

發明專利說明書

[2006年6月]日修正替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95111705

※ 申請日期：95.4.3

※IPC 分類：H01L 23/29 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

輻射可固化的環脂族阻礙密封劑

RADIATION CURABLE CYCLOALIPHATIC BARRIER SEALANTS

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

漢高股份有限兩合公司

HENKEL AG & CO. KGAA

代表人：(中文/英文)

1. 彼德斯/PETERS

2. 古肯/KUCKEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國杜塞爾道夫漢高街 67 號

HENKELSTRASSE 67, D-40191 DUESSELDORF, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 賀唐納/HERR, DONALD E.

2. 孔勝前/KONG, SHENGQIAN

國籍：(中文/英文)

1. 為美國/U.S.A.

2. 為中國大陸/China

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；西元 2005 年 04 月 04 日；11/098,115

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種可固化的阻礙密封劑，其包含具有環脂族主鏈及反應性官能基團之可固化樹脂，該反應性官能基團係以每莫耳反應性官能基團可提供當量重小於 400 克之含量存在。

六、英文發明摘要：

A curable barrier sealant comprises a curable resin having a cycloaliphatic backbone and a reactive functional group present at a level that provides an equivalent weight of less than 400 grams per mole of reactive functional group.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 周圍密封劑
- 2 金屬或玻璃蓋
- 4 玻璃基板
- 3 有機發光體
- 5 陽極
- 6 陰極
- 7 至外部電子元件

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

▲

九、發明說明：

本發明係根據陸軍研究實驗室授予之協議編號MDA972-93-2-0014下，受到來自美國政府之贊助。政府對於本發明有某些權利。

【發明所屬之技術領域】

本發明關於適用於電子及光電裝置之阻礙黏著劑、密封劑、封膠劑及塗料。(於本說明書及申請專利範圍中所用之黏著劑、密封劑、封膠劑及塗料係為類似的物質，全部具有黏著劑、密封劑、封膠劑及塗料性質和功能。當列出任一者時，視為包含其他物。)

【先前技術】

於過去三十幾年以來，基於包含固化期間之低能耗、經由基團和陽離子機制二者之快速固化速率、低固化溫度、可固化材料之廣泛的可利用性以及無溶劑產品之可利用性等理由，已發現輻射可固化的材料增加用途於作為塗料、黏著劑及密封劑。此等利益使得此等產品特別地適用於快速黏著及密封對溫度敏感且通常無法禁得起延長的固化時間之電子和光電裝置。光電裝置通常特別地具熱敏感性，並且可能必須透過短期間內之固化作用而經光學上校準及空間上固定。

許多光電裝置亦是對水分或氧氣敏感的，並且必須於其功能性壽命期間受保護以防止暴露。常見的方法為將裝置密封於不具滲透性的基板(該裝置係定位於其上)與不具滲透性的玻璃或金屬蓋之間，並且使用輻射可固化的黏著

劑及密封劑密封或黏著蓋子的周圍於底部基板。

此封裝體幾何形狀的常見表現方式係例示於圖 1 中，其揭示使用輻射可固化的周圍密封劑(1)以黏著金屬或玻璃蓋(2)於在玻璃基板(4)上製得之有機發光二極體(OLED)積層體(3)上方。雖然存在有許多結構，但典型的裝置亦含有陽極(5)、陰極(6)以及介於 OLED 像素/裝置與外部電路(7)之間之一些形式的電互連線。就本發明之目的而言，除了合併黏著劑/密封劑材料(例如周圍密封劑(1))之外，未特定或需要特殊的裝置幾何形狀。

於許多結構中，如圖 1 之實例，玻璃基板及金屬/玻璃蓋實質上是不透氧氣和水分的，並且密封劑僅為環繞具有可觀滲透性的裝置之材料。就電子和光電裝置而言，透水性通常比透氧性更重要；因此，氧氣阻礙需求遠較不嚴格，並且周圍密封劑的阻水性質對於裝置的成功效能而言是重要的。

良好的阻礙密封劑將展現低容積透水率、良好黏附性以及強界面黏著劑/基板交互作用。倘若基板對密封劑界面的品質不良，則界面可發揮弱邊界之作用，此容許水分快速進入裝置(不論密封劑的容積透水率為何)。倘若界面至少如容積密封料般的連續，則透水率通常將受到密封料本身的容積透水率支配。

重要的是必須檢查透水率(P)作為有效阻礙性質且不僅水蒸氣穿透率(WVTR)之指標，因為後者未經常態化為供滲透用之界定的路徑厚度或路徑長度。一般而言，滲透率可定義為 WVTR 乘以單位滲透路徑長度，因而其係為評估

密封劑是否本性上為極佳阻礙材料之較佳方法。

表達滲透率之最常見的方法為滲透率係數(例如克·密耳/(100 平方英吋·日·大氣壓))，其係適用於任一組試驗條件，或特定溫度和相對濕度下之滲透係數(例如克·密耳/(100 平方英吋·日))，其必須引用試驗條件以定義存在於阻礙材料中之分壓/滲透物濃度。一般而言，通過一些阻礙材料之滲透物濃度(滲透率, P)可描述為擴散項(D)與溶解度項(S)之乘積： $P = DS$ 。

溶解度項反映阻礙層對於滲透物的親和力，並且除水蒸氣外，可自疏水性材料得到低 S 項。擴散項係為滲透物於阻礙基質中之遷移率的指標，並且直接相關於阻礙層的材料性質，例如自由體積及分子遷移率。低 D 項通常是從高交聯或結晶材料製得(相較於較不交聯或非結晶類似物)。隨著分子運動提高(例如當溫度提高時，尤其當超過聚合物的 T_g 時)，滲透率將徹底地提高。

產生改良的阻礙層之邏輯的化學方法必須考量影響水蒸氣和氧氣的滲透率之此兩個基本因子(D 和 S)。重疊於此等化學因子上者為物理變數：長滲透途徑及無瑕疵的黏著結合線(黏著劑於基板上之良好潤濕性)，此改良阻礙層效能，並且應於當可能時施用。理想的阻礙密封劑將展現低 D 和 S 項，同時提供極佳的黏附性於所有裝置基板。

為了獲得高效能阻礙材料，僅具有低溶解度(S)項或僅具有低擴散率(D)項是不足的。可於常見的矽氧烷彈性體中發現典型的實例。此等材料極具疏水性(低溶解度項, S)，然而，因對於 Si-O 鍵之未受阻轉動所造成之高分子遷移率

之故(此產生高擴散率項(D))，其為相當不良的阻礙層。因此，許多僅具疏水性的系統不是良好的阻礙材料，雖然事實為其展現低水分溶解率。低水分溶解率必須合併低分子遷移率及因而低滲透物遷移率或擴散率。

就輻射或熱固化為固體密封劑之液體材料而論(例如本發明之組成物)，經由高交聯密度、微結晶性或介於基質的交聯部分之間之分子主鏈的緊密堆積，可於固化的基質內獲致較低的分子遷移率。

