



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201410787 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：102128376

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C08L75/16 (2006.01)**  
**H01L51/52 (2006.01)**

**B32B27/08 (2006.01)**

(30)優先權：2012/08/08 美國 61/681,003  
2012/08/08 美國 61/680,995  
2012/08/08 美國 61/681,008  
2012/08/08 美國 61/681,023  
2012/08/08 美國 61/681,051

(71)申請人：3M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)  
美國

(72)發明人：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)；斯帕諾麗 喬瑟夫 查爾斯 SPAGNOLA, JOSEPH CHARLES (US)；羅瑞吉 馬克 奧格斯特 ROEHRIG, MARK AUGUST (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)；里昂斯 克里斯多夫 史戴維 LYONS, CHRISTOPHER STEWART (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：2 共 61 頁

(54)名稱

尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷組合物及含彼之物件

UREA (MULTI)-URETHANE (METH) ACRYLATE-SILANE COMPOSITIONS AND ARTICLES INCLUDING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於一種組合物，其經描述為具有通式  $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$  或  $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$  之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷。亦描述包括以下組分之物件：基板；該基板之主要表面上之基底(共)聚合物層；該基底(共)聚合物層上之氧化物層；及該氧化物層上之保護性(共)聚合物層，該保護性(共)聚合物層包括至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物。該基板可為(共)聚合物膜或電子裝置，諸如有機發光裝置、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體或其組合。亦描述製造該等尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之方法，及其用於複合膜及電子裝置之用途。亦描述在選自固態照明裝置、顯示裝置及光伏打裝置之物件中使用多層複合膜作為阻隔膜之方法。

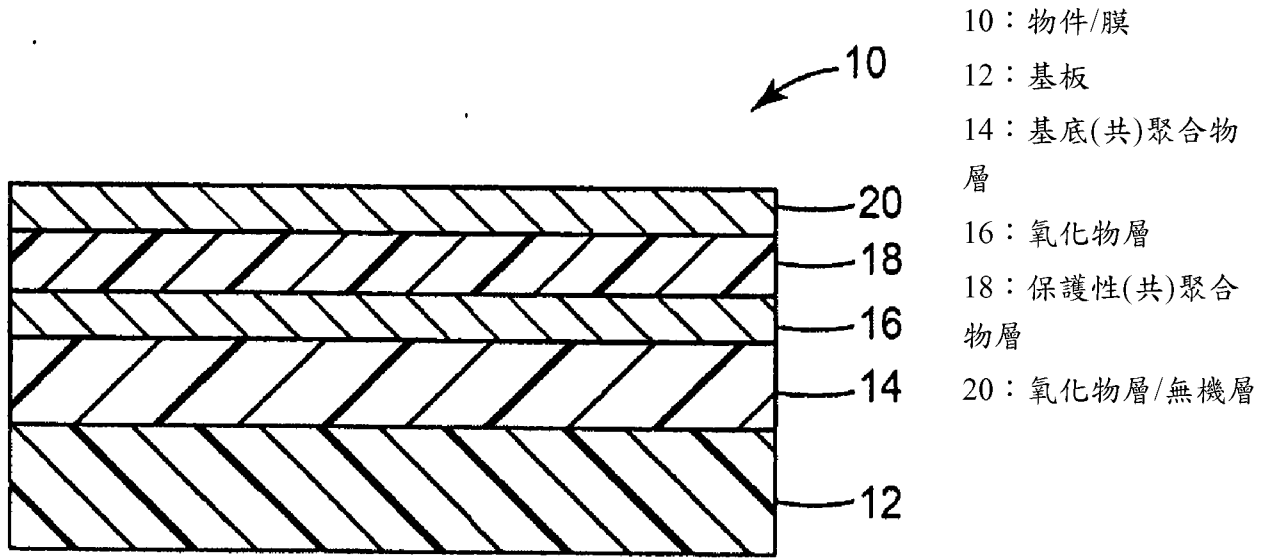


圖 1



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201410787 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：102128376

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C08L75/16 (2006.01)**  
**H01L51/52 (2006.01)**

**B32B27/08 (2006.01)**

(30)優先權：2012/08/08 美國 61/681,003  
2012/08/08 美國 61/680,995  
2012/08/08 美國 61/681,008  
2012/08/08 美國 61/681,023  
2012/08/08 美國 61/681,051

(71)申請人：3M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)  
美國

(72)發明人：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)；斯帕諾麗 喬瑟夫 查爾斯 SPAGNOLA, JOSEPH CHARLES (US)；羅瑞吉 馬克 奧格斯特 ROEHRIG, MARK AUGUST (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)；里昂斯 克里斯多夫 史戴維 LYONS, CHRISTOPHER STEWART (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：2 共 61 頁

(54)名稱

尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷組合物及含彼之物件

UREA (MULTI)-URETHANE (METH) ACRYLATE-SILANE COMPOSITIONS AND ARTICLES INCLUDING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於一種組合物，其經描述為具有通式  $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$  或  $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$  之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷。亦描述包括以下組分之物件：基板；該基板之主要表面上之基底(共)聚合物層；該基底(共)聚合物層上之氧化物層；及該氧化物層上之保護性(共)聚合物層，該保護性(共)聚合物層包括至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物。該基板可為(共)聚合物膜或電子裝置，諸如有機發光裝置、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體或其組合。亦描述製造該等尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之方法，及其用於複合膜及電子裝置之用途。亦描述在選自固態照明裝置、顯示裝置及光伏打裝置之物件中使用多層複合膜作為阻隔膜之方法。

## 發明摘要

※ 申請案號：102 128376

※ 申請日：102. 8. 9

※IPC 分類：B32B; H01L  
 C08L 75/16 (2006.01)  
 B32B 27/08 (2006.01)  
 H01L 51/52 (2006.01)

## 【發明名稱】

尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷組合物及含彼之物件

UREA (MULTI)-URETHANE (METH)ACRYLATE-SILANE

COMPOSITIONS AND ARTICLES INCLUDING THE SAME

## ○ 【中文】

本發明係關於一種組合物，其經描述為具有通式 $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$  或  $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$  之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷。亦描述包括以下組分之物件：基板；該基板之主要表面上之基底(共)聚合物層；該基底(共)聚合物層上之氧化物層；及該氧化物層上之保護性(共)聚合物層，該保護性(共)聚合物層包括至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物。該基板可為(共)聚合物膜或電子裝置，諸如有機發光裝置、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體或其組合。亦描述製造該等尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之方法，及其用於複合膜及電子裝置之用途。亦描述在選自固態照明裝置、顯示裝置及光伏打裝置之物件中使用多層複合膜作為阻隔膜之方法。

## 【英文】

Compositions of matter described as urea (multi)-urethane (meth)acrylate-silanes having the general formula  $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ , or  $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ . Also described are articles including a substrate, a base (co)polymer layer on a major surface of the substrate, an oxide layer on the base (co)polymer layer; and a protective (co)polymer layer on the oxide layer, the protective (co)polymer layer including the reaction product of at least one urea (multi)-urethane (meth)acrylate-silane precursor compound. The substrate may be a (co)polymer film or an electronic device such as an organic light emitting device, electrophoretic light emitting device, liquid crystal display, thin film transistor, or combination thereof. Methods of making such urea (multi)-urethane (meth)acrylate-silane precursor compounds, and their use in composite films and electronic devices are also described. Methods of using multilayer composite films as barrier films in articles selected from solid state lighting devices, display devices, and photovoltaic devices are also described.

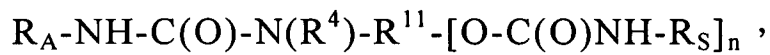
**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- |    |            |
|----|------------|
| 10 | 物件/膜       |
| 12 | 基板         |
| 14 | 基底(共)聚合物層  |
| 16 | 氧化物層       |
| 18 | 保護性(共)聚合物層 |
| 20 | 氧化物層/無機層   |

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



# 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】

尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷組合物及含彼之物件  
UREA (MULTI)-URETHANE (METH)ACRYLATE-SILANE  
COMPOSITIONS AND ARTICLES INCLUDING THE SAME

## 【技術領域】

本發明係關於製備尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷化合物及其用於製備複合阻隔組合作件之用途。更特定而言，本發明係關於包括至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物之氣相沈積保護性(共)聚合物層，用於物件及阻隔膜中之多層複合阻隔組合作件。

## 【先前技術】

無機層或混合無機/有機層已用於電氣、封裝及裝飾應用之薄膜中。此等層可提供所需的特性，諸如機械強度、耐熱性、耐化學性、耐磨性、防濕及阻氧。亦已開發出防止敏感材料因水蒸氣而受損的高度透明多層阻隔塗層。濕敏材料可為電子組件，諸如有機、無機及混合有機/無機半導體裝置。多層阻隔塗層可直接沈積於濕敏材料上，或可沈積於可撓性透明基板(諸如(共)聚合物膜)上。

多層阻隔塗層可藉由多種生產方法製備。此等方法包括液體塗佈技術，諸如溶液塗佈、輥塗、浸塗、噴塗、旋塗；及乾式塗佈技術，諸如化學氣相沈積(CVD)、電漿增強式化學氣相沈積(PECVD)、濺鍍及用於熱蒸發固體材料之真空法。一種用於多層阻隔塗層之方法為生產與薄(共)聚合物膜保護層交替配置之多層氧化物塗層，諸如氧化鋁或氧化矽。各氧化物/(共)聚合物膜對通常被稱作「二元體」，且

交替的氧化物/(共)聚合物多層構造可含有若干二元體以充分地防止濕氣及氧氣。該等透明多層阻隔塗層及方法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】

在一個態樣中，本發明特徵為包括至少一種式 $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ 之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷化合物之組合物。 $R_A$ 為式 $R^{11}-(A)_n$ 之含有(甲基)丙烯醯基之基團，其中 $R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子， $A$ 為包含式 $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ 之(甲基)丙烯醯基，其中 $X^2$ 為 $-O$ 、 $-S$ 或 $-NR^3$ ， $R^3$ 獨立地為 $H$ 或 $C_1-C_4$ ，且 $n = 1$ 至 $5$ 。另外， $R^4$ 為 $H$ 、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基。 $R_S$ 為式 $-R^1-[Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ 之含有矽烷之基團，其中 $R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，各 $Y$ 為可水解基團， $R^2$ 為單價烷基或芳基，且 $p$ 為 $1$ 、 $2$ 或 $3$ 。

在一個相關態樣中，本發明特徵為包括至少一種式 $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ 之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷化合物之組合物。 $R_S$ 為式 $-R^1-Si(Y_p)(R^2)_{3-p}$ 之含有矽烷之基團，其中 $R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，各 $Y$ 為可水解基團， $R^2$ 為單價烷基或芳基，且 $p$ 為 $1$ 、 $2$ 或 $3$ 。另外， $R^4$ 為 $H$ 、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基。 $R_A$ 為式 $R^{11}-(A)_n$ 之含有(甲基)丙烯醯基之基團，其中 $R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧

原子，A為式 $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ 之含有(甲基)丙烯酸基之基團，其中 $X^2$ 為-O、-S或-NR<sup>3</sup>，R<sup>3</sup>獨立地為H或C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>；且n = 1至5。

在任一前述實施例中，各可水解基團Y係獨立地選自烷氧基、乙酸酯基、芳氧基及鹵素。在前述實施例之一些特定例示性實施例中，至少一些可水解基團Y為烷氧基。

在另一態樣中，本發明描述一種物件，其包括：選自(共)聚合膜或電子裝置之基板，該電子裝置進一步包括有機發光裝置(OLED)、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體、光伏打裝置或其組合；該基板之主要表面上之基底(共)聚合物層；該基底(共)聚合物層上之氧化物層；及該氧化物層上之保護性(共)聚合物層，其中該保護性(共)聚合物層包含前述式 $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ 或 $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ 之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷中之至少一者之反應產物，如上文所描述。

在任一前述物件中，各可水解基團Y係獨立地選自烷氧基、乙酸酯基、芳氧基及鹵素。在前述物件之一些特定例示性實施例中，至少一些可水解基團Y為烷氧基。

在任一前述物件之其他例示性實施例中，物件在基底(共)聚合物層上進一步包括氧化物層與保護性(共)聚合物層之許多交替層。

本發明之一些例示性實施例提供複合阻隔組套件，例如複合阻隔膜。由此，在任一前述物件之一些例示性實施例中，基板為可撓性透明(共)聚合膜，視情況其中該基板包含聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、熱穩定PET、熱穩定PEN、聚甲醛、聚乙烯萘、聚醚醚酮、含氟(共)聚合物、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚 $\alpha$ -甲苯乙烯、聚砵、聚苯醚、聚醚醯亞胺、聚醚砵、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚鄰苯二甲醯胺或其組合。在任一前述複合膜中之其他例示性實施例中，基底(共)聚合物層包括(甲基)丙烯酸酯平

