可藉由在各靶材中使用元素之混合物或原子組合物來改良濺鍍期間之控制，例如靶材可包含鋁與矽之混合物。在另一實施例中，各靶材中元素之相對比例可不同，以便在整個氧化物層中容易地提供變化之原子比。在一個實施例中，舉例而言，第一組雙AC濺鍍靶材可包含矽與鋁之90/10混合物，且第二組雙AC濺鍍靶材可包含鋁與矽之75/25混合物。在此實施例中，氧化物層之第一部分可用90% Si/10% Al靶材沈積，且第二部分可用75% Al/25% Si靶材沈積。所得氧化物層具有沿整個氧化物層厚度自約90% Si至約25% Si (且反之自約10% Al至約75% Al)變化之梯度組成。

障壁膜可藉由在類似於美國專利第5,440,446號(Shaw等人)及第7,018,713號(Padiyath等人)中所述之系統的輓對輓真空室中向基板上沈積各種層來製造。層之沈積可用在線且單次通過系統的方式進行。在某些情形下，障壁膜可穿過系統數次，以形成具有若干二合物之多層障壁膜。

圖2為系統22之圖式，該圖說明製造障壁膜10之方法。系統22處於真空下且包含用於接收並移動如由膜26表示之基板12之冷卻轉鼓24(圖1)，從而提供將在上面形成障壁層之移動幅材。在一些實施例中，氬電漿處理單元40可用於電漿處理或預塗膜26以改良第一聚合物層14(圖1)與基板12(圖1)之黏附。蒸發器28塗覆第一聚合物前驅物，該第一聚合物前驅物隨轉鼓24沿箭頭25所示方向推進膜26而被固化單元30固化，以形成第一聚合物層14(圖1)。氧化物濺鍍單元32隨轉鼓

24推進膜26而塗覆氧化物，以形成層16（圖1）。對於額外交替氧化物層16及第一聚合物層18，轉鼓24可沿與箭頭25相對之反方向旋轉，隨後再次推進膜26以塗覆額外交替氧化物層16及第一聚合物層14，且可視需要經常重複該子製程。

在所說明之實施例中，轉鼓24進一步推進膜，且視情況存在之蒸發器34提供二級或三級胺基官能矽烷，且蒸發器36提供第二聚合物層前驅物。該二級或三級胺基官能矽烷與該第二聚合物前驅物可共沈積，且隨轉鼓24推進膜而一起被固化單元38固化，以形成第二聚合物層18。一般而言，各蒸發器34及36將連接於欲沈積之材料源。在其他實施例中，可自一個蒸發器36蒸發二級或三級胺基官能矽烷與第二聚合物前驅物之混合物。在又其他實施例中，可自蒸發器34蒸發可固化聚合物前驅物，沈積且用固化單元38固化，且隨後可蒸發二級或三級胺基官能矽烷，沈積且如上所述在水蒸氣存在下形成為包括二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物的第二聚合物層。對於額外的交替氧化物層16及第二聚合物層18，轉鼓24可沿與箭頭25相對之反方向旋轉，且隨後再次推進膜26以塗覆額外的交替氧化物層16及第二聚合物層18，且可重複該子製程以視需要或需求獲得多個交替層或二合物。在一些實施例中，形成矽氧烷反應產物係如上所述至少部分在氧化物層16上發生。

術語「障壁膜」係指針對氧或水中之至少一者提供障壁的膜。通常選擇障壁膜以使其具有應用所需之規定水準的氧及水透過率。在一些實施例中，本發明之障壁膜及/或根據本發明方法製造之障壁膜具有在38°C及100%相對濕度下小於約0.005 g/m<sup>2</sup>/天、在一些實施例中具有在38°C及100%相對濕度下小於約0.0005 g/m<sup>2</sup>/天且在一些實施例中具有在38°C及100%相對濕度下小於約0.00005 g/m<sup>2</sup>/天之水蒸氣透過率(WVTR)。在一些實施例中，障壁膜具有在50°C及100%相對濕度下小



於約0.05、0.005、0.0005或0.00005 g/m<sup>2</sup>/天，或甚至在85°C及100%相對濕度下小於約0.005、0.0005、0.00005 g/m<sup>2</sup>/天之WVTR。在一些實施例中，障壁膜具有在23°C及90%相對濕度下小於約0.005 g/m<sup>2</sup>/天，在一些實施例中具有在23°C及90%相對濕度下小於約0.0005 g/m<sup>2</sup>/天且在一些實施例中具有在23°C及90%相對濕度下小於約0.00005 g/m<sup>2</sup>/天之氧透過率。