【發明內容】

發明概述

本案發明人已發現，經由合併具有環脂族主鏈之輻射可固化的材料，某些樹脂及樹脂/填料系統提供較優的阻礙效能。可單獨地或合併其他樹脂和不同的填料使用此等環脂族阻礙材料。所生成的組成物展現商業上有效的固化速率、高交聯密度、硬度及分子堆積性(低滲透物遷移率/擴散率項，D)之平衡、疏水性(低水溶解率項，S)以及黏附性(強黏著劑/基板界面)，俾使其有效地用於密封和封膠電子、光電及 MEMS 裝置。

發明詳述

此中所列之參考文獻係完整地合併於本案以供參考。本發明係為一種可固化的阻礙黏著劑或密封劑，其包含：(a)可固化樹脂，其特徵在於具有(i)環脂族(或脂環族)主鏈及(ii)至少一反應性官能基團，其係以每莫耳反應性官能基團可提供當

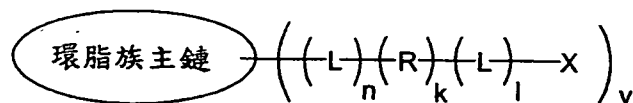
量重小於 400 克之含量存在，以及(b)起始劑。”至少一反應性官能基團”一詞視為代表一或多個相同種類的反應性官能基團及/或一或多種反應性官能基團；總官能基團當量重將保持小於每莫耳為 400 克。於另一具體例中，輻射可固化的阻礙黏著劑或密封劑進一步包含(c)反應性或非反應性樹脂(除具有環脂族主鏈之樹脂以外)。於又一具體例中，可固化的阻礙黏著劑或密封劑進一步包含(d)填料。輻射可固化的密封劑通常是較佳的(基於先前技藝一節所提到的理由)，但視特殊應用而定，熱可固化的密封劑亦是有效的。

於本說明書之範圍內，輻射一詞係用以說明光化性電磁輻射。光化性輻射係定義為引發於材料中化學變化以及為了本發明之目的將亦包含電子束固化作用之電磁輻射。於大部分例子中，具有波長於光譜於紫外(UV)及/或可見光區域中之電磁輻射是最有效的。

於本說書之範圍內，環脂族或脂環族等用語通常代表一種含有碳和氫原子連接形成一或多個環之有機化合物，其亦可含有其他原子，例如鹵素(例如 Cl、Br、I)、雜原子(例如 O、S、N)或經取代的基團(例如 OR、SR、NR₂，其中 R 為線型或分支鏈烷基或環烷基或芳基基團)。一般而言，環脂族樹脂係定義為於主鏈中含有環狀碳基礎的環結構之樹脂，其中該環狀碳主鏈可於主鏈內具有雜原子或連接於其上。環脂族樹脂主鏈較佳可主要由碳、氫及鹵素原子所組成。視所欲的最終使用用途及材料性質而定，環脂族輻射可固化的樹脂可為小分子、寡聚物或聚合物。

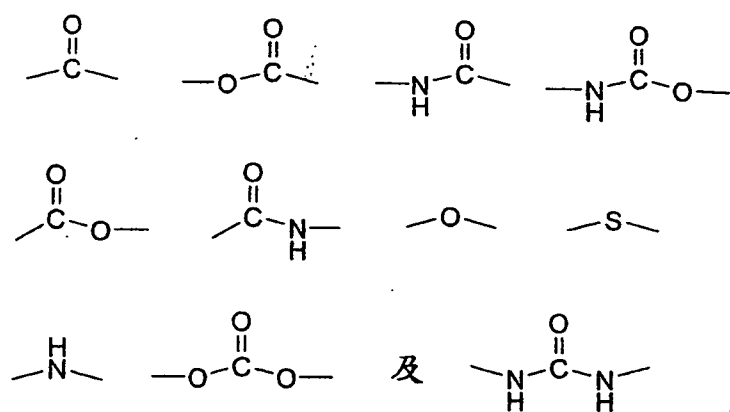
適合的含環脂族主鏈之樹脂為任一種於交聯之後容許

於基質的交聯部分之間緊密堆積相當硬的分子片段者。(分子片段係為衍生自未固化的環脂族主鏈者。)環脂族分子將具有以下所述之通稱結構：



其中

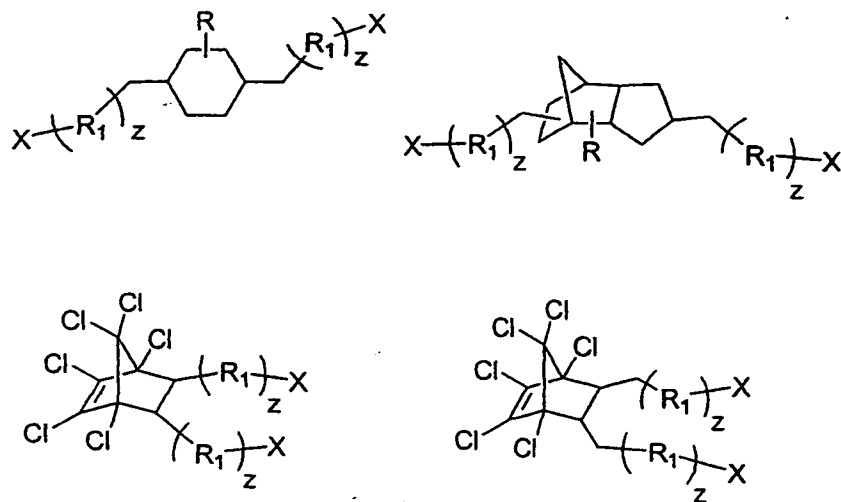
每一 L 係為彼此獨立地選自由



所組成之群之鏈節基團；

R 係為線型或分支鏈烷基、環烷基、芳基、雜芳基、矽烷或矽氧烷，並且可含有雜原子(例如 O、S、N)；X 係為彼此獨立地選自由環氧化物(選自縮水甘油基環氧基、脂族環氧基及環脂族環氧基)；丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；衣康酸酯；馬來醯亞胺；乙烯基、丙烯基、巴豆基、烯丙基及此等基團的炔丙基醚和硫醚；馬來酸酯、反丁烯二酸酯及肉桂酸酯；苯乙烯系；丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺；查酮(chalcone)；硫醇；烯丙基、烯基及環烯基所組成之群之反應性基團；n、k 及 l 等於 0 或 1；以及 y 等於 1 至 10。於一具體例中，於輻射可固化的樹脂上之反應性基團 X 為乙烯基醚、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