滑層。

在任一前述物件之其他例示性實施例中，氧化物層包括選自以下之原子元素之至少一種氧化物、氮化物、碳化物或硼化物：IIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、IB族或IIB族；IIIB族、IVB族或VB族之金屬；或稀土金屬；或其組合。在任一前述物件之一些例示性實施例中，物件進一步包括塗覆至保護性(共)聚合物層之氧化物層，視情況其中該氧化物層包括氧化矽鋁。

在另一態樣中，本發明描述在選自光伏打裝置、固態照明裝置、顯示裝置及其組合之物件中使用如上文所描述之複合阻隔膜之方法。例示性固態照明裝置包括半導體發光二極體(SLED，更通常被稱為LED)、有機發光二極體(OLED)或聚合物發光二極體(PLED)。例示性顯示裝置包括液晶顯示器、OLED顯示器及量子點顯示器。

在另一態樣中，本發明描述一種方法，其包括：(a)塗覆基底(共)聚合物層至基板之主要表面，(b)在該基底(共)聚合物層上塗覆氧化物層，及(c)在該氧化物層上沈積保護性(共)聚合物層，其中該保護性(共)聚合物層包括作為前述式 $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ 或 $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ 之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物中之至少一者之反應產物形成的(共)聚合物。該基板係選自(共)聚合膜或電子裝置，該電子裝置進一步包括有機發光裝置(OLED)、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體、光伏打裝置或其組合。

在前述方法之一些例示性實施例中，該至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物經歷化學反應而至少部分地在該氧化物層上形成該保護性(共)聚合物層。視情況而定，該化學反應係選自自由基聚合反應及水解反應。在任一前述方法中，各可水解基團Y係獨立地選自烷氧基、乙酸酯基、芳氧基及鹵素。在前述物件之

一些特定例示性實施例中，至少一些可水解基團Y為氯。

在任一前述方法之一些特定例示性實施例中，步驟(a)包括(i)蒸發基底(共)聚合物前驅體，(ii)冷凝所蒸發之基底(共)聚合物前驅體至基板上，及(iii)固化所蒸發之基底(共)聚合物前驅體以形成基底(共)聚合物層。在某些該等例示性實施例中，基底(共)聚合物前驅體包括(甲基)丙烯酸酯單體。

在任一前述方法之某些特定例示性實施例中，步驟(b)包括沈積氧化物於基底(共)聚合物層上以形成氧化物層。使用濺鍍沈積、反應濺鍍、化學氣相沈積或其組合實現沈積。在任一前述方法之一些特定例示性實施例中，步驟(b)包括塗覆無機氧化矽鋁層至基底(共)聚合物層。在任一前述方法之其他例示性實施例中，該方法進一步包括依次重複步驟(b)及(c)以在基底(共)聚合物層上形成保護性(共)聚合物層與氧化物層之許多交替層。

在任一前述方法之其他例示性實施例中，步驟(c)進一步包括以下至少一者：使至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物與(甲基)丙烯酸酯化合物自液體混合物中共蒸發，或依次使至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物及(甲基)丙烯酸酯化合物自各別液體源蒸發。視情況而定，該液體混合物包括不超過約10 wt.%之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物。在該等方法之其他例示性實施例中，步驟(c)進一步包括以下至少一者：使尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物與(甲基)丙烯酸酯化合物共冷凝至氧化物層上，或依次使尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物及(甲基)丙烯酸酯化合物冷凝至氧化物層上。

在任一前述方法之其他例示性實施例中，尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物與(甲基)丙烯酸酯化合物反應而在氧

化物層上形成保護性(共)聚合物層係至少部分地在氧化物層上發生。

本發明之一些例示性實施例提供在用於濕氣暴露應用時展現改良之耐濕性之複合阻隔組合作件、物件或阻隔膜。本發明之例示性實施例能夠形成展現優良機械特性，諸如彈性及可撓性，然而仍具有低的氧氣或水蒸氣穿透率的阻隔組合作件、物件或阻隔膜。

根據本發明之阻隔組合作件或阻隔膜之例示性實施例較佳對可見光及紅外光均有透射性。根據本發明之阻隔組合作件或阻隔膜之例示性實施例典型地亦具可撓性。根據本發明之阻隔組合作件或阻隔膜之例示性實施例通常不展現多層結構中可因熱應力或收縮而引起的分層或捲曲。即使在高溫及濕度老化後，典型地仍維持本文所揭示之阻隔組合作件或阻隔膜之例示性實施例的特性。

已概述本發明之例示性實施例之各種態樣及優勢。以上發明內容並不意欲描述本發明之各說明性實施例或每一種實現方式。其他特徵及優勢揭示於以下實施例中。以下圖式及實施方式使用本文所揭示之原理更特定地舉例說明某些較佳實施例。

### 【圖式簡單說明】

附圖併入且構成本說明書之一部分，並與說明一起解釋本發明之例示性實施例之優勢及原理。

圖1為說明根據本發明之一個例示性實施例之物件或膜中之例示性耐濕性阻隔組合作件之圖，該阻隔組合作件具有氣相沈積之促黏塗層；及

圖2為說明根據本發明之一個例示性實施例製造阻隔膜之一種例示性方法及設備之圖。

圖式中相同元件符號表示相同元件。本文中圖式未按比例繪製，且在圖式中，所說明之元件經定尺寸以強調所選擇之特徵。

### 【實施方式】

## 術語表

說明書及申請專利範圍中通篇使用某些術語，儘管其大部分已熟知，但可能需要一些解釋。應理解，如本文所使用，

「一(「a」、「an」)」及「該(the)」一詞可互換使用，且「至少一個」意謂一個或多個所描述之元件。

在所揭示之塗佈物件中針對不同元件之位置使用取向詞，諸如「頂上」、「之上」、「覆蓋」、「最上」、「下伏」及其類似詞，係指元件相對於面朝上水平安置之基板之相對位置。不希望基板或物件在製造期間或之後具有任何特定之空間取向。

使用術語「外塗」(overcoated)描述層相對於本發明物件或膜中之阻隔組零件之基板或其他元件之位置，係指位於基板或其他元件頂上、但不必與基板或另一元件鄰接的層。

使用術語「分隔」描述(共)聚合物層相對於兩個無機阻隔層之位置，係指(共)聚合物層介於無機阻隔層之間，但不必與任一無機阻隔層鄰接。

術語「阻隔組零件」、「阻隔膜」或「阻隔層」係指經設計而針對蒸氣、氣體或香氣遷移具不透性之組零件、膜或層。例示性可隔絕氣體及蒸氣包括氧氣及/或水蒸氣。

關於單體、寡聚物或化合物之術語「(甲基)丙烯酸酯」意謂作為醇與丙烯酸或甲基丙烯酸之反應產物形成之乙烯基官能基烷基酯。

術語「聚合物」或「(共)聚合物」包括均聚物及共聚物，以及例如藉由共擠壓或藉由包括例如酯基轉移之反應、以可混溶性摻合物形式形成之均聚物或共聚物。術語「共聚物」包括無規共聚物及嵌段共聚物。

術語「固化」係指一種引起化學變化(例如經由消耗水之反應)以凝固膜層或提高其黏度之製程。

術語「交聯」(共)聚合物係指一種(共)聚合物，其(共)聚合物鏈藉由共價化學鍵、通常經由交聯分子或基團連接在一起而形成網狀(共)聚合物。交聯(共)聚合物通常以不可溶性、但在適當溶劑存在下可膨脹為特徵。

術語「固化(共)聚合物」包括交聯及未交聯(共)聚合物。

術語「 $T_g$ 」係指當以塊狀形式而非以薄膜形式評估時，固化(共)聚合物之玻璃轉移溫度。在(共)聚合物僅可以薄膜形式檢查之情況下，可以合理精確性估算塊狀形式 $T_g$ 。通常藉由使用差示掃描熱量測定(DSC)評估熱流速率相對於溫度來確定塊狀形式 $T_g$ 值，以確定(共)聚合物之節段性遷移率之起始及反曲點(通常為二階轉變)，在該反曲點，可稱(共)聚合物自玻璃態變化為橡膠態。亦可使用動態機械熱分析(DMTA)技術估算塊狀形式 $T_g$ 值，該技術量測(共)聚合物之模數隨溫度及振動頻率而發生之變化。

使用術語「可見光透射性」支撐物、層、組零件或裝置，意謂支撐物、層、組零件或裝置在光譜之可見光部分範圍內具有沿法線軸量測之至少約20%之平均透射率 $T_{vis}$ 。

術語「金屬」包括純金屬(亦即呈元素形式之金屬，例如銀、金、鉑及其類似物)或金屬合金。

術語「氣相塗佈」或「氣相沈積」意謂塗層自氣相塗覆至基板表面，例如藉由將該塗層或塗層材料自身之前驅體材料蒸發且隨後沈積至基板表面上。例示性氣相塗佈方法包括例如物理氣相沈積(PVD)、化學氣相沈積(CVD)及其組合。

現將特定參考圖式描述本發明之各種例示性實施例。本發明之例示性實施例可呈現各種修改及更改形式而不脫離本發明之精神及範疇。因此，應理解本發明之實施例不限於下述例示性實施例，但由申請技術範圍及其任何等效物中所闡述之限制加以控制。

## 鑑別待解決之問題

組件對水蒸氣之進入敏感的電子裝置需要可撓性阻隔組零件或膜。多層阻隔組零件或膜可提供優於玻璃的優勢，因為其具有可撓性、輕質性、持久性，且實現低成本連續捲軸式加工。

各種生產多層阻隔組零件或膜之已知方法均具有侷限性。化學沈積法(CVD及PECVD)形成氯化金屬醇鹽前驅體，當該等氯化金屬醇鹽前驅體吸附在基板上時經歷反應，形成無機塗層。此等方法通常受限於低沈積速率(及因此低線速度)，且造成醇鹽前驅體之低效使用(許多醇鹽蒸氣未併入塗層中)。CVD方法亦需要高的基板溫度，通常在300°C至500°C的範圍內，其可能不適合於(共)聚合物基板。

諸如熱蒸發固體材料之真空方法(例如電阻加熱或電子束加熱)亦提供較低的金屬氧化物沈積速率。對於需要極均勻塗層(例如光學塗層)之捲筒寬腹板應用而言，熱蒸發難以按比例增加，且其可能需要加熱基板以獲得優質塗層。另外，蒸發/昇華方法可能需要通常限制在較小區域之離子輔助以改進塗層品質。

濺鍍亦已用於形成金屬氧化物層。儘管用於形成阻隔氧化物層之濺鍍方法之沈積能量通常較高，但涉及沈積(甲基)丙烯酸酯層之能量通常較低。因此，(甲基)丙烯酸酯層與其下方層(例如無機阻隔氧化物子層)之間典型地不具有良好黏著特性。為提高保護性(甲基)丙烯酸酯層對阻隔氧化物之黏著力程度，已知次氧化矽之薄濺鍍層適用於此項技術中。若次氧化矽層不包括於堆疊中，則保護性(甲基)丙烯酸酯層對阻隔氧化物具有不佳的初始黏著力。次氧化矽層濺鍍方法必須在精確的功率及氣流設定下進行以維持黏著效能。此沈積法歷史易受雜訊影響，導致保護性(甲基)丙烯酸酯層之黏著力改變及較低。因此需要消除最終阻隔構造對次氧化矽之需要以提高黏著穩固性且減小方法複雜度。

即使標準阻隔堆疊之「沈積態」黏著力起初可接受，次氧化物及保護性(甲基)丙烯酸酯層在暴露於85°C /85%相對濕度(RH)之加速老化條件時仍展示出弱化。此層間弱化可導致阻隔膜過早分層而脫離希望保護之裝置。當在85°C及85% RH中老化時，需要多層構造改良且維持初始的黏著力程度。

此問題之一種解決方案為使用特定元素(諸如鉻、鋅、鈦、矽及其類似元素)之所謂「連接」層，其通常以元素形式或在少量氧氣存在下濺鍍沈積為材料之單層或薄層。連接層元素可隨後與基板層(氧化物)及覆蓋層((共)聚合物)形成化學鍵。

連接層通常用於真空塗佈工業以在不同材料層之間獲得黏著力。用於沈積層之方法通常需要精細調整以獲得連接層原子之正確層濃度。在真空塗佈法中，沈積可受輕微變化影響，諸如真空壓力波動、釋氣及導致產物中黏著力程度變化之其他方法之交叉污染。此外，在暴露於水蒸氣之後，連接層通常不保留其初始黏著力程度。改良物件或膜中之阻隔組零件之黏著力需要更穩固的解決方案。

### 發現問題之解決方案

已意外地發現，複合膜包含含有至少一種如下文進一步描述之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物的保護性(共)聚合物層可改良物件或膜中多層複合阻隔組零件之黏著力及防濕效能。物件或膜中之此等多層複合阻隔組零件可靈活地替代玻璃封裝材料而在光伏打、顯示、照明及電子裝置市場中具有多種應用。