本發明之障壁膜一般不展示可由多層結構中之熱應力或收縮引起的分層或翹曲。本文中，使用Ronald P. Swanson在2006年AWEB會議錄(Association of Industrial Metallizers, Coaters and Laminators, Applied Web Handling Conference Proceedings, 2006)中提出之「Measurement of Web Curl」中所述之翹曲規來量測翹曲。根據此方法，翹曲可量測至0.25 m<sup>-1</sup>曲率之解析度。在一些實施例中，本發明之障壁膜展示至多7、6、5、4或3 m<sup>-1</sup>之翹曲。根據固體力學，已知橫樑之曲率與施加於其之彎曲力矩成比例。又已知彎曲應力之幅度與彎曲力矩成比例。根據該等關係，樣品之翹曲可用於相對地比較殘餘應力。障壁膜通常亦對固化於基板上之EVA及其他常用光伏囊封劑展示高剝離黏附力。本文所揭示之障壁膜的特性即使在高溫及高濕度老化後通常仍得以保持。

在又一態樣中，本發明描述在選自固態照明裝置、顯示器裝置及其組合之物件中使用如上所述製造之障壁膜的方法。固態照明裝置之實例包含半導體發光二極體(SLED，更常稱作LED)、有機發光二極體(OLED)或聚合物發光二極體(PLED)。顯示器裝置之實例包含液晶顯示器、OLED顯示器及量子點顯示器。

本發明之障壁膜作為玻璃囊封材料之可撓性替代品在顯示器、照明(例如，固態照明)及電子裝置市場中具有多種應用及優勢。因此，本發明之一些實施例提供在用於濕氣障壁應用時展示經改良之抗

濕氣性的障壁膜。在一些實施例中，障壁膜可直接沈積於包含濕氣敏感性裝置之基板上，該製程常稱作直接囊封。舉例而言，該等裝置可連接於可撓性載體基板，且可沈積遮罩以防止電連接受氧化物層沈積影響。可如上所述沈積第一聚合物層及氧化物層，且隨後可移除該遮罩，從而曝露電連接。

濕氣敏感性裝置可為例如包含光伏裝置之有機、無機或混合有機/無機半導體裝置，諸如CIGS；顯示器裝置，諸如有機發光二極體(OLED)、電致變色顯示器、液晶顯示器、量子點顯示器或電泳顯示器；OLED或其他電致發光固態照明裝置(例如半導體發光二極體或聚合物發光二極體)；或其他。

本發明提供一種包括前述本發明實施例中之任一者之障壁膜及/或根據前述本發明實施例中之任一者製造之障壁膜的障壁總成，其中用壓敏性黏著劑將該障壁膜之主表面黏附於頂部薄板。可形成頂部薄板之適用材料包含聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚醯亞胺、聚烯烴、含氟聚合物及其組合。

在使用本發明之障壁總成的實施例中，例如對於囊封太陽能裝置，頂部薄板通常需要抗紫外(UV)光降解且具耐氣候性。由UV光(例如，在280至400 nm範圍內)引起之光氧化降解可導致聚合物膜變色及光學與機械特性劣化。本文所述之頂部薄板可為光伏裝置提供例如耐久性、耐氣候性頂部塗層。基板一般耐磨損且耐衝擊，且在曝露於戶外要素時可避免(例如)光伏裝置降解。

可向頂部薄板添加各種穩定劑以改良其對UV光之抗性。該等穩定劑之實例包含紫外線吸收劑(UVA) (例如，紅移UV吸收劑)、受阻胺光穩定劑(HALS)或抗氧化劑中之至少一者。下文更詳細描述該等添加劑。在一些實施例中，片語「抗紫外光降解」意謂頂部薄板包含至少一種紫外線吸收劑或受阻胺光穩定劑。在一些實施例中，片語「抗紫

外光降解」意謂頂部薄板在至少300奈米至400奈米之波長範圍內之至少30奈米範圍上反射或吸收(至少一者)至少50%入射紫外光。在一些該等實施例中，頂部薄板無需包含UVA或HALS。