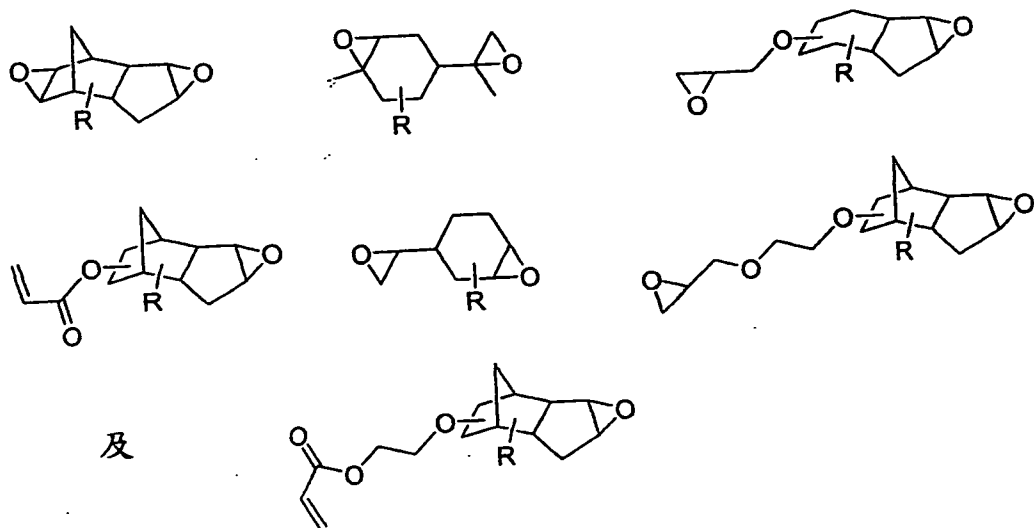
特別適合的具環脂族主鏈化合物係選自由



所組成之群，

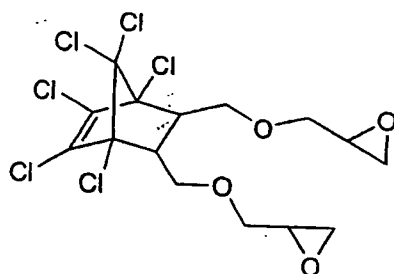
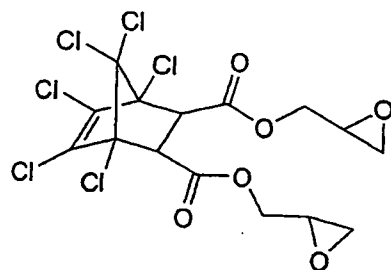
其中 X 係為彼此獨立地選自由環氧化物(選自縮水甘油基環氧基、脂族環氧基及環脂族環氧基)；丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；衣康酸酯；馬來醯亞胺；乙烯基、丙烯基、巴豆基、烯丙基及此等基團的炔丙基醚和硫醚；馬來酸酯、反丁烯二酸酯及肉桂酸酯；苯乙烯系；丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺；查酮(chalcone)；硫醇；烯丙基、烯基及環烯基所組成之群之反應性基團；R 為氫、烷基或鹵素；R₁ 為線型烷基、分支鏈烷基或環烷基，並且可含有雜原子；以及 z=0 或 1。

當上述結構中之 n、k 及 l 為 0 且 X 為環氧基形式時，X 可經由直鏈連接於環脂族主鏈，或可為環脂族主鏈的一部分。其他適合的化合物包含選自由具有以下結構之基團者：

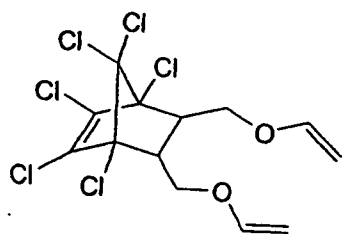


其中 R 為氫、烷基、雜烷基或鹵素。適合的樹脂之其他實例包含二環戊二烯 (DCPD) 二羥甲基二丙烯酸酯以及衍生自 DCPD 二羥甲基酯之環脂族乙烯基醚 (如圖 2 所示)。

其他適合的具環脂族主鏈之輻射可固化樹脂係選自由

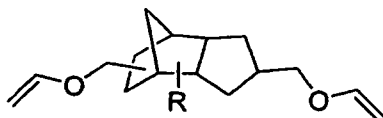


及



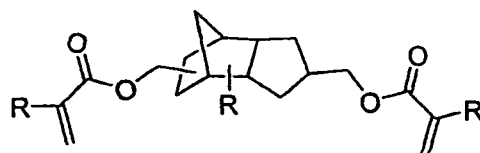
所組成之群。

於一具體例中，用於阻水密封劑之可固化樹脂為



其中 R 為氫、烷基(例如甲基)或鹵素(例如氯)。

於另一具體例中，用於阻水密封劑之可固化樹脂為



其中 R 為氫、烷基(例如甲基)或鹵素(例如氯)。

如上述，於樹脂上之適合的可固化官能包含任一種為熟習 UV 和熱可固化材料及填充的聚合物複合物領域者。常見的可固化官能包含(但不限於)環氧化物(選自縮水甘油基環氧基、脂族環氧基及環脂族環氧基)；丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；衣康酸酯；馬來醯亞胺；乙烯基、丙烯基、巴豆基、烯丙基及此等基團的炔丙基醚和硫醚；馬來酸酯、反丁烯二酸酯及肉桂酸酯；苯乙烯系；丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺；查酮(chalcone)；硫醇；烯丙基、烯基及環烯基。當照射或加熱時之聚合反應機制未受到限制，但通常為基團方法或陽離子型方法。本案發明人已發現，於總交聯密度的預定界線內，所存在的反應性官能基團類型不是如同此等反應性基團所連接的主鏈之本性對於阻礙性質一樣重要。

反應性官能係以每莫耳反應性官能基團可提供當量重

小於 400 克之含量存在。當量重之定義係為熟習本技藝之人士所常用者：其為分子量除以總官能度(例如環氧基、丙烯酸酯、馬來醯亞胺等)。當量重係為每莫耳反應性基團之質量。一般而言，具有低當量之分子是具高官能的，並且於固化之後將提供高交聯基質(假設當固化時有良好的轉化率)。

一般而言，高交聯材料(低的未固化當量重)產生堅硬的高玻璃轉變溫度(T_g)、低自由體積材料。本案發明人瞭解，這不具有普遍關聯性，並且基質的本性對於自由體積亦有影響。舉例來說，非多相交聯作用或微孔隙可產生未預期地比自簡單的 T_g 關聯可預期者為更高自由體積。然而，本案發明人已確認，高交聯材料具有產生較佳阻礙材料之趨向(其他因素保持固定)。然而，如實施例中所示，僅高交聯密度無法確保良好的阻礙性質。

倘若滲透物於阻礙材料中具有低溶解度，則亦是有利的。就水分而言，倘若阻礙材料是疏水性的，則此將造成固化的黏著劑/密封劑阻礙材料中之低水分溶解度，進而降低透水率。相反地，疏水性材料未必是良好的阻礙材料，尤其倘若其具有低交聯密度(高的未固化當量重)或於固化態中展現高遷移/高自由體積時。於本發明之範圍內，疏水性一詞代表於 85°C 及 85%相對溼度(RH)下之吸收率小於 5.00 重量%。

本案發明人已發現某些具有低官能基團當量重之環脂族主鏈可提供低固化黏度，同時有效率地堆積於輻射或熱固化系統中。此等主鏈分子之堆積合併高交聯密度(由低官

能基團當量重所提供)造成低固化基質遷移性以及因而造成低滲透物遷移率。

此外，環脂族基底組成物有成為疏水性之趨向，因為其本性主要為烴類。此疏水性造成固化材料中之低水分溶解度，進而亦降低透水率。使用主要為環烯烴材料以獲致低滲透物遷移率和低水分溶解度的組合於可固化的阻礙材料中是新穎且未預期到的。