在本發明之例示性實施例中，為獲得物件或膜中之改良多層複合阻隔組零件之技術問題之所需技術效果及解決方案藉由化學修飾組合物獲得，該等組合物用於塗覆(例如藉由氣相塗佈)保護性(共)聚合物層至物件或膜之方法中，以在一些例示性實施例中達成：

- 1) 與無機氧化物表面之穩固化學鍵，
- 2) 經由(共)聚合而與(甲基)丙烯酸酯塗層之穩固化學鍵，及
- 3) 維持所修飾分子之一些物理特性(例如沸點、蒸氣壓及其類似特性)，使得其可與塊狀(甲基)丙烯酸酯材料共蒸發。

### 多層複合阻隔組合作或膜

因此，在例示性實施例中，本發明描述物件或膜中之多層複合阻隔組合作，其包含基板、該基板之主要表面上之基底(共)聚合物層、該基底(共)聚合物層上之氧化物層及該氧化物層上之保護性(共)聚合物層，該保護性(共)聚合物層包含至少一種具有通式  $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$  或  $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$  之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物，如下文中進一步描述。

視情況存在之無機層(較佳為氧化物層)可塗覆於保護性(共)聚合物層上。本發明較佳無機層包含氧化矽鋁或氧化銻錫中之至少一者。

在某些例示性實施例中，複合膜為物件或膜中之多層複合阻隔組合作，其在基底(共)聚合物層上包含氧化物層及保護性(共)聚合物層之複數個交替層。氧化物層與保護性(共)聚合物一起形成「二元體」，且在一個例示性實施例中，物件或膜中之阻隔組合作可包括一個以上二元體，形成物件或膜中之多層阻隔組合作。物件或膜中之多層阻隔組合作(亦即包括一個以上二元體)中之各氧化物層及/或保護性(共)聚合物層均可為相同的或不同的。視情況存在之無機層(較佳為氧化物層)可塗覆於複數個交替層或二元體上。

轉向圖式，圖1為具有包含單個二元體之耐濕性塗層之物件或膜10中之例示性阻隔組合作的圖。膜10中包括依以下順序配置之層：基板12；基底(共)聚合物層14；氧化物層16；保護性(共)聚合物層18，其包含至少一種如本文所描述之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸

酯-矽烷前驅化合物之反應產物；及視情況存在之氧化物層20。氧化物層16與保護性(共)聚合物層18一起形成二元體，且儘管僅顯示一個二元體，但膜10可在基板10與最上層二元體之間包括交替氧化物層16與保護性(共)聚合物層18之其他二元體。

在某些例示性實施例中，物件或膜中之複合阻隔組合作在基底(共)聚合物層上包含氧化物層與保護性(共)聚合物層之複數個交替層。氧化物層與保護性(共)聚合物一起形成「二元體」，且在一個例示性實施例中，物件或膜中之阻隔組合作可包括一個以上二元體，形成物件或膜中之多層阻隔組合作。物件或膜中之多層阻隔組合作(亦即包括一個以上二元體)中之各氧化物層及/或保護性(共)聚合物層均可為相同的或不同的。視情況存在之無機層(較佳為氧化物層)可塗覆於複數個交替層或二元體上。

在一些例示性實施例中，包含至少一種如下文進一步所述之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物之保護性(共)聚合物層18改良膜10之耐濕性及保護性(共)聚合物層18對下伏氧化物層之剝落強度黏著力，使得其他阻隔堆疊層內之黏著力及抗分層性改良，如下文進一步解釋。用於物件或膜10之阻隔組合作中之本發明較佳材料亦進一步鑑別於下文中及實例中。

### 保護性聚合物層

本發明描述用於複合膜(亦即作為阻隔膜)之保護性(共)聚合物層，該等複合膜當用作封裝材料(例如用於封裝電子裝置)時適用於降低氧氣及/或水蒸氣阻隔穿透率。各保護性(共)聚合物層在其製造時包括至少一種本文中描述為尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之組合物，其反應產物形成(共)聚合物，如下文進一步所述。

因此，在一些例示性實施例中，本發明描述一種複合阻隔膜，

其包含基板、該基板之主要表面上之基底(共)聚合物層、該基底(共)聚合物層上之氧化物層及該氧化物層上之保護性(共)聚合物層，其中該保護性(共)聚合物層包含前述式 $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ 或 $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ 之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物中之至少一者之反應產物，如下文中進一步描述。

### 複合阻隔組合作件或阻隔膜材料

本發明描述保護性(共)聚合物層，其包含至少一種具有通式 $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ 或 $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ 之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物，如下文中進一步描述。此外，包含至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之該/該等反應產物之(共)聚合物層適用於提高物件或膜中之複合阻隔組合作件之層間黏著力。

### 尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物

由此，在一個例示性實施例中，本發明描述新穎組合物，其包含至少一種式 $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ 之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物。 $R_A$ 為式 $R^{11}-(A)_n$ 之含有(甲基)丙烯醯基之基團，其中 $R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子， $A$ 為包含式 $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ 之(甲基)丙烯醯基，其中 $X^2$ 為 $-O$ 、 $-S$ 或 $-NR^3$ ， $R^3$ 獨立地為 $H$ 或 $C_1-C_4$ ，且 $n = 1$ 至 $5$ 。另外， $R^4$ 為 $H$ 、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基。 $R_S$ 為式 $-R^1-[Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ 之含有矽烷之基團，其中 $R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子， $Y$ 為可水解基團， $R^2$ 為單價烷基或芳基，且 $p$ 為 $1$ 、 $2$ 或 $3$ 。

在一個相關實施例中，本發明描述新穎組合物，其包含至少一種式  $R_S\text{-NH-C(O)-N(R}^4\text{)-R}^{11}\text{-[O-C(O)NH-R}_A\text{]}_n$  之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物。  $R_S$  為式  $\text{-R}^1\text{-Si(Y}_p\text{)(R}^2\text{)}_{3-p}$  之含有矽烷之基團，其中  $R^1$  為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，  $Y$  為可水解基團，  $R^2$  為單價烷基或芳基，且  $p$  為 1、2 或 3。另外，  $R^4$  為 H、  $C_1$  至  $C_6$  烷基或  $C_1$  至  $C_6$  環烷基。  $R_A$  為式  $R^{11}\text{-(A)}_n$  之含有(甲基)丙烯酸醯基之基團，其中  $R^{11}$  為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，  $A$  為式  $X^2\text{-C(O)-C(R}^3\text{)=CH}_2$  之含有(甲基)丙烯酸醯基之基團，其中  $X^2$  為  $\text{-O}$ 、  $\text{-S}$  或  $\text{-NR}^3$ ，  $R^3$  獨立地為 H 或  $C_1\text{-C}_4$ ；且  $n = 1$  至 5。

在任一前述實施例中，各可水解基團  $Y$  係獨立地選自烷氧基、乙酸酯基、芳氧基及鹵素。在前述之一些特定例示性實施例中，至少一些可水解基團  $Y$  為烷氧基。

式  $R_A\text{-NH-C(O)-N(R}^4\text{)-R}^{11}\text{-[O-C(O)NH-R}_S\text{]}_n$  之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物可藉由使具有一個或多個醇基之一級或二級胺在第一步驟中與純的或存於溶劑中的具有異氰酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯化材料反應且視情況使用催化劑(諸如錫化合物)加速該反應而形成。以下反應式為說明性的：



可使用條件來選擇性地使具有一個或多個醇基之一級或二級胺之一級或二級胺官能基與具有異氰酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯化材料之異氰酸酯基反應。用於獲得所需中間物  $R_A\text{-NH-C(O)-N(R}^4\text{)-R}^{11}\text{-[OH]}_n$  之方法包括同時添加  $R_A\text{-NCO}$  及  $H(R^4)N\text{-R}^{11}\text{-[OH]}_n$ ，使用低溫，且使用錫催化劑(諸如二月桂酸二丁基錫)。

在第二步驟中，隨後使具有尿素、丙烯酸酯及醇官能基之此中

間物與純的或存於溶劑中的異氰酸酯官能性矽烷化合物反應，且視情況使用催化劑(諸如錫化合物)以使該反應加速，得到式 $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ 之材料。

式 $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ 之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物可藉由使具有一個或多個醇基之一級或二級胺在第一步驟中與純的或存於溶劑中的異氰酸酯官能性矽烷化合物反應且視情況使用催化劑(諸如錫化合物)以使該反應加速而合成。以下反應式為說明性的：



在第二步驟中，使具有尿素、矽烷及醇官能基之此中間物與純的或存於溶劑中的具有異氰酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯化材料化合物反應，且視情況使用催化劑(諸如錫化合物)以使該反應加速，得到式 $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ 之材料。

具有異氰酸酯官能基之通式 $R_A-NCO$ 之(甲基)丙烯酸酯化材料包括甲基丙烯酸3-異氰酸基乙酯、甲基丙烯酸3-異氰酸基乙酯及異氰酸1,1-雙(丙烯醯氧甲基)乙酯。

通式 $H(R^4)N-R^{11}-[OH]_n$ 之具有一個或多個醇基之一級或二級胺包括乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基-乙醇胺及2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇等。

式 $R_S-NCO$ 之具有異氰酸酯官能基之矽烷化合物之實例包括異氰酸3-三乙氧基矽烷基丙酯及異氰酸3-三甲氧基矽烷基丙酯。關於製備胺基甲酸酯之其他資訊可見於 *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, Saunders and Frisch, Interscience Publishers (New York, 1963 (Part I)及1964 (Part II))。

尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅體化合物之分子量在其中真空法條件下之蒸氣壓足以進行蒸發且接著隨後冷凝成液態

薄膜有效的範圍中。分子量較佳為小於約2,000 Da，更佳小於1,000 Da，甚至更佳小於500 Da。

尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物較佳以不超過氣相塗佈混合物之20重量%(wt.%)存在；更佳不超過19 wt.%、18 wt.%、17 wt.%、16 wt.%、15 wt.%、14 wt.%、13 wt.%、12 wt.%、11 wt.%，且甚至更佳不超過10 wt.%、9 wt.%、8 wt.%、7 wt.%、6 wt.%、5 wt.%、4 wt.%、3 wt.%、2 wt.%或甚至1 wt.%。

視情況存在之無機層(較佳為氧化物層)可塗覆於保護性(共)聚合物層上。本發明較佳無機層包含氧化矽鋁或氧化銻錫中之至少一者。

### 基板

基板12係選自(共)聚合膜或電子裝置，該電子裝置進一步包括有機發光裝置(OLED)、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體、光伏打裝置或其組合。

典型地，電子裝置基板為濕敏電子裝置。濕敏電子裝置可為例如有機、無機或混合有機/無機半導體裝置，包括例如光伏打裝置(諸如(二)硒化銅銻鎵(CIGS)太陽能電池)、顯示裝置(諸如有機發光顯示器(OLED)、電致變色顯示器、電泳顯示器或液晶顯示器(LCD)(諸如量子點LCD顯示器)、OLED或其他電致發光固態照明裝置)，或其組合及類似裝置。

在一些例示性實施例中，基板12可為可撓性、可透射可見光之基板，諸如可撓性透光(共)聚合膜。在一個本發明較佳例示性實施例中，基板為實質上透明的，且在550 nm可具有至少約50%、60%、70%、80%、90%或甚至高達約100%之可見光透射率。

例示性可撓性透光基板包括熱塑性(共)聚合膜，包括例如聚酯、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、聚砜、聚醚砜、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚乙烯醇縮丁

醛、聚氯乙烯、含氟(共)聚合物(例如聚偏二氟乙烯及聚四氟乙烯)、聚環硫乙烷，及熱固性膜，諸如環氧樹脂、纖維素衍生物、聚醯亞胺、聚醯亞胺苯并噁唑及聚苯并噁唑。

本發明較佳(共)聚合膜包含聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、熱穩定PET、熱穩定PEN、聚甲醛、聚乙烯基萘、聚醚醚酮、含氟(共)聚合物、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚砜、聚苯醚、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚鄰苯二甲醯胺或其組合。

在一些例示性實施例中，基板亦可為多層光學膜(「MOF」)，諸如美國專利申請公開案第US 2004/0032658 A1號中所述者。在一個例示性實施例中，膜可於包括PET之基板上製備。

當(共)聚合膜不受到約束時，可使用熱定型、拉伸下退火或阻礙收縮直至至少熱穩定溫度之其他技術使(共)聚合膜熱穩定。

基板可具有多種厚度，例如約0.01 mm至約1 mm。然而，例如當需要自支撐物件時，基板可顯著地更厚。該等物件亦可宜藉由層壓或以其他方式將使用可撓性基板製得之所揭示之膜連接至更厚的、不可撓的或可撓性較小的補充支撐物製得。

### 基底(共)聚合物層

返回圖1，基底(共)聚合物層14可包括適合於以薄膜形式沈積之任何(共)聚合物。在一個態樣中，舉例而言，基底(共)聚合物層14可由各種前驅體形成，例如(甲基)丙烯酸酯單體及/或寡聚物，包括丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，諸如胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、二異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、摻合有苯乙烯之環氧(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁烯二醇二(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇三(甲基)