頂部薄板之抗UV性例如可使用加速風化研究來評估。一般使用與ASTM G-155, 「Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources」中所述之彼等技術類似的技術對膜進行加速風化研究。著名的ASTM技術被視為戶外耐久性之合理預測技術，即準確地分級材料效能。一種用於偵測物理特徵變化之機制為使用ASTM G155中所述之風化循環及以反射模式操作之D65光源。在該著名測試下且當向物件塗覆UV保護層時，在發生顯著破裂、剝離、分層或混濁之前，在使用CIE L\*a\*b\*空間獲得之b\*值增加5或5以下、4或4以下、3或3以下或2或2以下之前，該物件在340 nm下應耐受至少18,700 kJ/m<sup>2</sup>之曝露。

在一些實施例中，本文所揭示之障壁總成中之頂部薄板包括含氟聚合物。即使不存在諸如UVA、HALS及抗氧化劑之穩定劑，含氟聚合物通常仍可抗UV降解。適用含氟聚合物包含乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物(THV)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、其摻合物、及該等含氟聚合物與其他含氟聚合物之摻合物。

包括含氟聚合物之基板亦可包含非氟化材料。舉例而言，可使用聚偏二氟乙烯與聚甲基丙烯酸甲酯之摻合物。適用之可撓性、可見光及紅外光透射性基板亦包含多層膜基板。多層膜基板可在不同的層中具有不同的含氟聚合物或可包含至少一個含氟聚合物層及至少一個非氟化聚合物層。多層膜可包括數層(例如，至少2或3層)或可包括至少100個層(例如，在總計100至2000或多於2000個層之範圍內)。不同的多層膜基板中可選擇不同的聚合物，例如以便在300至400 nm範圍

內反射顯著部分(例如，至少30%、40%或50%)之UV光，如例如美國專利第5,540,978號(Schrenk)中所述。

包括含氟聚合物之適用頂部薄板可獲自市面，例如以商標名「TEFZEL ETFE」及「TEDLAR」得自E.I. duPont De Nemours and Co., Wilmington, DE，以商標名「DYNEON ETFE」、「DYNEON THV」、「DYNEON FEP」及「DYNEON PVDF」得自Dyneon LLC, Oakdale, MN，以商標名「NORTON ETFE」得自St. Gobain Performance Plastics, Wayne, NJ，以商標名「CYTOPS」得自Asahi Glass，及以商標名「DENKA DX FILM」得自Denka Kagaku Kogyo KK, Tokyo, Japan。

障壁膜黏附於頂部薄板之本發明障壁總成通常用壓敏性黏著劑(PSA)來黏附。一般熟習此項技術者熟知PSA具備包含以下之特性：(1)乾黏性及永久黏性；(2)在不大於指壓下黏附；(3)足以固持於黏附體上之能力；及(4)足以自黏附體上清潔地移除的黏結強度。已發現功能與PSA同樣良好之材料為經設計及調配以展示所需黏彈性從而在黏性、剝離黏附力及剪切固持力之間獲得所需平衡的聚合物。

一種適用於識別壓敏性黏著劑之方法為Dahlquist準則。此準則將壓敏性黏著劑定義為具有大於 $1 \times 10^{-6}$ 平方公分/達因( $\text{cm}^2/\text{dyne}$ )之1秒潛變柔量的黏著劑，如「Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology」, Donatas Satas (編), 第2版, 第172頁, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989中所述。或者，針對第一近似值，由於模數為潛變柔量之倒數，故壓敏性黏著劑可定義為具有小於約 $1 \times 10^6$ 達因/平方公分( $\text{dyne}/\text{cm}^2$ )之儲存模數的黏著劑。

適用於實踐本發明之PSA通常不流動且具有足以使氧氣及濕氣緩慢或以最小程度浸潤過黏著劑膠合線的障壁特性。此外，本文所揭示之PSA一般透射可見光及紅外光以使其不干擾例如光伏電池對可見光之吸收。PSA在光譜之可見光部分上可具有至少約75%(在一些實施例

中，至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)之平均透射率(沿法向軸量測)。在一些實施例中，PSA在400 nm至1400 nm範圍內具有至少約75%(在一些實施例中，至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)之平均透射率。PSA之實例包含丙烯酸酯、聚矽氧、聚異丁烯、脲及其組合。一些適用之市售PSA包含UV可固化PSA，諸如可以商標名「ARclear 90453」及「ARclear 90537」購自Adhesive Research, Inc., Glen Rock, PA之彼等UV可固化PSA；及丙烯酸系光學透明PSA，其可例如以商標名「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8171」、「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172」及「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172P」購自3M Company, St. Paul, MN。如本文所用之術語「丙烯酸」或「丙烯酸酯」包含具有丙烯酸或甲基丙烯酸基團中之至少一者的化合物。PSA之其他實例及其製造方法可見於例如美國專利申請公開案第2012-0003451號(Weigel等人)及其中所引用之參考文獻中。