輻射可固化樹脂和用於輻射可固化樹脂之適合的光起始劑二者可為公開文獻中經常提到的任一種。具代表性的實例可見於文獻來源中，例如 Fouassier, J-P., *Ionic Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring Fundamentals and Applications* 1995, Hanser/Gardner Publications, Inc., 紐約, NY。第 6 章係為實施本技藝之人士所用的許多輻射可固化樹脂和光起始劑類型之特別有利的概述。例示的光起始劑係揭示於 *Polymerizations and Related processes*, 45-60, 1999, Kluwer Academic Publishers; 荷蘭; J.E. Puskas 等人(編者)。固化機制可為此中所述之任一種，樹脂系統最常經由基團或陽離子機制固化。

就輻射可固化密封劑而言，起始劑(b)將為光起始劑。供本發明的輻射可固化阻礙黏著劑用之光起始劑(b)的選擇係為熟習輻射固化技藝之人士所熟悉的。適當的光起始劑系統之選擇係高度地取決於所用的阻礙密封劑的特定應用性。適合的光起始劑係為展現光吸收光譜與輻射可固化系統中之樹脂、填料及其他添加劑可區別者。倘若必須經由

覆蓋物或基板固化密封劑，則光起始劑將為可於使覆蓋物或基板成為透明之波長下吸收輻射者。舉例來說，倘若欲經由蘇打石灰玻璃覆蓋板固化阻礙密封劑，則光起始劑必須於超過約 320 奈米處(係為蘇打石灰玻璃的 UV 切斷值)具有明顯吸收值。於某些例子中，預期使用光敏劑將是有幫助的。

一般而言，針對經由基團機制固化之系統而言，可使用第 I 型(分開)或第 II 型(提氫)基團光起始劑。可使用小分子、聚合或可聚合的光起始劑。就許多應用而言，常見的分開型光起始劑(例如由 Ciba Speciality Chemicals 提供者)是有用的。較佳的光起始劑包含 Irgacure 651、Irgacure 907 及 Irgacure 819(全部係由 Ciba 出售)。另外，較佳的光起始劑類型聚合物束縛的芳族酮類或聚合的第 II 型光起始劑。此等系統不會產生小分子光副產物，因而有於當 UV 固化時產生較少氣味、除去氣體及可萃取組成物之趨向。視所用的特定應用性及樹脂系統而定，此等系統可能或可能不需要光起始劑。

較佳的陽離子型光起始劑包含二芳基鎂鹽及三芳基銻鹽。熟知的市售實例包含 UV9380C (GE Silicones)、PC2506 (Polysset)、Rhodorsil 2074 (Rhodia)及 UVI-6974 (Dow)。倘若經由某些覆蓋物或基板固化，則應使用適當的光敏性，以確保適度的光引發系統之光吸收作用。用於二芳基鎂鹽之較佳的敏劑為異丙基硫雜蔥酮(通常以 2-和 4-異構物之混合物出售)及 2-氯-4-丙氧基硫雜蔥酮。有效率的陽離子型光引發劑系統之選擇(就特定固化幾何形狀及樹脂系統而

言)係為熟習陽離子型 UV 固化作用之人士所知曉，並且不限於本發明之範圍內。

於鹼性觸媒、起始劑及固化劑適合的情況下，亦可預期到較不常見的引發系統，例如光產生的鹼類(例如光產生的胺類或光產生的聚硫醇類)。

本案發明之環脂族阻礙黏著劑可熱及光化學地固化。適當的熱起始劑係為熟習熱固性化學技藝之人士所知曉，並且將取決於樹脂類型、固化機制及阻礙密封劑的最終用途而廣泛地改變。

就基團可固化密封劑而言，許多基團熱起始劑是有效的。常見的實施例包含偶氮型起始劑，例如 2,2'-偶氮基雙異丁腈(由許多出售商出現，包含 DuPont(為 Vazo 64))；過氧基縮酮(peroxyketals)，例如 1,1'-二(第三戊基過氧基)環己烷(由 Witco 以 USP90MD 出售)；過酯類，例如第三戊基過氧化特戊酸酯(由 Akzo 以 Trigonox 125-C75 出售)；以及烷基過氧化物，例如二異丙苯基過氧化物(由許多出售商出現，包含 Witco)。

亦可涵蓋許多熱陽離子型起始劑。一般而言，此等觸媒包含任一種布朗斯特(Brønsted)或路易士(Lewis)酸，通常係呈潛熱酸產生劑形式。潛熱酸產生劑的實例包含(但不限於)二芳基銻鹽、苄基銻鹽、苯醌基銻鹽、N-苄基吡錠鹽、N-苄基吡銻、N-苄基銻鹽、磷鹽、胼鹽以及硼酸銻鹽。有效的二芳基銻鹽熱陽離子型起始劑為 PC2506 (Polysset)。經由添加供電子的共起始劑(例如苯并吡啶醇(benzopinacol))，通常可加速二芳基銻鹽(使在可接受的潛

伏之低溫下起始)。引發機制接著必須經由透過共起始劑的熱分解作用所產生的物質而變成二芳基鏷鹽的氧化還原反應及還原反應之一。熱活化的陽離子型觸媒之其他具代表性的實例包含磺酸酯及磺酸鹽(以商品名 Nacure 及 K-cure 市售自 King Industries)。

環脂族樹脂成分可視情況摻合一或多種其他反應性或非反應性樹脂成分(c)。此等視情況選用的樹脂可用來修飾組成物的特殊性質，例如韌性、撓性、對某些基板的黏附性，或使固化期間或之後的重量損失減至最少。一般而言，使用遠比實際需要者為多之環脂族材料是有利的。其他樹脂成分的含量將視應用性、處理條件及阻礙需求而改變，但通常將落於阻礙密封劑組成物的總樹脂部分之 1-90%之範圍內。

倘若第二(非環脂族)樹脂成分是具有反應性的，則其可含有任一種前述用於環脂族樹脂成分之反應性基團。如是，常見的反應性選用樹脂包含(但不限於)環氧樹脂、丙烯酸系樹脂、馬來醯亞胺樹脂、乙烯基及炔丙基醚樹脂、反丁烯二酸酯、馬來酸酯、肉桂酸酯、查酮(chalcone)、聚硫醇以及烯丙基化的分子。

具代表性的環氧樹脂為縮水甘油基醚及環脂族環氧化物。縮水甘油基醚之不同的來源和變體係為熟習本技藝之人士所熟知。具代表性的芳族液體縮水甘油基醚包含環氧樹脂，例如 Epikote 862(大體上為雙酚 F 二縮水甘油基醚)或 Epikote 828(大體上為雙酚 A 二縮水甘油基醚)。較佳的固態縮水甘油基醚包含 Epon 1031、Epon 164、SU-8、DER 542(溴化的雙酚 A 二縮水甘油基醚)、RSS 1407(四甲基聯