丙烯酸酯、乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三官能(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)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(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、環狀二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羥基乙基)異氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯及由前述丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯形成之(甲基)丙烯酸酯化合物(例如寡聚物或聚合物)。基底(共)聚合物前驅體較佳包含(甲基)丙烯酸酯單體。

基底(共)聚合物層14可如下形成：塗覆單體或寡聚物層至基板且使層交聯以原位形成(共)聚合物，例如藉由閃蒸及氣相沈積輻射可交聯單體，接著使用例如電子束設備、UV光源、放電設備或其他合適裝置進行交聯。塗佈效率可藉由冷卻基板來改良。

亦可使用習知塗佈方法，諸如輥塗(例如凹板輥塗)或噴塗(例如靜電噴塗)，將單體或寡聚物塗覆至基板12，隨後如上文所述交聯。基底(共)聚合物層14亦可如下形成：塗覆溶劑中含有寡聚物或(共)聚合物之層且乾燥由此塗覆之層以移除溶劑。在某些狀況下亦可採用化學氣相沈積(PECVD)。

基底(共)聚合物層14較佳藉由閃蒸及氣相沈積接著原位交聯而形成，例如以下文獻中所描述：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.)；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)。

在一些例示性實施例中，基底(共)聚合物層14(以及各氧化物層16及保護性(共)聚合物層18)之光滑度及連續性及其對下伏基板或層之黏著力可藉由適當的預處理增強。合適預處理方案之實例包括：在合適的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、介電質阻隔放電或大氣壓放電)；化學預處理或火焰預處理。此等預處理有助於使下伏層表面更容易形成隨後經塗覆之(共)聚合(或無機)層。電漿預處理可為尤其適用的。

在一些例示性實施例中，可具有與基底(共)聚合物層14不同組成之各別促黏層亦可用於基板或下伏層之頂上以改良黏著力。促黏層可為例如各別(共)聚合層或含有金屬之層，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。促黏層可具有幾奈米(例如1 nm或2 nm)至約50 nm之厚度，且若需要可更厚。

基底(共)聚合物層之所需化學組成及厚度將部分取決於基板之性質及表面構形。厚度較佳足以提供隨後可供氧化物層塗覆的平滑無缺陷表面。舉例而言，基底(共)聚合物層可具有幾奈米(例如2 nm或3 nm)至約5微米之厚度，且若需要可更厚。

如其他處所描述，阻隔膜可包括直接沈積於包括濕敏裝置之基板上之氧化物層，一種通常被稱作直接沈積或直接封裝之方法。可用梯度組成氧化物層直接封裝可撓性電子裝置。舉例而言，可將裝置附接至可撓性載體基板上，且可沈積遮罩以保護電連接不受氧化物層沈積影響。可如下文中進一步描述沈積基底(共)聚合物層14、氧化物層16及保護性(共)聚合物層18，且可隨後移除遮罩，暴露電連接。

### 氧化物層

改良之阻隔膜包括至少一個氧化物層16。氧化物層較佳包含至少一種無機材料。適合無機材料包括不同原子元素之氧化物、氮化物、碳化物或硼化物。包括於氧化物層中之本發明較佳無機材料包含選自以下之原子元素之氧化物、氮化物、碳化物或硼化物：IIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、IB族或IIB族；IIIB族、IVB族或VB族之金屬；稀土金屬；或其組合。在一些特定例示性實施例中，無機層，更佳為無機氧化物層，可塗覆至最上的保護性(共)聚合物層。氧化物層較佳包含氧化矽鋁或氧化銻錫。

在一些例示性實施例中，氧化物層之組成可在層之厚度方向上變化，亦即梯度組成。在該等例示性實施例中，氧化物層較佳包括至少兩種無機材料，且兩種無機材料之比率在氧化物層之整個厚度中變化。兩種無機材料之比率係指各無機材料之相對比例。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。

所得梯度氧化物層為在均質單一組分層之改良。當與真空沈積保護性(共)聚合物薄層組合時，亦可實現阻隔及光學特性方面之其他益處。可製造多層梯度無機(共)聚合物阻隔堆疊以提高光學特性以及阻隔特性。

第一及第二無機材料可為金屬或非金屬原子元素，或金屬或非金屬原子元素組合之氧化物、氮化物、碳化物或硼化物。「金屬或非金屬」原子元素意謂選自以下之原子元素：週期表IIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、IB族或IIB族，IIIB族、IVB族或VB族之金屬，稀土金屬，或其組合。合適的無機材料包括例如金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬氮氧化物、金屬硼氧化物及其組合，例如矽氧化物(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)、銦氧化物、錫氧化物、氧化銦錫(「ITO」)、氧化鋇、氧化鎳、氧化鋰、氮化鋁、氮化矽、氮化硼、氮氧化鋁、氮氧化矽、氮氧化硼、硼氧化鎳、硼氧化鈦及其組合。ITO為特定類別之陶瓷材料之實例，其在適當選擇各元素組分之相對比例之情況下可變成導電的。氧化矽鋁及氧化銦錫為形成氧化物層16之本發明較佳無機材料。

出於清晰性之目的，以下討論中所述之氧化物層16係有關氧化物之組合物；然而，應理解，組合物可包括上文所描述之氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、氮氧化物、硼氧化物及其類似物中之任一者。

在氧化物層16之一個實施例中，第一無機材料為氧化矽，且第二無機材料為氧化鋁。在此實施例中，矽與鋁之原子比在氧化物層之整個厚度中變化，例如，接近氧化物層之第一表面處矽比鋁多，隨著離第一表面之距離增大，逐漸變成鋁比矽多。在一個實施例中，隨著離第一表面之距離增大，矽與鋁之原子比可單調變化，亦即，隨著離

第一表面之距離增大，比率增大或減小，但隨著離第一表面之距離增大，比率不會既增大又減小。在另一實施例中，比率並不單調性增大或減小，亦即隨著離第一表面之距離增大，比率可在第一部分中增大，且在第二部分中減小。在此實施例中，隨著離第一表面之距離增大，比率可有若干增大及減小，且比率為非單調的。如藉由水蒸氣穿透率所量測，氧化物層16之整個厚度中一種氧化物質至另一種氧化物質之無機氧化物濃度之變化使得阻隔效能改良。

除改良之阻隔特性外，在保持改良之阻隔特性的同時，可實現梯度組成以展現其他獨特的光學特性。層之組成的梯度變化使整個層之折射率產生相應變化。可選擇材料以使得折射率自高變為低，或反之亦然。舉例而言，自高折射率變為低折射率可使光以一個方向傳播，以易於穿過層，而以相反方向傳播之光可被層反射。折射率變化可用於設計層以增強層所保護之發光裝置的光提取。折射率變化可改用於使光穿過層且進入光捕獲裝置(諸如太陽能電池)。在保持經改良之阻隔特性的同時，亦可將其他光學構造(諸如帶通濾波器)併入層中。

爲了促進矽烷鍵結至氧化物表面，可能需要在新濺鍍沈積之二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )層上形成羥基矽烷醇( $\text{Si-OH}$ )基團。可充分控制存在於多製程真空室中之水蒸氣的量以促進 $\text{Si-OH}$ 基團以足夠高之表面濃度形成，從而提供增加的鍵結位點。在殘氣監測及使用水蒸氣源之情況下，可控制真空室中之水蒸氣之量以確保 $\text{Si-OH}$ 基團之充分產生。

#### 製造包括阻隔組零件或阻隔膜之物件之方法

在其他例示性實施例中，本發明描述一種例如在(共)聚合物膜基板上製造阻隔膜或藉由在電子裝置基板上沈積多層複合阻隔組零件來製造物件之方法，該方法包括：(a)塗覆基底(共)聚合物層至基板之主要表面，(b)在該基底(共)聚合物層上塗覆氧化物層，及(c)在該氧化物

層上沈積保護性(共)聚合物層，其中該保護性(共)聚合物層包含作為前述式  $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$  或  $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$  之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物中之至少一者之反應產物形成的(共)聚合物，如先前所描述。基板可為(共)聚合膜或濕敏裝置，諸如濕敏電子裝置。濕敏裝置可為例如有機、無機或混合有機/無機半導體裝置，包括例如：顯示裝置，諸如有機發光二極體(OLED)、電致發光、電泳或量子點顯示器；OLED或其他電致發光固態照明裝置，及其類似物。

在該方法之一些例示性實施例中，至少一種尿素(多)-(甲基)丙烯酸酯(多)-矽烷前驅化合物經歷化學反應以至少部分在氧化物層上形成保護性(共)聚合物層。視情況而定，該化學反應係選自自由基聚合反應及水解反應。在任一前述物件中，各可水解基團Y係獨立地選自烷氧基、乙酸酯基、芳氧基及鹵素。在前述物件之一些特定例示性實施例中，至少一些可水解基團Y為烷氧基。

在另一本發明較佳實施例中，本發明描述一種製造阻隔膜之方法，該方法包含：(a)使基底(共)聚合物層氣相沈積至(共)聚合物膜基板之主要表面上且固化；(b)在該基底(共)聚合物層上氣相沈積氧化物層；及(c)使保護性(共)聚合物層氣相沈積至該氧化物層上且固化，該保護性(共)聚合物層包含作為前述式  $R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$  或  $R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$  之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物中之至少一者之反應產物形成的(共)聚合物，如先前所描述。阻隔膜可宜塗覆至濕敏裝置。

如下文中進一步描述，阻隔組套件可直接沈積於(共)聚合物膜基板或包括濕敏裝置之基板上，一種通常被稱作直接沈積或直接封裝之方法。例示性直接沈積方法及阻隔組套件描述於美國專利第5,654,084號(Affinito)、第6,522,067號(Graff等人)、第6,548,912號(Graff等人)、

第6,573,652號(Graff等人)及第6,835,950號(Brown等人)中。

在一些例示性實施例中，可使用本文中所描述之方法直接封裝可撓性電子裝置。舉例而言，可將裝置附接至可撓性載體基板上，且可沈積遮罩以在無機層、(共)聚合物層或其他層沈積期間保護電連接不受無機層、(共聚物層)聚合物層或其他層影響。組成多層阻隔組零件之無機層、(共聚物層)聚合物層及其他層可如本發明中其他處所述沈積，且可隨後移除遮罩，暴露電連接。

在一個例示性直接沈積或直接封裝實施例中，濕敏裝置為濕敏電子裝置。濕敏電子裝置可為例如有機、無機或混合有機/無機半導體裝置，包括例如光伏打裝置(諸如(二)硒化銅銦鎵(CIGS)太陽能電池)、顯示裝置(諸如有機發光顯示器(OLED)、電致變色顯示器、電泳顯示器或液晶顯示器(LCD)(諸如量子點LCD顯示器)、OLED或其他電致發光固態照明裝置)，或其組合及其類似裝置。

製造多層阻隔組零件及合適透明多層阻隔塗層之合適方法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)及第7,018,713號(Padiyath等人)中。在一個本發明較佳實施例中，阻隔膜可藉由在捲軸式真空室中使各種層沈積至基板上來製造，該捲軸式真空室與描述於美國專利第5,440,446號(Shaw等人)及第7,018,713號(Padiyath等人)中之系統類似。

本發明較佳地為，基底聚合物層14藉由閃蒸及氣相沈積接著原位交聯而形成，如例如以下文獻中所描述：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(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(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)；及PCT國際公開案第WO 00/26973號(Delta V Technologies Inc.)。

氣相沈積方法通常限於可抽吸(具有可接受黏度之液相)；可霧化(形成小液滴)、閃蒸(在真空條件下足夠高的蒸氣壓)、可冷凝(蒸氣壓、分子量)且可在真空中交聯(分子量範圍、反應性、官能基)之組合物。

圖2為系統22之圖，說明製造物件或膜10中之阻隔組零件之方法。系統22包含於惰性環境內且包括冷滾筒24用於接收及移動基板12(圖1)，如膜26所表示，從而提供其上形成有阻隔層之移動腹板。視情況存在之氮電漿處理單元40較佳可用於電漿處理或底塗膜26以改良基底(共)聚合物層14(圖1)對基板12(圖1)之黏著力。蒸發器28塗覆基底(共)聚合物前驅體，當滾筒24依箭頭25所示之方向推進膜26時，該基底(共)聚合物前驅體經固化單元30固化以形成基底(共)聚合物層14(圖1)。當滾筒24推進膜26時，氧化物濺鍍單元32塗覆氧化物以形成層16(圖1)。

對於其他交替氧化物層16及保護性(共)聚合物層18而言，滾筒24可依與箭頭25相反之反向旋轉，且隨後再次推進膜26以塗覆其他交替基底(共)聚合物及氧化物層，且可重複該子方法用於需要或必需之多個交替層。一旦基底(共)聚合物及氧化物完成，則滾筒24進一步推進膜，且蒸發器36使尿素(多)-(甲基)丙烯酸酯(多)-矽烷化合物(如上文所描述)沈積於氧化物層16上，使該尿素(多)-(甲基)丙烯酸酯(多)-矽烷化合物反應或固化以形成保護性(共)聚合物層18(圖1)。在某些本發明較佳實施例中，尿素(多)-(甲基)丙烯酸酯(多)-矽烷化合物反應而在氧化物層16上形成保護性(共)聚合物層18係至少部分地在氧化物層16上發生。