在一些實施例中，適用於實踐本發明之PSA具有至多50,000 psi ( $3.4 \times 10^8$  Pa)之模數。拉伸模數可例如藉由拉伸測試儀器(諸如可以商標名「INSTRON 5900」購自Instron, Norwood, MA之測試系統)來量測。在一些實施例中，PSA之拉伸模數至多為40,000、30,000、20,000或10,000 psi ( $2.8 \times 10^8$  Pa、 $2.1 \times 10^8$  Pa、 $1.4 \times 10^8$  Pa或 $6.9 \times 10^8$  Pa)。

在一些實施例中，本文所揭示之PSA層厚度為至少0.005 mm (在一些實施例中，為至少0.01、0.02、0.03、0.04或0.05 mm)。在一些實施例中，PSA層具有厚度至多約0.2 mm (在一些實施例中，至多0.15、0.1或0.075 mm)之厚度。舉例而言，PSA層之厚度可在0.005 mm至0.2 mm、0.005 mm至0.1 mm或0.01至0.1 mm之範圍內。

PSA不僅充當將頂部薄板連接於本文所揭示之障壁總成中之障壁膜的便利構件，亦咸信PSA層用以防止障壁總成受可能由頂部薄板(其可能為含氟聚合物)與障壁膜基板之間的CTE錯配引起的熱應力影響。當PSA層含有UVA、HALS或抗氧化劑中之至少一者時，其可進一步防止障壁膜被UV光降解。

本文所揭示之總成中之PSA或頂部薄板中可包含之適用UVA之實例包含可以商標名「TINUVIN 328」、「TINUVIN 326」、「TINUVIN 783」、「TINUVIN 770」、「TINUVIN 479」、「TINUVIN 928」及「TINUVIN 1577」購自BASF, Florham Park, NJ之彼等UVA。UVA在使用時可以PSA組合物或頂部薄板之總重量計以約0.01重量%至3重量%之量存在。適用抗氧化劑之實例包含基於受阻酚之化合物、基於磷酸酯之化合物及可以商標名「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 1076」及「IRGAFOS 126」購自BASF之彼等抗氧化劑以及丁基化羥基甲苯(BHT)。抗氧化劑在使用時可以PSA組合物或頂部薄板之總重量計以約0.01重量%至2重量%之量存在。適用穩定劑之實例包含基於酚之穩定劑、基於受阻胺之穩定劑(例如，包含可以商標名「CHIMASSORB」購自BASF之彼等穩定劑，諸如「CHIMASSORB 2020」)、基於咪唑之穩定劑、基於二硫胺基甲酸酯之穩定劑、基於磷之穩定劑及基於硫酯之穩定劑。該等化合物在使用時可以PSA組合物或頂部薄板之總重量計以約0.01重量%至3重量%之量存在。

本發明之總成適用於例如囊封太陽能裝置。在一些實施例中，該總成安置於光伏電池上、上方或周圍。因此，本發明提供一種方法，包括將本文所揭示之總成應用於光伏電池之前表面。適合之太陽能電池包含用多種材料開發之彼等太陽能電池，該等材料各自具有將太陽能轉化為電能之獨特吸收光譜。各類型半導體材料將具有使其最有效吸收某些光波長之光，或更確切言之，吸收太陽光譜之一部分上

的電磁輻射的特徵帶隙能量。用於製造太陽能電池之材料及其太陽光吸收帶緣波長之實例包含：結晶矽單界面(約400 nm至約1150 nm)、非晶矽單界面(約300 nm至約720 nm)、帶狀矽(約350 nm至約1150 nm)、CIS (硒化銅銦) (約400 nm至約1300 nm)、CIGS (二硒化銅銦鎳) (約350 nm至約1100 nm)、CdTe (約400 nm至約895 nm)、GaAs多界面(約350 nm至約1750 nm)。該等半導體材料之較短波長左吸收帶緣通常在300 nm與400 nm之間。熟習此項技術者應瞭解，正開發新材料供用於自身具有獨特的較長波長吸收帶緣的更有效太陽能電池。在一些實施例中，本文所揭示之總成係安置於CIGS電池上、上方或周圍。在本發明障壁總成之一些實施例中，應用該總成之太陽能裝置(例如，光伏電池)包括可撓性膜基板。在一些實施例中，與黏附於頂部薄板之障壁膜之主表面相對的障壁膜主表面用囊封劑連接於光伏電池。儘管其他囊封劑可能適用，但在一些實施例中，囊封劑為乙烯乙酸乙酯。