苯基二縮水甘油基醚)及 Erisys RDGE(間苯二酚二縮水甘油基醚)。所有的此等 Epikote[®]和 Epon[®]縮水甘油基醚係購自 Resolution Performance Products。Erisys[®] RDGE 係購自 CVC Speciality Chemicals, Inc.。具代表性的非芳族縮水甘油基環氧樹脂包含購自 Dainippon Ink & Chemicals 之 EXA-7015(氫化的雙酚 A 二縮水甘油基醚)。具代表性的環脂族環氧樹脂包含 ERL 4221 及 ERL 6128(購自 Dow Chemical Co.)。

具代表性的乙烯基醚分子，例如 Rapicure-CHVE(環己烷二羥甲基二乙烯基醚)、Rapicure-DPE-3(二縮三丙二醇二乙烯基醚)或 Rapicure-DDVE(十二基乙烯基醚)，係亦容易地購自(International Speciality Products)。類似的乙烯基醚亦購自 BASF。乙烯基醚封端的胺基甲酸酯及聚酯類係購自 Morflex。具反應性的不飽和聚酯類係購自 Reichold。廣泛種類的丙烯酸酯單體、寡聚物及聚合物係購自諸如 Sartomer Corporation 等出售商，並且可用作反應性樹脂添加劑。此等係包含許多單官能及多官能丙烯酸系單體、丙烯酸化的胺基甲酸酯、丙烯酸化的聚酯類以及金屬二丙烯酸酯。丙烯酸化的矽氧烷可購自 Gelest 及其他廠商。

視情況選用的填料(d)可廣泛地改變，並且係為熟習複合材料技藝之人士所知曉。常用的填料包含(但不限於)研磨的石英、熔合二氧化矽、煙燻二氧化矽、非結晶二氧化矽、滑石、玻璃珠、石墨、碳黑、氧化鋁、黏土、雲母、蛭石、氮化鋁及氮化硼。亦涵蓋有由銀、銅、金、錫、錫/鉛合金及其他合金所組成的金屬粉末和箔片。亦可使用有

機填料粉末，例如聚(四氯乙烯)、聚(氯三氯乙烯)及聚(亞乙烯基氯)。亦可使用充當乾燥劑或除氧劑之填料包含(但不限於)CaO、BaO、Na₂SO₄、CaSO₄、Mg₂SO₄、沸石、矽膠、P₂O₅、CaCl₂及Al₂O₃。

【實施方式】

實施例

實施例 1. UV 可固化的環脂族丙烯酸系阻礙物

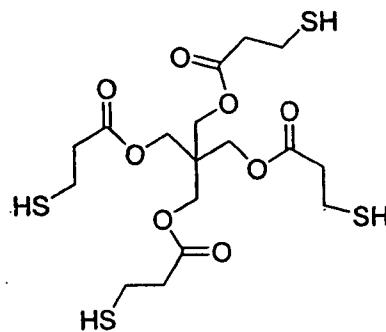
經由混合若干結構上可區別的丙烯酸酯樹脂與聚硫醇、光起始劑及煙燻二氧化矽(係以如表 1 所示之重量份計)，調配若干 UV 可固化的丙烯酸酯組成物。

| 配方編號 | 丙烯酸酯樹脂份數 | 丙烯酸酯當量重(克/莫耳) | 聚硫醇份數 | 光起始劑份數 | 煙燻二氧化矽份數 |
|------|---------------------------|---------------|-------|--------|----------|
| 1 | 89.3 HDDA (SR238) | 113 | 3.8 | 1.9 | 5.0 |
| 2 | 89.3 TMPTA (SR351) | 148 | 3.8 | 1.9 | 5.0 |
| 3 | 89.3 DCPDDA (SR833) | 152 | 3.8 | 1.9 | 5.0 |

| | | | | | |
|---|----------------------------|-------|-----|-----|---|
| 4 | 94.0 pBD DMA (CN301) | ~1400 | 4.0 | 2.0 | 0 |
|---|----------------------------|-------|-----|-----|---|

HDDA 為己烷二醇二丙烯酸酯；TMPTA 為三羥甲基丙烷三丙烯酸酯；pBD DMA 為聚(丁二烯)二甲基丙烯酸酯；DCPDDA 為二環戊二烯二羥甲基二丙烯酸酯。

Q-43 為季戊四醇三(3-巰基-丙酸酯)，並且係為一種發揮減少氧氣抑制之作用且充當增韌劑之聚硫醇。Q-43 聚硫醇具有以下結構：



Q-43

所用的光起始劑為 Irgacure 651 (得自 Ciba Speciality Chemicals)。煙燻二氧化矽係充當觸變劑，俾使高品質薄膜得以形成以及於固化之前以氮氣清除，而不需反潤濕釋放襯墊基板。

合併調配物樹脂成分，並且磁性振盪之，直到光起始劑溶解為止。添加煙燻二氧化矽，並且短暫地以手工混合之，接著為三個滾筒研磨器上之三個行程。於研磨後，於 Hegeman 表計試驗中未觀察到顆粒大於 10 微米者。因相對於其他調配物之固有的較高黏度之故，式 4 不需煙燻二氧化矽觸變劑。

於釋放塗覆的 Mylar 基板上，製得填充的調配物之預拉伸的薄膜。將此等薄膜放在流體通過室中，並且以氮氣清除三次，接著於 Dymax 靜止固化單元中進行 UV 固化作用。於使用 EIT 小型輻射計中測得之 UV 劑量為 3J UVA/平方公分(於強度為約 45 mW UVA/平方公分下)。接著自釋放的 Mylar 基板移走固化過的薄膜。使用 Mocon Permatran-W 3/33 儀器(於 50°C/100%相對濕度(RH)下)測出平衡容積透水係數。結果係提供於以下之表 2 中。

| 配方 編號 | 丙烯酸酯 樹脂 | 丙烯酸酯 當量重 | 透水係數 (於 50°C/100%RH) [克·密耳/100 平方英寸·日] |
|----------|------------|-------------|--|
| 1 | HDDA | 113 | 39.7 |
| 2 | TMPTA | 148 | 18.5 |
| 3 | DCPDDA | 152 | 8.7 |
| 4 | pBD DMA | ~1400 | 92.7 |

從本簡單的實施例可注意到若干重要的概念。首先，三個樹脂系統 1 至 3 具有低當量重，並且因而預期當固化時可產生高交聯材料。然而，環脂族樹脂基底系統(調配物 3)展現比其他兩種丙烯酸酯調配物(調配物 1 和 2)更低的體積滲透率。再者，可認為 HDDA(調配物 1)及 DCPDDA(調配物 3)二者皆為疏水性丙烯酸酯材料(TMPTA，調配物 2

亦頗具疏水性)，然而，環脂族樹脂再度地提供較佳的阻水性質。

以聚(丁二烯)主鏈(調配物 4)為基底之薄膜顯然展現最高的透水率。這證實除 pBD DMA 之聚(丁二烯)主鏈之熟知的疏水性本性外，此薄膜的低交聯密度造成高分子遷移率及高滲透係數。僅疏水性不會產生良好的阻礙材料。