視情況存在之蒸發器34另外可用以提供其他共反應物或共單體

(例如其他保護性(共)聚合物化合物)，該等其他共反應物或共單體可適用於形成保護性(共)聚合物層18(圖1)。對於其他交替氧化物層16及保護性(共)聚合物層18而言，滾筒24可依與箭頭25相反之反向旋轉，且隨後再次推進膜26以塗覆其他交替氧化物層16及保護性(共)聚合物層18，且可重複該子方法用於需要或必需之多個交替層或二元體。

氧化物層16可使用膜金屬化技術中所採用之技術形成，諸如濺鍍(例如陰極或平面磁控濺鍍)、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。在一個態樣中，氧化物層16係使用濺鍍(例如反應性濺鍍)形成。相比於較低能量技術(諸如習知化學氣相沈積方法)，當藉由高能量沈積技術(諸如濺鍍)形成氧化物層時，觀測到增強之阻隔特性。不受理論所束縛，咸信該等增強特性係由於到達基板之冷凝物質具有如濺鍍中發生之較大動能，作為壓縮之結果而得到較低空隙分率。

在一些例示性實施例中，濺鍍沈積方法可在分別具有惰性及反應性氣體(例如氬氣及氧氣)之氣態氛圍中使用由交流電(AC)電源提供電力的雙靶。AC電源使雙靶中之每一者之極性交替，使得對一半AC循環而言，一個靶為陰極且另一個靶為陽極。隨後循環時，極性在雙靶之間轉換。此轉換在設定頻率下發生，例如約40 kHz，但亦可使用其他頻率。引入方法中之氧氣在接收無機組合物之基板上且亦在靶表面上形成氧化物層。介電氧化物在濺鍍期間可帶電，從而中斷濺鍍沈積方法。極性轉換可中和自靶所濺鍍之表面材料，且可提供所沈積材料之均一性及更好控制。

在其他例示性實施例中，用於雙AC濺鍍之各靶可包括單一金屬或非金屬元素，或金屬及/或非金屬元素之混合物。使用第一組濺鍍靶沈積最接近移動基板之氧化物層之第一部分。基板隨後移動而接近第二組濺鍍靶，且使用第二組濺鍍靶在第一部分之頂部上沈積氧化物

層之第二部分。氧化物層之組成在整個層之厚度方向上變化。

在其他例示性實施例中，濺鍍沈積方法可在分別具有惰性及反應性氣體(例如氬氣及氧氣)之氣態氛圍存在下使用由直流電(DC)電源提供電力之靶。DC電源獨立於其他電源而向各陰極靶供應電力(例如脈衝電力)。在此態樣中，可在不同電力水準下濺鍍各個別陰極靶及相應材料，從而在整個層厚度中對組成進行額外控制。DC電源之脈衝態樣與AC濺鍍之頻率態樣類似，從而在反應性氣體物質(諸如氧氣)存在下控制高速濺鍍。脈衝DC電源允許控制極性轉換，可中和自靶所濺鍍之表面材料，且可提供所沈積材料之均一性及更好控制。

在一個特定例示性實施例中，可藉由在各靶中使用元素之混合物或原子組合物(例如靶可包括鋁及矽之混合物)實現在濺鍍期間之改良控制。在另一實施例中，各靶中元素之相對比例可為不同的，以容易在整個氧化物層中提供不同原子比。舉例而言，在一個實施例中，第一組雙AC濺鍍靶可包括矽與鋁之90/10混合物，且第二組雙AC濺鍍靶可包括鋁與矽之75/25混合物。在此實施例中，可使用90% Si/10% Al靶沈積氧化物層之第一部分，且可使用75% Al/25% Si靶沈積第二部分。所得氧化物層具有梯度組成，在整個氧化物層厚度中，其自約90% Si變為約25% Si (且反之為自約10% Al變為約75% Al)。

在典型雙AC濺鍍中，形成均質氧化物層，且此等均質氧化物層之阻隔效能由於層中之微米及奈米尺度之層中缺陷而受損。此等小尺度缺陷之一個原因本質上係由於氧化物生長成晶界結構、隨後在整個膜厚度中傳播之方式。不受理論所束縛，咸信若干效應有助於改良本文中所描述之梯度組成阻隔之阻隔特性。一個效應可為，在梯度區域中，混合氧化物更緻密，且水蒸氣可通過氧化物之任何路徑藉由此緻密作用阻斷。另一個效應可為，藉由改變氧化物材料之組成可中斷晶界形成，從而使得膜的微觀結構在氧化物層之整個厚度中亦變化。另

一個效應可為，在整個厚度中，一種氧化物之濃度逐漸降低，同時另一種氧化物濃度升高，從而降低形成小尺度缺陷位點之機率。缺陷位點之減少可產生具有水滲透之穿透率減小的塗層。

在一些例示性實施例中，例示性膜可經歷後處理，諸如熱處理、紫外(UV)或真空UV(VUV)處理或電漿處理。可藉由使膜通過烘箱或在塗佈裝置中直接加熱膜(例如使用紅外加熱器或直接在滾筒上加熱)進行熱處理。熱處理可例如在約30°C至約200°C、約35°C至約150°C或約40°C至約70°C之溫度下進行。

可添加至無機或混合膜中之其他功能層或塗層包括使膜更具剛性之視情況存在之層。膜之最上層為視情況存在之適合的保護層，諸如視情況存在之無機層20。若須要，則保護層可使用習知塗佈方法塗覆，諸如輥塗(例如凹板輥塗)或噴塗(例如靜電噴塗)，隨後使用例如UV輻射進行交聯。保護層亦可藉由如上文所描述由單體經閃蒸、氣相沈積及交聯而形成。可揮發(甲基)丙烯酸酯單體適用於此保護層中。在一個特定實施例中，採用可揮發(甲基)丙烯酸酯單體。

### 使用阻隔膜之方法

在另一態樣中，本發明描述在選自固態照明裝置、顯示裝置及其組合之物件中使用如上文描述所製得的阻隔膜的方法。例示性固態照明裝置包括半導體發光二極體(SLED，更通常被稱為LED)、有機發光二極體(OLED)或聚合物發光二極體(PLED)。例示性顯示裝置包括液晶顯示器、OLED顯示器及量子點顯示器。

例示性LED描述於美國專利第8,129,205號中。例示性OLED描述於美國專利第8,193,698號及第8,221,176號中。例示性PLED描述於美國專利第7,943,062號中。

### 出人意料的結果及優勢

本發明之物件或膜中之例示性阻隔組零件可靈活地替代玻璃封

裝材料而在顯示、照明及電子裝置市場中具有多種應用及優勢。因此，本發明之某些例示性實施例提供物件或膜中之阻隔組合作件，其當用於防濕應用時展現改良的耐濕性。在一些例示性實施例中，物件或膜中之阻隔組合作件可直接沈積於包括濕敏裝置的基板上，一種通常被稱作直接封裝之方法。

濕敏裝置可為濕敏電子裝置，例如有機、無機或混合有機/無機半導體裝置，包括例如：光伏打裝置，諸如CIGS；顯示裝置，諸如OLED、電致變色或電泳顯示器；OLED或其他電致發光固態照明裝置，或其他裝置。可用梯度組成氧化物層直接封裝可撓性電子裝置。舉例而言，可將裝置附接至可撓性載體基板上，且可沈積遮罩以保護電連接不受氧化物層沈積影響。可如上文所描述沈積基底(共)聚合物層及氧化物層，且可隨後移除遮罩，暴露電連接。

所揭示方法之例示性實施例能夠形成展現優良機械特性，諸如彈性及可撓性，但仍具有較低氧氣或水蒸氣穿透率的物件或膜中之阻隔組合作件。物件或膜中之組合作件具有至少一個無機或混合有機/氧化物層，或可具有其他無機或混合有機/氧化物層。在一個實施例中，所揭示之阻隔組合作件可具有與有機化合物(例如(共)聚合物層)交替之無機層或混合層。在另一實施例中，阻隔組合作件可包括無機或混合材料及有機化合物。

具有使用所揭示之方法形成之物件或膜中之阻隔組合作件之基板可具有小於每天約1 cc/m<sup>2</sup>、小於每天約0.5 cc/m<sup>2</sup>或小於每天約0.1 cc/m<sup>2</sup>之透氧率(OTR)。具有使用所揭示之方法形成之物件或膜中之阻隔組合作件之基板可具有小於每天約10 cc/m<sup>2</sup>、小於每天約5 cc/m<sup>2</sup>或小於每天約1 cc/m<sup>2</sup>之水蒸氣穿透率(WVTR)。

根據本發明之物件及阻隔膜中之阻隔組合作件之例示性實施例較佳對可見光及紅外光均有透射性。如本文中所使用之術語「對可見光

及紅外光有透射性」可意謂，在光譜之可見及紅外部分範圍內具有至少約75%(在一些實施例中至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)之沿法線軸量測之平均透射率。在一些實施例中，可見光及紅外光可透射之阻隔組合作件在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。可見光及紅外光可透射之阻隔組合作件為不干擾例如光伏電池吸收可見光及紅外光之彼等物。在一些實施例中，可見光及紅外光可透射之阻隔組合作件在適用於光伏電池之光波長範圍內具有至少約75%(在一些實施例中至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)之平均透射率。可基於折射率及厚度選擇第一及第二(共)聚合膜基板、壓敏黏著層及阻隔膜以提高對可見光及紅外光之透射率。

根據本發明之物件及阻隔膜中之阻隔組合作件之例示性實施例典型地具有可撓性。如本文中所使用之關於阻隔膜之術語「可撓性」係指能夠形成為捲筒。在一些阻隔膜實施例中，術語「可撓性」係指能夠圍繞曲率半徑高達7.6公分(cm)(3吋)、在一些實施例中高達6.4 cm(2.5吋)、5 cm(2吋)、3.8 cm(1.5吋)或2.5 cm (1吋)之捲筒核心彎曲。在一些實施例中，可撓性組合作件可圍繞至少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。

根據本發明之物件及阻隔膜中之例示性阻隔組合作件通常不展現多層結構中由於熱應力或收縮而引起的分層或捲曲。本文中，使用描述於Ronald P. Swanson之「Measurement of Web Curl」中之捲曲量計量測阻隔膜之捲曲，該文章呈現於2006 AWEB 會議錄(Association of Industrial Metallizers, Coaters and Laminators, Applied Web Handling Conference Proceedings, 2006)中。根據此方法，可以 $0.25\text{ m}^{-1}$ 曲率之解析度量測捲曲。在一些實施例中，根據本發明之阻隔組合作件及阻隔

膜展現高達  $7\text{ m}^{-1}$ 、 $6\text{ m}^{-1}$ 、 $5\text{ m}^{-1}$ 、 $4\text{ m}^{-1}$  或  $3\text{ m}^{-1}$  之捲曲。根據固體力學，橫樑之曲率已知與施加於其上之彎曲力矩成比例。彎曲應力之量值已知又與彎曲力矩成比例。根據此等關係，相對而言，樣品之捲曲可用於比較殘餘應力。阻隔膜亦典型地對固化於基板上之EVA及用於光伏打之其他常見封裝劑展現高剝離黏著力。

即使在高溫及濕度老化之後，典型地仍維持本文中所揭示之阻隔膜之特性。

本發明之例示性實施例已描述於上文中且在下文中藉助於以下實例進一步說明，該等實例不以任何方式理解為限制本發明之範疇。相反，應清楚地瞭解，熟習此項技術者在閱讀本文說明後可採取各種其他實施例、修改及其等效物而不脫離本發明之精神及/或所附申請專利範圍之範疇。

## 實例

以下實例旨在說明本發明之範疇內之例示性實施例。儘管闡述本發明之廣泛範疇之數值範圍及參數為近似值，但特定實例中所闡述之數值儘可能精確地報導。然而，任何數值均固有地含有因其對應測試量測值中發現之標準差所必然引起的某些誤差。至少，且不試圖將均等論之應用限於申請專利範圍之範疇，各數值參數至少應根據所報導之有效數位之個數且藉由應用普通捨入技術來解釋。