上文已描述本發明之實施例且下文藉由以下實例進行進一步說明，該等實例決不應被視為對本發明之範疇施加限制。相反，應清楚瞭解可採用各種其他實施例、修改及其等效物，熟習此項技術者在閱讀本文之描述後可在不偏離本發明之精神及/或所附申請專利範圍之範疇的情形下瞭解該等實施例、修改及其等效物。

## 實例

以下實例意欲說明本發明範疇內之實施例。儘管陳述本發明之大概範疇的數值範圍及參數為近似值，但儘可能確切報導特定實例中所陳述之數值。然而，任何數值均固有地含有由於其各別測試量測值中所發現之標準差而必然產生的某些誤差。至少且不試圖將等效物原則之應用限制為申請專利範圍之範疇，應至少根據所報導之有效數位之數值且藉由應用一般捨入技術來理解各數值參數。

### 製備比較層壓構造A至F及層壓構造1至3

藉由使用 0.05 mm 厚壓敏性黏著劑 (PSA) (以商標名「3M OPTICALLY CLEAR ADHESIVE 8172P」獲自 3M Company, St. Paul, MN) 將 22.9 cm × 15.2 cm 障壁膜層壓於 乙炔四氟乙炔聚合物薄板 (ETFE) (0.05 mm 厚, 可以商標名「NORTON ETFE」購自 St. Gobain Performance Plastics, Wayne, NJ) 來製備比較層壓構造 A 至 F 及層壓構造 1 至 3, 其中障壁膜之第二聚合物層與 ETFE 薄板相鄰。分別使用比較實例 A 至 F 及實例 1 至 3 之障壁膜來製備比較層壓構造 A 至 F 及層壓構造 1 至 3。隨後將層壓障壁膜之聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 側置於 0.14 mm (0.0056 in) 厚之 21.6 cm × 14 cm 經聚四氟乙炔 (PTFE) 塗佈之鋁箔 (以商標名「8656K61」獲自 McMaster-Carr, Santa Fe Springs, CA) 的 PTFE 側上。經 PTFE 塗佈之鋁箔的各尺寸均比障壁膜小 1.27 cm, 因此曝露 PET 之一部分。藉由圍繞經 PTFE 塗佈之鋁箔周邊置放 13 mm (0.5 in) 寬的乾燥邊緣膠帶 (以商標名「SOLARGAIN EDGE TAPE SET LP01」獲自 Truseal Technologies Inc., Solon, OH) 以便將層壓障壁膜固定於 PTFE 層來製備層壓障壁薄板。在經 PTFE 塗佈之鋁箔的鋁側上置放 0.38 cm (0.015 in) 厚之囊封膜 (以商標名稱「JURASOL」獲自 JuraFilms, Downer Grove, IL)。在該囊封膜上安置組成與第一層壓障壁薄板相同之第二層壓障壁薄板的 PET 層以形成層壓構造。在 150°C 下將該構造真空層壓 12 min。

測試方法

### 光譜透射率

使用光譜儀 (型號「LAMBDA 900」, 可購自 PerkinElmer, Waltham, MA) 量測光譜透射率。光譜透射率報導為在 0° 入射角下在 400 nm 與 700 nm 之間的平均透射率百分比 ( $T_{vis}$ )。

### 水蒸氣透過率



根據ASTM F-1249-06,「Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor」中概述之程序,使用MOCON PERMATRAN-W®型號700 WVTR測試系統(獲自MOCON Inc., Minneapolis, MN)量測比較實例A至F及實例1至3之障壁膜的水蒸氣透過率(WVTR)。使用約50°C之溫度及約100%之相對濕度(RH)且WVTR以公克/平方公尺/天( $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ )表示。測試系統之偵測下限為0.005  $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。在某些情形下,所量測之WVTR低於偵測下限且報導為 $<0.005 \text{ g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。

### 老化測試

將使用比較實例A至F及實例1至3之障壁膜製備之層壓構造置於設定為約85°C之溫度及約85%之相對濕度的環境室(型號「SE-1000-3」,獲自Thermotron Industries, Holland, MI)中持續0(初始)、250、500及1000小時。