因此，雖然 HDDA、TMPTA 及 pBD DMA 分子展現某些讓人預期到期可能產生良好材料阻礙之性質，但不僅是疏水性或高交聯密度，亦是主鏈結構/堆積和高交聯密度之獨特組合，賦予 DCPDDA 基底調配物 3 明顯較佳的阻水性質。

實施例 2. UV 可固化的環脂族硫醇-烯阻礙材料

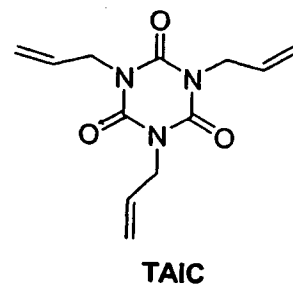
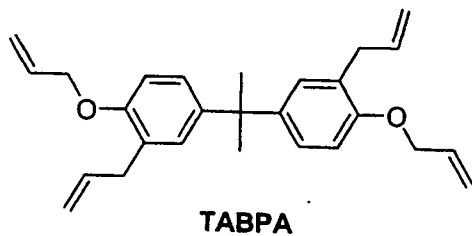
使用與實施例 1 相同的聚硫醇(Q-43)、不同的烯類成分以及光起始劑，根據表 3 製備若干 UV 可固化的硫醇-烯調配物。

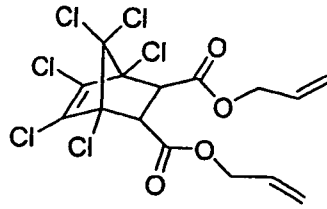
| | 配方 | | | | | |
|----------------|----|----|----|----|----|----|
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Q-43 硫醇 重量份 | 34 | 43 | 60 | 60 | 53 | 53 |
| DAC 烯 重量份 | 65 | 41 | | | | |

| | | | | | | |
|---------------------------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|
| TAIC 烯 重量份 | | 14 | 39 | 39 | | |
| TABPA 烯 重量份 | | | | | 45 | 45 |
| 光起始劑 重量份 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| UV 劑量 焦耳 UVA/CM ² | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 熱凸塊 | | 70°C 10 分鐘 | | 70°C 10 分鐘 | | 70°C 10 分鐘 |
| 光學聚合反應焓 (J/G) | -150 | | -231 | | -117 | |
| 達到最大放熱之 時間(秒) | 4.0 | | 4.0 | | 2.4 | |

Q-43 為季戊四醇四(3-巰基-丙酸酯); DAC 為氯菌酸二烯丙酯(diallylchloroendate); TAIC 為異聚氰酸三烯丙酯(具有 100 ppm BHT 安定劑); TABPA 為四烯丙基雙酚 A。

聚烯類的結構為





DAC

光起始劑為 Irgacure 651 (得自 Ciba Speciality Chemicals)，並且係以適用於每一調配物之含量使用。

於釋放塗覆的 Mylar 基板上或直接地於塗 PTFE 之鋁板上，製得不同調配物之拉伸的薄膜。(於調配物 9 和 10 中可注意到一些薄霧)。於 Dymax 靜止固化單元中進行此等薄膜之 UV 固化作用。於使用 EIT 小型輻射計中測得之 UV 劑量為 3J UVA/平方公分(於強度為約 45 mW UVA/平方公分下)。接著自釋放的 Mylar 或塗 PTFE 之基板移走固化過的薄膜。於一些所示的例子中，光熱後固化作用(熱凸塊)係包含於固化程序中，因為可經由輻射或加熱二者包含硫醇-烯固化作用。

嘗試使用光或適度加熱以達到儘可能接近完全固化，俾使阻礙性質之變化(可能由固化過程中之改變的轉化程度所引起)減至最少。調配物之光 DSC 分析顯示，於存在於光 DSC 之低強度條件下(1~10 mW/平方公分)，每一者具有明顯的聚合反應焓以及良好的 UV 固化動力學。調配物 5、7 及 9 的結果係報告於表 3 中。針對調配物 7 所收集到之具代表性的光 DSC 及即時 FT-IR 數據係分別提供於圖 3 和 4 中。使用 Mocon Permatran-W 3/33 儀器(於 50°C/100% 相對濕度(RH)下)測出平衡容積透水係數。結果係提供於以下之表 4 中。

| 配方 編號 | 硫醇 | 烯 | 註釋 | 透水係數(於 50°C /100%RH)[克·密耳 /100 平方英吋·日] |
|----------|------|----------|---------|--|
| 5 | Q-43 | DAC | 僅 UV 固化 | 14.4 |
| 6 | Q-43 | DAC/TAIC | UV+熱凸塊 | 15.6 |
| 7 | Q-43 | TAIC | 僅 UV 固化 | 16.0 |
| 8 | Q-43 | TAIC | UV+熱凸塊 | 15.3 |
| 9 | Q-43 | TABPA | 僅 UV 固化 | 47.5 |
| 10 | Q-43 | TABPA | UV+熱凸塊 | 54.5 |

當硫醇成分保持固定且烯成分改變時，當使用環脂族烯類(配方 5)時可得到最佳的阻礙性質。配方 6 和 7 顯示，當使用其他烯類(於本例中為 TAIC)稀釋(調配物 6)或取代(調配物 7)環脂族烯類時，透水率穩定地提高。

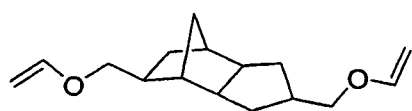
應注意，DAC 之內部雙鍵未如同其烯丙基基團般地具反應性，因此，相對於 DAC，三官能烯 TAIC 應產生較高的交聯密度(經由光 DSC 放熱曲線)。數據顯示含 TAIC 之調配物相對於含 DAC 之調配物而言展現較差的阻水性質，即使含 TAIC 之調配物當相對於 DAC 薄膜固化時具有較高的交聯密度。DAC 烯的環脂族本性經推測係於此現象中扮演一角色，並且 DAC 之氯化作用(chlorination)亦有利地促進其阻水性質。

相對於 DAC/Q-43 系統(調配物 5)，使用 TABPA 替代

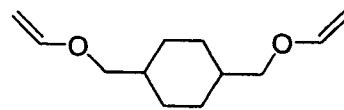
DAC 之調配物(調配物 9)亦展現較高的透水率。因此，除 TABPA 聚烯相當具疏水性(因缺乏極性官能之故)以及具有比 DAC 更高官能度(4 對 2-3)之事實外，其無法符合當使用環脂族 DAC 聚烯時所得到的阻水效能。一般而言，應注意使用熱後固化作用(配方 6、8 和 10)不會明顯地影響透水率或本系列試驗中之上述結論。