## 所使用之材料

實例中使用以下材料、縮寫及商標：

90% Si/10% Al 靶 獲自 Materion Advanced Chemicals, Inc., Albuquerque, NM。

ETFE膜：乙烯-四氟乙烯膜，以商標「NORTON® ETFE.」獲自 St. Gobain Performance Plastics, Wayne, NJ。

除非另外說明，否則所使用之溶劑及其他試劑獲自 Sigma-

Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。

表1列舉根據前述揭示內容製備尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物所用之材料。

表1

實例中所用之材料

材料類型	商標或縮寫	描述
具有異氰酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯化材料	BEI	獲自CBC America Corp. (Commack, NY)之異氰酸1,1-雙(丙烯醯氧甲基)乙酯
具有異氰酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯化材料	IEA	獲自CBC America Corp. (Commack, NY)之丙烯酸異氰酸基乙酯
具有異氰酸酯官能基之(甲基)丙烯酸酯化材料	IEM	獲自CBC America Corp. (Commack, NY)之甲基丙烯酸異氰酸基乙酯
催化劑	DBTDL	獲自Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)之二月桂酸二丁基錫
	AHPM	甲基丙烯酸3-丙烯醯氧基-2-羥基-丙酯
胺基醇	MEA	獲自Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)之N-甲基乙醇胺
胺基醇	DEA	獲自Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)之二乙醇胺
胺基醇	AEPD	獲自Sigma Aldrich (Milwaukee, WI)之2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇
溶劑	CF	獲自EMD Chemicals, (Gibbstown, NJ)之氯仿
溶劑	MEK	獲自EMD Chemicals, Inc.之甲基乙基酮
矽烷官能性異氰酸酯	Geniosil GF 40	獲自Wacker Silicones (Adrian, MI)之異氰酸3-三甲氧基矽烷基丙酯
矽烷官能性異氰酸酯	NANA	獲自Gelest, Inc. (Morrisville, PA)之異氰酸3-三乙氧基矽烷基丙酯
環狀氮雜矽烷	環狀氮雜矽烷1932.4	獲自Gelest, Inc. (Morrisville, PA)之N-正丁基-氮雜-2,2-二甲氧基矽雜環戊烷

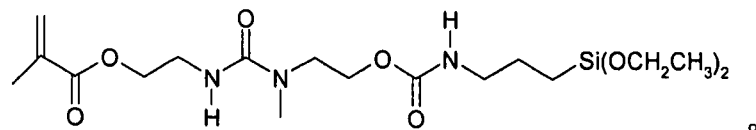
合成尿素(多)-(甲基)丙烯酸酯(多)-矽烷前驅化合物

製備實例1

向配備有攪拌棒之100 mL圓底燒瓶中加入11.79 g (0.157 mol) N-甲基乙醇胺，且置放於冰浴中。經由等壓加料漏斗歷經約30分鐘添加24.36 g (0.157 mol) IEM。取出此中間物樣品用於傅里葉轉換紅外

(Fourier Transform Infrared, FTIR)光譜分析，且在 $2265\text{ cm}^{-1}$ 未觀測到異氰酸酯峰。

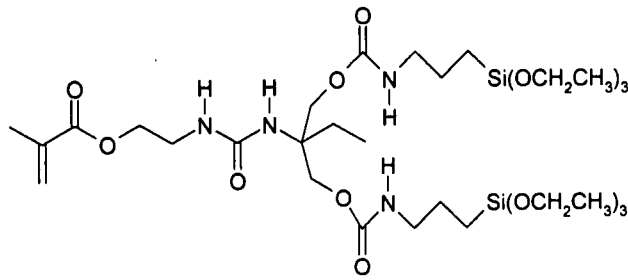
向250 mL圓底燒瓶中加入35.26 g (0.143 mol)異氰酸基丙基三乙氧基矽烷及840微升於甲基乙基酮中之10%二月桂酸二丁基錫(DBTDL)溶液(表示混合物中有2000 ppm DBTDL)，且置放於 $55^\circ\text{C}$ 油浴中。隨後將33.3 g (0.144 mol)以上步驟中所形成之中間物轉移至加料漏斗且歷經2小時15分鐘添加至250 mL燒瓶中。FTIR分析顯示在 $2265\text{ cm}^{-1}$ 有小的異氰酸酯峰。發現加料漏斗含有0.37 g中間物，因此在反應進行2小時30分鐘時，經由滴管向反應物中再添加0.37 g該中間物。在此添加10分鐘之後，FTIR分析在 $2265\text{ cm}^{-1}$ 未顯示異氰酸酯峰，且將產物移除及裝瓶：



## 製備實例2

向配備有攪拌棒之100 mL圓底燒瓶中加入13.17 g (0.1105 mol) 2-胺基-2-乙基-1,3-丙二醇，且置放於冰浴中。經由等壓加料漏斗歷經約30分鐘之過程添加17.14 g (0.1105 mol) IEM。形成稠油狀尿素二醇中間物。其黏度需要對其輕微加熱以便在下文所論述之下一步驟中轉移及添加。

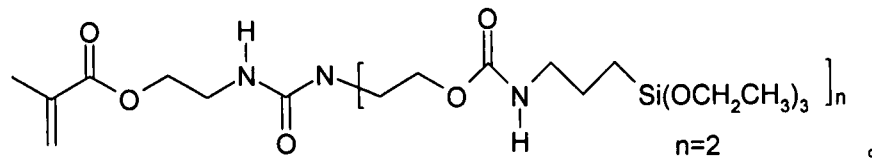
向250 mL圓底燒瓶中加入43.85 g (0.177 mol)異氰酸基丙基三乙氧基矽烷及873微升於甲基乙基酮中之10% DBTDL溶液(表示混合物中有1000 ppm DBTDL)，且置放於 $55^\circ\text{C}$ 油浴中。隨後歷經2小時之過程將24.56 g (0.0895 mol, 0.179 eq)來自以上第一步驟中之尿素二醇中間物轉移至加料漏斗且添加至250 mL燒瓶中，接著再添加0.1 g尿素二醇中間物至燒瓶中。使反應發生20小時，接著FTIR分析在 $2265\text{ cm}^{-1}$ 未顯示異氰酸酯峰。隨後將產物移除及裝瓶：



### 製備實例3

向配備有攪拌棒之100 mL圓底燒瓶中加入11.84 g (0.1126 mol)二乙醇胺，且置放於冰浴中。經由等壓加料漏斗歷經30分鐘之過程添加17.47 g (0.1126 mol) IEM。形成稠油狀尿素二醇中間物，其黏度比實例2中所形成之中間物略小。

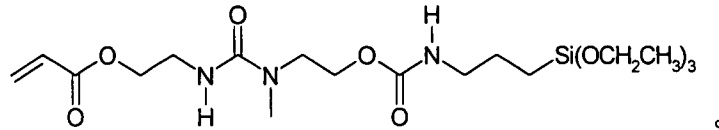
向250 mL圓底燒瓶中加入43.95 g (0.1777 mol)異氰酸基丙基三乙氧基矽烷及足量的於甲基乙基酮中之10% DBTDL溶液(表示混合物中有1000 ppm DBTDL)，且置放於55°C油浴中。隨後歷經2小時之過程將23.36 g (0.0888 mol, 0.1777 eq)來自以上第一步驟中之尿素二醇中間物轉移至加料漏斗且添加至250 mL燒瓶中，接著再添加0.1 g尿素二醇中間物至燒瓶中。使反應發生20小時，接著FTIR分析在2265  $\text{cm}^{-1}$ 未顯示異氰酸酯峰。隨後將產物移除及裝瓶：



### 製備實例4

向配備有頂置式攪拌器之100 mL圓底燒瓶中加入16.32 g(0.116 mol) IEA，且置放於室溫下之水浴中。使用加料漏斗歷經20分鐘添加8.68 g (0.116 mol) N-甲基乙醇胺。在30分鐘時，反應物之FTIR分析未顯示異氰酸酯峰。將燒瓶置放於55°C油浴中，且向燒瓶中添加189微升於MEK中之10% DBTDL溶液(表示混合物中有300 ppm DBTDL)，接著經由加料漏斗歷經20分鐘添加28.60 g(0.116 mol)異氰酸3-三乙氧

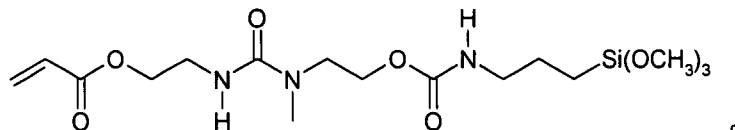
基矽烷基丙酯。在加熱24小時後，取出樣品用於FTIR分析，且在 $2265\text{ cm}^{-1}$ 仍有相當大的異氰酸酯峰。使反應在 $55^\circ\text{C}$ 下再繼續24小時。取出第二樣品進行FTIR分析，且此次輸出未顯示異氰酸酯峰。隨後將產物移除及裝瓶：



### 製備實例5

向配備有頂置式攪拌器之100 mL圓底燒瓶中加入11.72 g (0.083 mol) IEA，且在室溫下歷經20分鐘之過程添加6.24 g (0.083 mol) N-甲基-乙醇胺。在使反應進行1.5小時後，且取出樣品用於FTIR分析。中間物未顯示異氰酸酯峰。

隨後將燒瓶置放於 $55^\circ\text{C}$ 油浴中，且再加入206微升於MEK中之10% DBTDL(表示混合物中有500 ppm DBTDL)。歷經20分鐘之過程向燒瓶中添加17.05 g (0.083 mol)異氰酸3-三甲氧基矽烷基丙酯。使反應進行16小時，接著取出樣品用於FTIR分析。樣品未顯示異氰酸酯峰，且將產物分離及裝瓶：



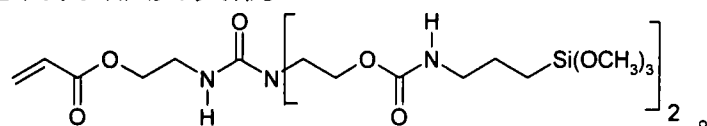
### 製備實例6

使配備有頂置式攪拌器之100 mL 3頸圓底燒瓶進一步配備有兩個等壓加料漏斗，一個塞上塞子，且一個處於乾燥空氣下。向一個漏斗中加入10.10 g (0.096 mol, 105.14 MW)二乙醇胺及13.8 g氯仿。向另一個漏斗中加入13.55 g (0.096 mol) IEA、10.79 g氯仿及367微升於MEK中之10% DBTDL溶液(表示混合物中有500 ppm DBTDL)。

將燒瓶置放於冰浴中，且歷經約30分鐘以大致相同體積速率將兩個漏斗之等體積(各約19 mL)內含物分配入反應燒瓶中。針對各漏

斗使用約4.5 g氯仿將各漏斗之內含物洗滌入反應物中。隨後在旋轉式蒸發器上於65°C下將溶劑蒸乾，留下中間物丙烯酸酯尿素二醇。

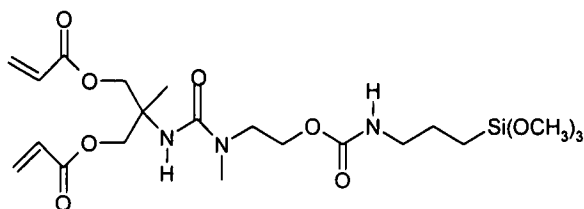
向配備有頂置式攪拌器之100 mL圓底燒瓶中加入10.04 g (0.0408 mol, 0.0815當量)中間物丙烯酸酯尿素二醇；16.72 g (0.0815 mol)異氰酸3-三甲氧基矽烷基丙酯；及60微升於MEK中之10% DBTDL溶液(表示混合物中有2353 ppm DBTDL)。燒瓶置放於55°C之乾燥空氣下隔夜。隨後將產物分離及裝瓶：



### 製備實例7

向配備有頂置式攪拌器之250 mL 3頸圓底燒瓶中加入10 g乙酸乙酯及200微升於MEK中之10% DBTDL，且置放於室溫水浴中。將加有25.01 g (0.1045 mol) BEI之滴液漏斗裝進燒瓶之一個頸中，且將加有7.85 g (0.1045 mol) N-甲基乙醇胺及10.86 g乙酸乙酯(足以使兩個滴液漏斗具有大致相同體積)之滴液漏斗置放於燒瓶之另一頸中。歷經約30分鐘以相同滴液速率同時添加BEI與N-甲基乙醇胺。在1小時時，取出樣品用於FTIR分析，且樣品未顯示異氰酸酯峰。

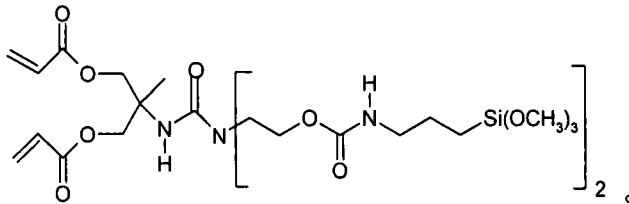
自反應物中移除等分試樣用於NMR分析。向乙酸乙酯中殘留的31.39 g固體產物(0.0999 mol)中一次性添加20.50 g (0.0999 mol) 3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷、110微升於MEK中之10% DBTDL，且在乾燥空氣下於55°C下加熱反應物約5.5小時。此時取出樣品用於FTIR分析，且再次無異氰酸酯峰。在旋轉式蒸發器上濃縮燒瓶之內容物以分離物純淨產物：