### T-剝離測試方法

藉由剝去PTFE層自層壓構造上移除比較實例A至F及實例1至3之老化及未老化障壁膜。隨後將障壁膜切成1.0 in (2.54 cm)寬之節段。按照ASTM D 1876-08「Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)」中概述之程序,將該等節段置於拉伸強度測試儀(以商標名稱「INISIGHT 2 SL」獲自MTS, Eden Prairie, MN, 具有Testworks 4軟體)中。使用兩個夾板。一個夾板連接於ETFE及PSA,且另一夾板連接於PET及薄障壁層。使用254 mm/min (10 in/min)之剝離速度。黏附力(牛頓/公分(N/cm))報導為介於0.05與5.95 cm之間的四個剝離量測值之平均值。在某些情形下,未量測T-剝離黏附力且報導為「N/M」。

### 比較實例A

藉由在與美國專利第5,440,446號(Shaw等人)及第7,018,713號(Padiyath等人)(兩者均以引用的方式併入本文中)中所述之塗佈器類似之真空塗佈器上用第一聚合物層、無機氧化矽鋁(SiAlOx)障壁層及第二聚合物層之堆疊覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基板膜(以商標名「XST 6642」獲自E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE)來製備障壁膜。如下形成個別層：

層1 (第一聚合物層)：將一卷350公尺長之0.127 mm厚×366 mm寬PET膜(可以商標名「XST 6642」購自DuPont, Wilmington, DE)裝載於輥對輥真空處理室中。抽吸該腔室降至 $1 \times 10^{-5}$ 托(Torr)之壓力。保持4.8公尺/分鐘之幅材速度，同時維持PET膜之背側與冷卻至 $-10^{\circ}\text{C}$ 之塗佈轉鼓接觸。在背側與轉鼓接觸的情況下，在0.02kW電漿電源下用氬電漿處理膜前側表面。隨後用三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯單體(以商標名「SR-833S」獲自Sartomer USA, Exton, PA)塗佈膜前側表面。在塗佈之前在真空下將該單體除氣至20毫托之壓力，裝載於注射泵中且以1.33 mL/min之流速抽吸，經由在60 kHz頻率下操作之超音波霧化器進入維持於 $260^{\circ}\text{C}$ 之經加熱之汽化室中。所得單體蒸氣流冷凝於膜表面上且使用在7.0 kV及4 mA下操作之複絲電子束固化槍進行電子束交聯，以形成720 nm厚之第一聚合物層。

層2 (無機層)：在第一聚合物層沈積後即刻且在PET膜之背側仍與轉鼓接觸的情況下在23 m長之第一聚合物層頂部濺鍍沈積SiAlOx層。使用兩個交流(AC)電源來控制兩對陰極；其中各陰極容納兩個90% Si/10% Al濺鍍靶材(獲自Materion Corporation, Mayfield Heights, OH)。在濺鍍沈積期間，使用來自各電源之電壓信號作為比例-積分-微分控制環之輸入以維持預定氧流向各陰極。AC電源使用5000瓦特(watt)之功率濺鍍90% Si/10% Al靶材，其中氣體混合物在3.5毫托之濺鍍壓力下含有450標準立方公分/分鐘(sccm)氬及63 sccm氧。由此獲得

沈積於層1之第一聚合物層頂部的30 nm厚SiAlO<sub>x</sub>層。

層3 (第二聚合物層)：在SiAlO<sub>x</sub>層沈積後即刻且在PET膜之背側仍與轉鼓接觸的情況下，使丙烯酸酯單體(層1之相同單體)冷凝於層2上且如層1中所述進行交聯，但使用在7 kV及5 mA下操作之複絲電子束固化槍。由此在層2頂部獲得720 nm厚之第二聚合物層。

使用上述測試方法量測比較實例A之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率(T<sub>vis</sub>)及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化250、500及1000小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。結果報導於下表1中。

### 比較實例B

如比較實例A中所述製備障壁膜，但層3 (第二聚合物層)為97重量% (wt%)三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯單體與3 wt% N-丁基-胺基丙基三甲氧基矽烷(以商標名「DYNASYLAN 1189」獲自Evonik, Piscataway, NJ)之混合物。

使用上述測試方法量測比較實例B之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率(T<sub>vis</sub>)及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化250、500及1000小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。結果報導於下表1中。

### 比較實例C

如比較實例B中所述製備障壁膜，但層3 (第二聚合物層)為97重量% (wt%)三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯單體與3 wt% N,N-二乙基-胺基丙基三甲氧基矽烷(以商標名「SID3396.0」獲自Gelest, Morrisville, PA)之混合物。