實施例 3. 環氧基/乙烯基醚 UV 可固化的摻合物

使用以下表 5 中所列之成分和重量份製備若干調配物。光起始劑係為得自 GE Silicones 之 UV9380C。乙烯基醚的結構如下：



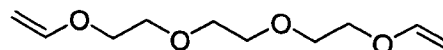
CAVE



CHVE



BDDVE



DVE-3

手工混合成分，接著於 Speedmixer 混合器中以每分鐘 3000 轉混合 DAC 150 FV2-K(Flack Tek Inc.)2 分鐘。使用拉伸桿將所生成的糊漿塗覆於釋放塗覆的 PET 薄膜上，並且於 Dymax 靜止固化單元中使所生成的薄膜 UV 固化。於使用 EIT 小型輻射計中測得之 UV 劑量為 3J UVA/平方公

分(於強度為約 45 mW UVA/平方公分下)。自 PET 背板移除固化的環氧基/乙烯基醚薄膜，並且分析之。使用 Mocon Permatran-W 3/33 儀器(於 50°C/100%相對濕度(RH)下)測出平衡容積透水係數。

表 5. 含有乙烯基醚/環氧樹脂摻合物之阻礙密封劑

| 樹脂成分 | 配方 11 (重量份) | 配方 12 (重量份) | 配方 13 (重量份) | 配方 14 (重量份) |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 芳族環氧樹脂 | 56 | 56 | 56 | 56 |
| CAVE | 37 | | | |
| CHVE | | 37 | | |
| BDDVE | | | 37 | |
| DVE-3 | | | | 37 |
| 光起始劑 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 煙燻二氧化矽 | 5 | 5 | 5 | 5 |

表 6. 乙烯基醚成分對透水率

| 乙烯基醚成分 | CAVE | CHVE | BDDVE | DVE-3 |
|--|-------|------|-------|-------|
| 乙烯基醚當量重 | 124.2 | 98.1 | 71.1 | 101.1 |
| 配方# | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 透水係數(於 50°C /100%RH)[克·密耳 /100 平方英吋·日] | 5.7 | 8.4 | 71.1 | 111.7 |

由表 5 和 6 可發現，兩種含有環脂族乙烯基醚成分之

調配物(調配物 11 和 12, 分別為 CAVE 和 CHVE)展現最低的透水率。除了為疏水性固化材料外, 此等結果係因兩種調配物中之高交聯密度與環脂族主鏈堆積之獨特組合而產生。

應注意丁烷二醇二乙烯基醚(BDDVE)具有比二環戊二烯二羥甲基二乙烯基醚(CAVE)或環己烷二羥甲基二乙烯基醚(CHVE)更低的當量重。因此, 相對於衍生自 CAVE 和 CHVE 之調配物(分別為調配物 11 和 12), 含有芳族環氧樹脂之調配物(調配物 13)應展現較高的固化交聯密度。因其化學上類似的結構之結果, CAVE、CHVE 和 BDDVE 應具有類似的疏水性(其個別的固化調配物亦同)。雖然所有此三種調配物展現高交聯密度(低乙烯基醚當量重)與疏水性二者, 但 CAVE 和 CHVE 基底調配物(亦為環脂族的)展現較佳的阻水效能。因此, 當考慮到疏水性時, 高交聯密度與環脂族主鏈性質之獨特組合產生較佳的阻礙效能。

雖然經由使用 BDDVE 所得到的高交聯密度與疏水性之組合可製造具有阻水性質之產物, 存在於 CAVE 和 CHVE 中之額外的環脂族結構產生未預期到的阻礙效能改良。

含有二縮三乙二醇二乙烯基醚之第四調配物(DVE-3, 調配物 14)展現遠較高的透水率, 據推測係因其主鏈的親水性(及聚合物基質中之所生成的較高溶解度)以及其聚(醚)主鏈之撓性/遷移性(造成高滲透物擴散性)。

實施例 4. 環氧基/環脂族乙烯基醚基底之 UV 可固化的阻水密封劑組成物

於短波可見光過濾光下，使用如表 7 中所示之成分調配注射器可分配的 UV 可固化阻礙密封劑。

| 樹脂/填料 | 重量份 |
|---------------|-------|
| 液體芳族環氧樹脂 | 18.91 |
| 環脂族乙烯基醚(CAVE) | 12.61 |
| 矽烷黏著促進劑 | 0.17 |
| 光起始劑 | 1.17 |
| 異丙基硫雜蒽酮(ITX) | 0.15 |
| 二氧化矽 | 66.00 |
| 煙燻二氧化矽觸變劑 | 1.00 |

合併及混合樹脂成分，俾溶解 ITX 光敏劑。接著添加二氧化矽填料，並且手工地混合之，直到達到主體潤濕為止。接著於三滾筒研磨器中(使用每滾筒間具有小於 0.5 密耳之間隙設定值)研磨糊漿至少二次。當於 Hegeman 表計試驗中未觀察到顆粒大於 10 微米者，糊漿可視為係被適當地研磨。於檢查流變性質或測試材料性質之前，使此產物於黑暗中老化至少 24 小時。

可使用此黏著劑組成物密封許多種類之連接基板(例如玻璃、金屬或聚合物薄膜)的光電裝置。於本實施例中，將蘇打石灰玻璃模片連接於蘇打石灰玻璃基板，俾模擬周圍密封的”玻璃對玻璃”OLED 裝置。將黏著劑分配於塗 PTFE 之 Al 基板上，並且使用拉伸桿形成約 4 密耳薄膜。

將玻璃模片放在此濕薄膜上，移除，接著將其放在具有光壓之清潔過的玻璃基板上，俾模擬”取放(pick and place)”型機器人封裝程序。

接著將樣品翻轉，並且以 UV 光通過玻璃基板照射之，俾製得固化的玻璃對玻璃黏著。於 Dymax 靜止固化單元中進行 UV 固化作用。於使用 EIT 小型輻射計中測得之 UV 劑量為 3J UVA/平方公分(於強度為約 45 mW UVA/平方公分下)。(可組裝類似的樣品，以模擬針對封裝 OLED 和其他光電裝置而言亦是常見的玻璃對金屬黏著)。

未固化和固化的調配物的物理性質如下：

| 表 8. 環氧基/環脂族乙烯基醚阻礙密封劑的物理性質 | |
|---|---|
| 流變性質：於 Brookfield 錐和板黏度計中(於 25 °C，使用 CP-51 心軸)測得的黏度(η) | $\eta(10 \text{ rpm})=12,800 \text{ cP}$ $\eta(1 \text{ rpm})=38,000 \text{ cP}$ |
| 觸變指數： $\eta(1 \text{ rpm})/\eta(10 \text{ rpm})$ | 3.0 |
| 使用 Mocon Permatran-W 3/33 儀器於 50°C/100% 相對濕度下測得的水蒸氣滲透係數(P)(平衡容積透水係數) | P=3.0 克•密耳/100 平方英寸•日 |
| 使用 4 毫米×4 毫米 UV-臭氧清潔的蘇打石灰玻璃模片於 UV-臭氧清潔的蘇打石灰玻璃基板上，測得 25°C 下為模片剪切強度(DSS)之黏附力。 固化程序： UV 劑量為 3J UVA/平方公分(50 mW /平方公分 UVA)；無熱退火；固化與剪切測試之間之 1 日環境停留 | DSS=38.7 公斤力 (與平均值之平均誤差=6.7 公斤) |