### 製備實例8

向配備有頂置式攪拌器之250 mL 3頸圓底燒瓶中加入10 g 氯仿及205微升於MEK中之10% DBTDL溶液，且置放於室溫水浴中。將加有23.92 g (0.100 mol) BEI之滴液漏斗裝進燒瓶之一個頸中，且將加有10.51 g (0.100 mol) 二乙醇胺及足夠氯仿以使兩個之滴液漏斗具有大致相同體積之滴液漏斗置放於燒瓶之另一頸中。隨後歷經約30分鐘以相同滴液速率同時添加BEI與二乙醇胺。在1.5小時時，用約1 mL 氯仿沖洗各漏斗流入燒瓶。在約2小時時，取出樣品用於FTIR分析，且反應物未顯示異氰酸酯峰。反應產物之總重量為58.1 g (固體34.43 g，氯仿24.27 g)。

自中間物產物中移除等分試樣用於NMR分析。向殘留的56.68 g 中間物產物(產物及溶劑初始量之96.56重量%)中一次性添加39.64 g (0.19312 mol) 3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷。在乾燥空氣下於55°C下加熱反應物約8小時，且於室溫下擱置約40小時，此時取出樣品用於FTIR分析。此分析未顯示異氰酸酯峰。在旋轉式蒸發器上濃縮燒瓶之內容物以分離物純淨產物：

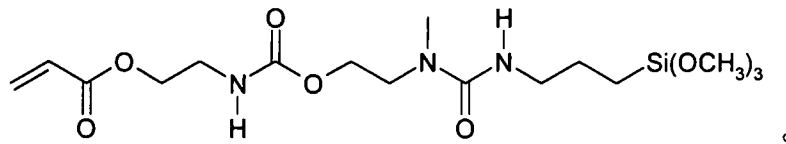


### 製備實例9

向配備有頂置式攪拌器之250 mL 圓底燒瓶中加入34.10 g (0.166 mol) 異氰酸3-三甲氧基矽烷基丙酯，置放於室溫水浴中，且在室溫下歷經20分鐘之過程添加6.24 g (0.083 mol) N-甲基-乙醇胺。在使反應進行1.0小時後，取出樣品用於FTIR分析。中間物未顯示異氰酸酯峰。

隨後將燒瓶置放於55°C 油浴中且再加入一滴DBTDL。歷經20分

鐘之過程向燒瓶中添加23.44 g (0.166 mol) IEA。使反應進行16小時，接著取出樣品用於FTIR分析。樣品未顯示異氰酸酯峰，且將產物分離及裝瓶：



### 複合阻隔組套件及阻隔膜製備

在與美國專利第5,440,446號(Shaw等人)及第7,018,713號(Padiyath等人)中所述之塗佈機類似之真空塗佈機上進行多層複合阻隔組套件及阻隔膜之實例。

下文比較實例10及11至14係關於形成模擬太陽能模組，該等模擬太陽能模組在經設計以模擬戶外環境中老化之條件下經歷測試且隨後經歷剝離黏著力測試以確定以上實例之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物是否有效提高剝離黏著力。首先呈現此等實例之一些共同程序。

使用0.05 mm厚壓敏黏著劑(PSA)將根據下文實例之多層複合阻隔膜層合至0.05 mm厚乙烯四氟乙炔(ETFE)膜，該乙烯四氟乙炔膜可以NORTON®ETFE購自St. Gobain Performance Plastics, Wayne, NJ，該壓敏黏著劑可以3M光學透明黏著劑8172P購自3M Company, St. Paul, MN。

隨後將在下文各實例中所形成之層合阻隔片置放在0.14 mm厚之塗有聚四氟乙炔(PTFE)之鋁箔上，該鋁箔可以8656K61購自McMaster-Carr, Inc. (Santa Fe Springs, CA)，其中13 mm寬之乾化邊緣帶圍繞阻隔片與PTFE之間的箔片周界置放，該乾化邊緣帶可以SOLARGAIN邊緣帶SET LP01購自Truseal Technologies Inc., (Solon, OH)。

將0.38 mm厚之封裝膜及另一層層合阻隔片置放於箔片背面，其中封裝劑介於阻隔片與箔片之間，該封裝膜可以JURASOL購自JuraFilms, Inc. (Downer Grove, IL)。多組件構造在150°C下層壓12分鐘。

## 測試方法

### 老化測試

一些上述層合構造在設定成85°C及85%相對濕度條件之環境腔室中老化250小時及500小時。

### T型剝離黏著力測試

將未老化及老化之阻隔片自PTFE表面割離且分割成1.0吋(25.4 mm)寬條帶以便使用ASTM D1876-08 T型剝離測試法進行黏著力測試。藉由剝離測試儀(可以「INISIGHT 2 SL」購自MTS, Inc. (Eden Prairie, MN)，配備有TESTWORKS 4軟體)剝離樣品。使用10 in/min (25.4 cm/min)之剝離速率。下表II中所報導之黏著力值為4次剝離量測之平均值。

### 實例10 (比較)

就未使用如製備實例1至7中所描述之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物而言，此實例為比較實例。用丙烯酸酯平滑層、無機氧化矽鋁(SiAlO<sub>x</sub>)阻隔層及丙烯酸酯保護層之堆疊覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基板膜。個別層如下形成：

*(沈積(甲基)丙烯酸酯平滑層)*

將可以XST 6642購自DuPont, Wilmington, DE之305公尺長×0.127 mm厚×366 mm寬PET膜之捲筒裝入捲軸式真空加工室中。抽吸腔室降至 $1 \times 10^{-5}$ 托之壓力。腹板速度維持在4.8公尺/分鐘，同時維持膜背面與冷卻至-10°C之塗佈滾筒接觸。

在膜與滾筒接觸之情況下，在0.02 kW電漿功率下用氮電漿處理

膜表面。隨後用三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(可以SR-833S購自Sartomer USA, LLC, Exton, PA)塗佈膜表面。更特定而言，在塗佈前將二丙烯酸酯真空脫氣至20毫托之壓力，裝入注射泵中，且經由在60 kHz之頻率下操作之超音波霧化器以1.33 mL/min之流動速率抽入在260°C維持之加熱氣化腔室中。所得單體蒸氣流冷凝至膜表面上，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丙烯酸酯層。

*(沈積無機氧化矽鋁(SiAlO<sub>x</sub>)阻隔層)*

緊接著丙烯酸酯沈積之後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，在經(甲基)丙烯酸酯塗佈之腹板表面上濺鍍沈積SiAlO<sub>x</sub>層。使用兩個交流電(AC)電源控制兩對陰極；其中各陰極容納兩個可購自Materion, Albuquerque, NM之90% Si/10% Al靶。在濺鍍沈積期間，使用各電源之電壓信號作為比例-積分-微分控制迴路之輸入以維持送至各陰極之預定氧氣流。在3.5毫托之濺鍍壓力下，在氣體混合物含有450 sccm 氬氣及63 sccm氧氣之情況下，AC電源使用5000瓦之功率濺鍍90% Si/10% Al靶。由此得到沈積於上文所論述之丙烯酸酯上之30 nm厚SiAlO<sub>x</sub>層。

*(沈積(甲基)丙烯酸酯保護層)*

緊接著SiAlO<sub>x</sub>層沈積之後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，通常使用與沈積平滑層相同之條件在相同腹板上再次塗佈丙烯酸酯且使丙烯酸酯保護層交聯，但以下除外。使用在7 kV及5 mA下操作之複絲電子束固化槍進行電子束交聯。由此在層2上得到720 nm厚丙烯酸酯層。

(共)聚合基板上所得三層堆疊展示87%之平均光譜透射率 $T_{vis}$ ，該 $T_{vis}$ 藉由將以0°入射角所量測之400 nm與700 nm之間的穿透率百分比 $T$ 取平均值來確定。根據ASTM F-1249，在50°C及100%相對濕度(RH)

下，使用MOCON PERMATRAN-W® 700 WVTR型測試系統(可購自MOCON, Inc, Minneapolis, MN)量測水蒸氣穿透率(WVTR)。結果低於設備之每天 $0.005 \text{ g/m}^2$ 之下限偵測速率。

使用所得三層堆疊形成如上文關於通用程序之章節中所論述之模擬太陽能模組構造。根據老化測試使此等模擬太陽能模組經歷加速老化，且隨後如上文所論述評估T型剝離黏著力。T型剝離黏著力測試之結果呈現於下表2中。

### 實例11

用丙烯酸酯平滑層、無機氧化矽鋁( $\text{SiAlO}_x$ )阻隔層及含有本發明分子之丙烯酸酯保護層之堆疊覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基板膜。如同比較實例10中形成個別層，但其中在形成保護層期間，改用97重量%之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯SR-833S與3重量%之上文製備實例5中所合成之化合物之混合物，而非使用100%三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯SR-833S。

(共)聚合基板上所得三層堆疊展示平均光譜透射率 $T_{\text{vis}} = 87\%$ 及低於每天 $0.005 \text{ g/m}^2$ 之WVTR，兩個值均如製備實例9中所述測試。隨後使用所得三層堆疊形成如上文關於通用程序之章節中所論述之模擬太陽能模組構造。根據老化測試使此等模擬太陽能模組經歷加速老化，且隨後如上文所論述評估T型剝離黏著力。T型剝離黏著力測試之結果呈現於下表2中。

### 實例12

用丙烯酸酯平滑層、無機氧化矽鋁( $\text{SiAlO}_x$ )阻隔層及含有本發明分子之丙烯酸酯保護層之堆疊覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基板膜。如同比較實例10中形成個別層，但其中在形成保護層期間，改用97重量%之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯SR-833S與3重量%之上文製備實例6中所合成之化合物之混合物，而非使用100%三環癸烷二甲醇二

丙烯酸酯SR-833S。

(共)聚合基板上所得三層堆疊展示平均光譜透射率 $T_{vis} = 87\%$ 及低於每天 $0.005 \text{ g/m}^2$ 之WVTR，兩個值均如比較實例10中所述測試。隨後使用所得三層堆疊形成如上文關於通用程序之章節中所論述之模擬太陽能模組構造。根據老化測試使此等模擬太陽能模組經歷加速老化，且隨後如上文所論述評估T型剝離黏著力。T型剝離黏著力測試之結果呈現於下表2中。

### 實例13

用丙烯酸酯平滑層、無機氧化矽鋁( $\text{SiAlO}_x$ )阻隔層及含有本發明分子之丙烯酸酯保護層之堆疊覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基板膜。如同比較實例10中形成個別層，但其中在形成保護層期間，改用97重量%之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯SR-833S與3重量%之上文製備實例7中所合成之化合物之混合物，而非使用100%三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯SR-833S。

(共)聚合基板上所得三層堆疊展示平均光譜透射率 $T_{vis} = 87\%$ 及低於每天 $0.005 \text{ g/m}^2$ 之WVTR，兩個值均如比較實例10中所述測試。隨後使用所得三層堆疊形成如上文關於通用程序之章節中所論述之阻隔模組構造。根據老化測試使此等模擬太陽能模組經歷加速老化，且隨後如上文所論述評估T型剝離黏著力。T型剝離黏著力測試之結果呈現於下表2中。

### 實例14

用丙烯酸酯平滑層、無機氧化矽鋁( $\text{SiAlO}_x$ )阻隔層及含有本發明分子之丙烯酸酯保護層之堆疊覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基板膜。如同比較實例10中形成個別層，但其中在形成保護層期間，改用97重量%之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯SR-833S與3重量%之上文製備實例8中所合成之化合物之混合物，而非使用100%三環癸烷二甲醇二

丙烯酸酯SR-833S。

(共)聚合基板上所得三層堆疊展示平均光譜透射率 $T_{vis} = 87\%$ 及低於每天 $0.005 \text{ g/m}^2$ 之WVTR，兩個值均如比較實例10中所述測試。隨後使用所得三層堆疊形成如上文關於通用程序之章節中所論述之模擬太陽能模組構造。根據老化測試使此等模擬太陽能模組經歷加速老化，且隨後如上文所論述評估T型剝離黏著力。T型剝離黏著力測試之結果呈現於下表2中。

#### 實例15 (比較)

用丙烯酸酯平滑層、無機氧化矽鋁(SiAlOx)阻隔層及含有本發明分子之丙烯酸酯保護層之堆疊覆蓋聚對苯二甲酸乙二酯(PET)基板膜。如同比較實例10中形成個別層，但其中在形成保護層期間，改用97重量%之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯SR-833S與3重量%之N-正丁基-氮雜-2,2-二甲氧基矽雜環戊烷(可以產品代碼1932.4購自Gelest, Inc. Morrisville, PA)之混合物，而非使用100%三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯SR-833S。

(共)聚合基板上所得三層堆疊展示平均光譜透射率 $T_{vis} = 87\%$ 及低於每天 $0.005 \text{ g/m}^2$ 之WVTR，兩個值均如比較實例10中所述測試。隨後使用所得三層堆疊形成如上文關於通用程序之章節中所論述之模擬太陽能模組構造。根據老化測試使此等模擬太陽能模組經歷加速老化，且隨後如上文所論述評估T型剝離黏著力。T型剝離黏著力測試之結果呈現於下表2中。