使用上述測試方法量測比較實例C之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率(T<sub>vis</sub>)及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化250及500小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。結

果報導於下表1中。

### 比較實例D

如比較實例B中所述製備障壁膜，但層3（第二聚合物層）為97重量%（wt%）三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯單體與3 wt% N-正丁基-氮雜-2,2-二甲氧基矽雜環戊烷（以商標名「1932.4」獲自Gelest, Morrisville, PA）之混合物。

使用上述測試方法量測比較實例D之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率(T<sub>vis</sub>)及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化250、500及1000小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。結果報導於下表1中。

### 比較實例E

如比較實例B中所述製備障壁膜，但層3（第二聚合物層）為97重量%（wt%）三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯單體與3 wt%雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺（以商標名「DYNASYLAN 1122」獲自Evonik, Piscataway, NJ）之混合物。此化合物亦稱作雙(γ-三乙氧基矽烷基丙基)胺。

使用上述測試方法量測比較性實例E之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率(T<sub>vis</sub>)及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化500及1000小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。結果報導於下表1中。

### 比較實例F

如比較實例B中所述製備障壁膜，但在第二製造操作中製造障壁膜。

使用上述測試方法量測比較實例F之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率(T<sub>vis</sub>)及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化500及1000小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。

結果報導於下表1中。

### 實例1

如比較實例B中所述製備障壁膜，但層3 (第二聚合物層)為97重量% (wt%)三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯單體與3 wt% 雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺(以商標名「DYNASYLAN 1124」獲自Evonik)之混合物。

使用上述測試方法量測實例1之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率( $T_{vis}$ )及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化250及500小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。結果報導於下表1中。

### 實例2

如實例1中所述製備障壁膜，但層3 (第二聚合物層)為97重量% (wt%)三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯單體與3 wt% N-甲基-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺(以商標名「SIB1835.0」獲自Gelest)之混合物。

使用上述測試方法量測實例2之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率( $T_{vis}$ )及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化250及500小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。結果報導於下表1中。

### 實例3

如實例1中所述製備障壁膜，但在第二製造操作中製造障壁膜。

使用上述測試方法量測實例3之障壁膜的初始T-剝離黏附力、光譜透射率( $T_{vis}$ )及水蒸氣透過率(WVTR)。隨後按照上文概述之程序使障壁膜老化500及1000小時。量測老化樣品之T-剝離黏附力。結果報導於下表1中。

在該等實例及比較實例中，樣品之間的唯一差異為矽烷。因此，威信剝離黏附力增強係由於存在具有至少兩個獨立選擇之矽烷基

團之二級或三級胺基官能矽烷之故。

表 1.

實例	光譜透射率 (%)	WVTR (g/m <sup>2</sup> /天)	T-剝離黏附力(N/cm)			
			初始(0小時)	250小時	500小時	1000小時
比較實例A	87	<0.005	0.3	0.1	0.1	0.1
比較實例B	87	<0.005	5.3	9.5	9.7	0.4
比較實例C	87	<0.005	0.4	0.3	N/M	0.3
比較實例D	87	<0.005	6.0	10.1	8.9	0.4
比較實例E	87	<0.005	5.2	N/M	9.4	2.2
比較實例F	87	<0.005	5.2	N/M	0.4	0.3
實例1	87	<0.005	6.0	10.6	N/M	11.3
實例2	87	<0.005	6.2	10.3	N/M	6.0
實例3	87	<0.005	5.2	N/M	9.8	8.6

儘管本說明書已詳細描述一些實施例，但應瞭解，熟習此項技術者在理解上文後可容易地設想該等實施例之改變、變化及等效物。因此，應瞭解本發明不過度受限於上文陳述之說明性實施例。此外，本文所引用之所有公開案、公開專利申請案及已頒發專利係全文引用的方式併入，就如同各個別公開案或專利特定且個別地以引用的方式併入一般。已描述各種實施例。該等及其他實施例在實施例及申請專利範圍之以下清單之範疇內。