表2

實例	初始T型剝離 (N/cm)	在85°C/85% RH下老 化250小時之後的T型 剝離(N/cm)	在85°C/85% RH下老 化1000小時之後的T 型剝離(N/cm)
10(比較)	0.3	0.1	0.1
11	9.6	10.5	10.7
12	9.4	10.5	10.6
13	8.2	8.9	0.3
14	0.5	5.3	0.4
15(比較)	6.0	10.1	0.4

儘管本說明書已詳細描述某些例示性實施例，但應瞭解，熟習此項技術者當達成對前述內容之理解時，可容易想像此等實施例之更改、變化及等效物。因此，應理解，本發明不應過度限制於上文所闡述之說明性實施例。此外，本文中所參考之所有公開案、所公開之專利申請案及所頒予之專利均以全文引用之方式併入本文中，併入的程度如同各個別公開案或專利經特定且個別地指示以引用之方式併入一般。已描述各種例示性實施例。此等及其他實施例處於實施例及申請專利範圍之以下清單之範疇內。

#### 【符號說明】

- 10 物件/膜
- 12 基板
- 14 基底(共)聚合物層
- 16 氧化物層
- 18 保護性(共)聚合物層
- 20 氧化物層/無機層
- 22 系統
- 24 冷滾筒
- 25 箭頭
- 26 膜
- 28 蒸發器

30	固化單元
32	氧化物濺鍍單元
34	蒸發器
36	蒸發器
40	氮電漿處理單元

# 申請專利範圍

1. 一種組合物，其包含：

至少一種下式之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷化合物：

$R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ ，其中：

$R_A$ 為式 $R^{11}-(A)_n$ 之含有(甲基)丙烯醯基之基團，另外其中：

$R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

$A$ 為包含式 $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ 之(甲基)丙烯醯基，另外其中：

$X^2$ 為 $-O$ 、 $-S$ 或 $-NR^3$ ，

$R^3$ 獨立地為 $H$ 或 $C_1-C_4$ ，且

$n = 1$ 至 $5$ ；

$R^4$ 為 $H$ 、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基；

$R_S$ 為式 $-R^1-[Si(Y_p)(R^2)_{3-p}]_q$ 之含有矽烷之基團，其中：

$R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

$Y$ 為可水解基團，

$R^2$ 為單價烷基或芳基，且

$p$ 為 $1$ 、 $2$ 或 $3$ 。

2. 一種組合物，其包含：

至少一種下式之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷化合物：

$R_S\text{-NH-C(O)-N(R}^4\text{)-R}^{11}\text{-[O-C(O)NH-R}_A\text{]}_n$ ，其中：

$R_S$ 為式 $\text{-R}^1\text{-Si(Y}_p\text{)(R}^2\text{)}_{3-p}$ 之含有矽烷之基團，其中：

$R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

$Y$ 為可水解基團，

$R^2$ 為單價烷基或芳基，且

$p$ 為1、2或3；

$R^4$ 為H、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基；

$R_A$ 為式 $\text{R}^{11}\text{-(A)}_n$ 之含有(甲基)丙烯醯基之基團，另外其中：

$R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

$A$ 為式 $\text{X}^2\text{-C(O)-C(R}^3\text{)=CH}_2$ 之含有(甲基)丙烯醯基之基團，另外其中：

$X^2$ 為 $\text{-O}$ 、 $\text{-S}$ 或 $\text{-NR}^3$ ，

$R^3$ 獨立地為H或 $C_1\text{-C}_4$ ；且

$n = 1$ 至5。

3. 如請求項1或2之組合物，其中各可水解基團 $Y$ 係獨立地選自烷氧基、乙酸酯基、芳氧基及鹵素。
4. 如請求項3之組合物，其中至少一些可水解基團 $Y$ 為烷氧基。
5. 一種物件，其包含：

選自(共)聚合膜或電子裝置之基板，該電子裝置進一步包含有機發光裝置(OLED)、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體、光伏打裝置或其組合；

該基板之主要表面上之基底(共)聚合物層；

該基底(共)聚合物層上之氧化物層；及

該氧化物層上之保護性(共)聚合物層，其中該保護性(共)聚合物層包含至少一種下式之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物：

$R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ ，其中：

$R_A$ 為式 $R^{11}-(A)_n$ 之含有(甲基)丙烯醯基之基團，另外其中：

$R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

$A$ 為包含式 $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ 之(甲基)丙烯醯基，另外其中：

$X^2$ 為 $-O$ 、 $-S$ 或 $-NR^3$ ，

$R^3$ 獨立地為 $H$ 或 $C_1-C_4$ ，且

$n = 1$ 至 $5$ ；

$R^4$ 為 $H$ 、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基；

$R_S$ 為式 $-R^1-Si(Y_p)(R^2)_{3-p}$ 之含有矽烷之基團，其中：

$R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

$Y$ 為可水解基團，

$R^2$ 為單價烷基或芳基，且

$p$ 為 $1$ 、 $2$ 或 $3$ 。

6. 一種物件，其包含：

選自(共)聚合膜或電子裝置之基板，該電子裝置進一步包含有機發光裝置(OLED)、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體、光伏打裝置或其組合；

該基板之主要表面上之基底(共)聚合物層；

該基底(共)聚合物層上之氧化物層；及

該氧化物層上之保護性(共)聚合物層，其中該保護性(共)聚合物層包含至少一種下式之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物：

$R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ ，其中：

$R_S$ 為式 $-R^1-Si(Y_p)(R^2)_{3-p}$ 之含有矽烷之基團，其中：

$R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

Y為可水解基團，

$R^2$ 為單價烷基或芳基，且

p為1、2或3；

$R^4$ 為H、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基；

$R_A$ 為式 $R^{11}-(A)_n$ 之含有(甲基)丙烯酸醯基之基團，另外其中：

$R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

A為式 $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ 之含有(甲基)丙烯酸醯基之基團，另外其中：

$X^2$ 為-O、-S或-NR<sup>3</sup>，

$R^3$ 獨立地為H或 $C_1-C_4$ ；且

n = 1至5。

7. 如請求項5或6之物件，其中各可水解基團Y係獨立地選自烷氧基、乙酸酯基、芳氧基及鹵素。
8. 如請求項7之物件，其中至少一些可水解基團Y為烷氧基。
9. 如請求項5至8中任一項之物件，其進一步包含該基底(共)聚合物

層上之該氧化物層與該保護性(共)聚合物層之複數個交替層。

10. 如請求項5至9中任一項之物件，其中該基板包含可撓性透明(共)聚合膜，視情況其中該基板包含聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、熱穩定PET、熱穩定PEN、聚甲醛、聚乙烯萘、聚醚醚酮、氟(共)聚合物、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚砜、聚苯醚、聚醚醯亞胺、聚醚砜、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚鄰苯二甲醯胺或其組合。
11. 如請求項5至10中任一項之物件，其中該基底(共)聚合物層包含丙烯酸酯平滑層。
12. 如請求項5至11中任一項之物件，其中該氧化物層包含選自以下之原子元素之氧化物、氮化物、碳化物或硼化物：IIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、IB族或IIB族；IIIB族、IVB族或VB族之金屬；稀土金屬；或其組合。
13. 如請求項5至12中任一項之物件，其進一步包含塗覆至該保護性(共)聚合物層之氧化物層，視情況其中該氧化物層包含氧化矽、鋁。
14. 一種併有如請求項5至13中任一項之物件之電子裝置，其中該基板為(共)聚合物膜且該電子裝置係選自固態照明裝置、顯示裝置及其組合。
15. 如請求項14之電子裝置，其中該固態照明裝置係選自半導體發光二極體裝置、有機發光二極體裝置及聚合物發光二極體裝置。
16. 如請求項14之電子裝置，其中該顯示裝置係選自液晶顯示裝置、有機發光顯示裝置及量子點液晶顯示裝置。
17. 一種方法，其包含：
  - (a) 將基底(共)聚合物層塗覆至選自(共)聚合膜或電子裝置之

基板之主要表面，該電子裝置進一步包含有機發光裝置(OLED)、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體、光伏打裝置或其組合；

(b) 在該基底(共)聚合物層上塗覆氧化物層；及

(c) 在該氧化物層上沈積保護性(共)聚合物層，其中該保護性(共)聚合物層包含至少一種下式之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物：

$R_A-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_S]_n$ ，其中：

$R_A$ 為式 $R^{11}-(A)_n$ 之含有(甲基)丙烯醯基之基團，另外其中：

$R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

$A$ 為包含式 $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ 之(甲基)丙烯醯基，另外其中：

$X^2$ 為 $-O$ 、 $-S$ 或 $-NR^3$ ，

$R^3$ 獨立地為 $H$ 或 $C_1-C_4$ ，且

$n = 1$ 至 $5$ ；

$R^4$ 為 $H$ 、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基；

$R_S$ 為式 $-R^1-Si(Y_p)(R^2)_{3-p}$ 之含有矽烷之基團，其中：

$R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

$Y$ 為可水解基團，

$R^2$ 為單價烷基或芳基，且

$p$ 為 $1$ 、 $2$ 或 $3$ 。

18. 一種方法，其包含：

(a) 將基底(共)聚合物層塗覆至選自(共)聚合膜或電子裝置之

基板之主要表面，該電子裝置進一步包含有機發光裝置(OLED)、電泳發光裝置、液晶顯示器、薄膜電晶體、光伏打裝置或其組合；

(b) 在該基底(共)聚合物層上塗覆氧化物層；及

(c) 在該氧化物層上沈積保護性(共)聚合物層，其中該保護性(共)聚合物層包含至少一種下式之尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物之反應產物：

$R_S-NH-C(O)-N(R^4)-R^{11}-[O-C(O)NH-R_A]_n$ ，其中：

$R_S$ 為式 $-R^1-Si(Y_p)(R^2)_{3-p}$ 之含有矽烷之基團，其中：

$R^1$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

Y為可水解基團，

$R^2$ 為單價烷基或芳基，且

p為1、2或3；

$R^4$ 為H、 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_6$ 環烷基；

$R_A$ 為式 $R^{11}-(A)_n$ 之含有(甲基)丙烯酸醯基之基團，另外其中：

$R^{11}$ 為多價伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基，該伸烷基、伸芳基、伸烷芳基或伸芳烷基視情況含有一個或多個成鏈氧原子，

A為式 $X^2-C(O)-C(R^3)=CH_2$ 之含有(甲基)丙烯酸醯基之基團，另外其中：

$X^2$ 為-O、-S或-NR<sup>3</sup>，

$R^3$ 獨立地為H或 $C_1$ - $C_4$ ；且

n = 1至5。

19. 如請求項17或18之方法，其中各可水解基團Y係獨立地選自烷氧

基、乙酸酯基、芳氧基及鹵素。

20. 如請求項19之方法，其中至少一些可水解基團Y為烷氧基。
21. 如請求項17至20中任一項之方法，其中步驟(a)包含：
  - (i) 蒸發基底(共)聚合物前驅體；
  - (ii) 使該所蒸發之基底(共)聚合物前驅體冷凝至該基板上；及
  - (iii) 固化該所蒸發之基底(共)聚合物前驅體以形成該基底(共)聚合物層。
22. 如請求項17至21中任一項之方法，其中該基底(共)聚合物前驅體包含(甲基)丙烯酸酯單體。
23. 如請求項17至22中任一項之方法，其中步驟(b)包含沈積氧化物至該基底(共)聚合物層上以形成該氧化物層，其中使用濺鍍沈積、反應濺鍍、化學氣相沈積或其組合達成沈積。
24. 如請求項17至23中任一項之方法，其中步驟(b)包含塗覆無機氧化矽鋁層至該基底(共)聚合物層。
25. 如請求項17至24中任一項之方法，其進一步包含依次重複步驟(b)及(c)，以在該基底(共)聚合物層上形成該保護性(共)聚合物層與該氧化物層之複數個交替層。
26. 如請求項17至25中任一項之方法，其中步驟(c)進一步包含以下至少一者：使該至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物與(甲基)丙烯酸酯化合物自液體混合物中共蒸發，或使該至少一種尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物及(甲基)丙烯酸酯化合物自各別液體源依次蒸發，視情況其中該液體混合物包含不超過約10 wt.%之該尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物。
27. 如請求項26之方法，其中步驟(c)進一步包含以下至少一者：使該尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物與該(甲

基)丙烯酸酯化合物共冷凝至該氧化物層上，或使該尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物及該(甲基)丙烯酸酯化合物依次冷凝至該氧化物層上。

28. 如請求項16至27中任一項之方法，其中該尿素(多)-胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯-矽烷前驅化合物與該(甲基)丙烯酸酯化合物反應而在該氧化物層上形成保護性(共)聚合物層係至少部分發生在該氧化物層上。