#### 【符號說明】

10	障壁膜
12	基板
14	第一聚合物層
16	氧化物層
18	第二聚合物層
20	視情況存在之氧化物層
22	系統
24	轉鼓
25	箭頭

26 膜

28 蒸發器

30 固化單元

32 氧化物濺鍍單元

34 視情況存在之蒸發器

36 蒸發器

38 固化單元

40 氮電漿處理單元

## 申請專利範圍

1. 一種障壁膜，其包括：

基板；

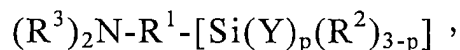
位於該基板之主表面上之第一聚合物層；

位於該第一聚合物層上之氧化物層；及

位於該氧化物層上之第二聚合物層，

其中該第一或第二聚合物層中之至少一者包括具有至少兩個獨立選擇之矽烷基團之二級或三級胺基官能矽烷的矽氧烷反應產物，其中該二級或三級胺基官能矽烷並非雙( $\gamma$ -三乙氧基矽烷基丙基)胺。

2. 如請求項1之障壁膜，其中該二級或三級胺基官能矽烷係由下式表示：



其中

$R^1$ 為視情況間雜一或多個-O-基團或至多三個-NR<sup>3</sup>-基團之多價伸烷基；

$R^2$ 為烷基或芳基伸烷基；

各 $R^3$ 獨立地為氫、烷基、芳基伸烷基或- $R^1$ -[Si(Y)<sub>p</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-p</sub>]；

Y為烷氧基、乙醯氧基、芳氧基或鹵素；且

p為1、2或3；

其限制條件為存在至少兩個獨立選擇之-Si(Y)<sub>p</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-p</sub>基團且兩個 $R^3$ 基團均可不為氫。

3. 如請求項2之障壁膜，其中一個 $R^3$ 為烷基或氫，且另一 $R^3$ 為- $R^1$ -[Si(Y)<sub>p</sub>(R<sup>2</sup>)<sub>3-p</sub>]。
4. 如請求項1之障壁膜，其中該二級或三級胺基官能矽烷為雙(3-三



- 甲氧基矽烷基丙基)胺、N-甲基-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺或N,N'-雙[3-三甲氧基矽烷基丙基]-乙二胺。
5. 如請求項1之障壁膜，其中在該至少兩個獨立選擇之矽烷基團中，Y為甲氧基、乙醯氧基或氯，且p為3。
  6. 如請求項1之障壁膜，其中至少該第二聚合物層包括該矽氧烷反應產物。
  7. 如請求項1之障壁膜，其中該障壁膜包括處於該第一聚合物層上之複數個交替的氧化物層與第二聚合物層。
  8. 如請求項1之障壁膜，其中該基板包括以下各物中之至少一者：聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚丙烯酸酯、聚醚醯亞胺、聚芳基砜、聚醚砜、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物或聚偏二氟乙烯，其中任一者均可視情況經熱穩定化。
  9. 如請求項1之障壁膜，其中該第一或第二聚合物層中之至少一者包括聚合丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。
  10. 如請求項9之障壁膜，其中該丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯為三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸3-(丙烯醯氧基)-2-羥基-丙酯、異氰尿酸三丙烯醯氧基乙酯、甘油二丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化(3)甘油二丙烯酸酯、丙氧基化(5,5)甘油二丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯、二異戊四醇五丙烯酸酯或其組合。
  11. 一種障壁總成，其包括如請求項1至10中任一項之障壁膜，其中

該障壁膜之主表面係用壓敏性黏著劑黏附於頂部薄板，其中該頂部薄板包括乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物或聚偏二氟乙烯中之至少一者。

12. 如請求項11之障壁總成，其中與黏附於該頂部薄板之該障壁膜主表面相對的障壁膜主表面係安置於光伏電池上。
13. 一種物件，其併有如請求項1至10中任一項之障壁膜，其中該物件為固態照明裝置、顯示器裝置或其組合。
14. 一種製造如請求項1至5及8中任一項之障壁膜的方法，該方法包括：

向基板表面提供第一聚合物層；

在該第一聚合物層上提供氧化物層；及

在該氧化物層上提供第二聚合物層，

其中該第一或第二聚合物層中之至少一者包括具有至少兩個矽烷基團之二級或三級胺基官能矽烷之矽氧烷反應產物，其中該二級或三級胺基官能矽烷並非雙-( $\gamma$ -三乙氧基矽烷基丙基)胺。

15. 如請求項14之方法，其中提供第二聚合物層包括蒸發該二級或三級胺基官能矽烷；蒸發第二聚合物前驅物；使該蒸發之第二聚合物前驅物及該蒸發之二級或三級胺基官能矽烷沈積於該氧化物層上；及固化該沈積之第二聚合物前驅物，以形成該第二聚合物層。