| | |
|---|---|
| <p>於4密耳厚的薄膜樣品上測量固化的薄膜熱重分析(TGA)重量損失。</p> <p>固化程序： UV劑量為3J UVA/平方公分(50 mW /平方公分 UVA)；無熱凸塊</p> | <p>重量損失：</p> <p>於 40°C/1 小時=0.15%</p> <p>於 70°C/1 小時=0.21%</p> <p>於 100°C/1 小時=0.32%</p> |
| <p>經由動態機械分析測得為玻璃轉變溫度(T_g)和楊氏模量(E')之黏彈性分析；拉伸矩形幾何形狀、頻率為 10 Hz。</p> | <p>$T_g=110^\circ\text{C}$</p> <p>$E'(25^\circ\text{C})=5\times 10^9$ 巴(Pa)</p> <p>(大約)</p> |
| <p>於 85°C 及 85%RH 下，於薄膜樣品上測得的飽和水分攝取率。</p> | <p><0.6 重量%</p> |

此等性質反映 UV 可固化的阻礙密封劑配方之環脂族乙烯基醚(CAVE)成分的若干優勢。於未固化的產物中，CAVE 係適用作具有低揮發性和低氣味的低黏度多官能成分(低調配物黏度容許高的無機填料負載量)。於固化狀態時，CAVE 貢獻疏水性(由 85°C/85%RH 下之低飽和水分攝取率/重量增加證實)、因低當量重和多官能性所產生之良好的交聯密度(由 UV 固化調配物之相當高的 T_g 與調配物之極佳的剪切黏附強度證實)、極佳的 UV 反應性(由固化薄膜之低 TGA 重量損失證實)以及低於由本案發明人目前已知的市售周圍密封劑產物之容積透水係數。改良的阻水性質係由材料的高交聯密度和堅硬主鏈(低滲透物遷移率)合併複合物的總體疏水性(低滲透物溶解度)所引起。

實施例 5.環脂族丙烯酸系基底之 UV 可固化的阻水密封劑組成物

調配表 9 中所示之材料，俾製得基團固化的硫醇-丙烯酸酯基底阻水黏著劑：

| 表 9. 硫醇/丙烯酸酯阻礙組成物 | |
|-------------------|-----|
| 樹脂/填料 | 重量份 |
| DCPDDA | 47 |
| 硫醇，Q43 | 2 |
| 光起始劑 | 1 |
| 滑石填料 | 50 |

合併二丙烯酸酯 (DCPDDA)、硫醇 (Q-43) 及光起始劑 (Irgacure 651)，並且磁性攪拌之，以溶解光起始劑。將 50 重量份滑石添加於此系統中作為填料。手工混合樹脂/填料摻合物，接著於 Speedmixer 混合器中混合 DAC 150 FV2-K (FlackTek Inc.)，以每分鐘 2000 轉混合 1 分鐘及以每分鐘 300 轉混合 1 分鐘。

使用拉伸桿將糊漿塗覆於經釋放塗覆的 PET 薄膜上，並且於 UV 固化作用之前將所生成的濕薄膜放在氮氣清除室中達 5 分鐘。於 Dymax 靜止固化單元中使薄膜固化。於使用 EIT 小型輻射計中測得之 UV 劑量為 3J UVA/平方公分(於強度為約 45 mW UVA/平方公分下)。使用 Mocon Permatran-W 3/33 儀器(於 50°C/100%相對濕度(RH)下)測出平衡容積透水係數。於此等條件下之滲透係數經測

得為 4.1 克·密耳/100 平方英吋·日，此代表相對於典型的 UV 可固化丙烯酸酯材料之極佳的容積阻水效能。

可使用此黏著劑組成物密封許多種類之連接基板(例如玻璃、金屬或聚合物薄膜)的光電裝置。於本實施例中，將蘇打石灰玻璃模片連接於蘇打石灰玻璃基板，俾模擬周圍密封的”玻璃對玻璃”OLED 裝置。將黏著劑分配於塗 PTFE 之 Al 基板上，並且使用拉伸桿形成約 4 密耳薄膜。將玻璃模片放在此濕薄膜上，移除，接著將其放在具有光壓之清潔過的玻璃基板上，俾模擬”取放(pick and place)”型機器人封裝程序。

接著將樣品翻轉，並且通過玻璃基板照射之，俾製得固化的玻璃對玻璃黏著。於 Dymax 靜止固化單元中進行 UV 固化作用。於使用 EIT 小型輻射計中測得之 UV 劑量為 3J UVA/平方公分(於強度為約 45 mW UVA/平方公分下)。固化的組成物之玻璃對玻璃模片剪切強度為 21.6 公斤力(標準差=3.7 公斤)。可組裝類似的樣品，以模擬針對封裝 OLED 和其他光電裝置而言亦是常見的玻璃對金屬黏著。

實施例 6. UV 可固化的液體雙馬來醯亞胺之阻礙效能

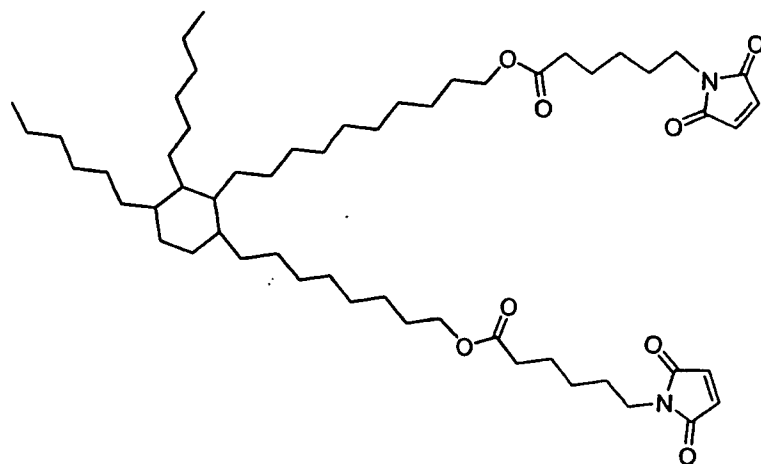
使用表 10 中所述的成分，製造二種基團可固化的液體雙馬來醯亞胺基底調配物。當使用分離的光起始劑時(配方 16 及 18)，其係伴隨著磁性攪拌而溶解於個別的雙馬來醯亞胺樹脂中。於釋放塗覆的 Mylar 基板上或於塗 PTFE 之

鋁板上，製得不同調配物之拉伸的薄膜。於 Dymax 靜止固化單元中使此等薄膜經 UV 固化作用。於使用 EIT 小型輻射計中測得之 UV 劑量為 3J UVA/平方公分(於強度為約 45 mW UVA/平方公分下)。接著自釋放 Mylar 或 PTFE 之基板移走固化過的薄膜。使用 Mocon Permatran-W 3/33 儀器(於 50°C/100%相對濕度(RH)下)測出平衡容積透水係數。

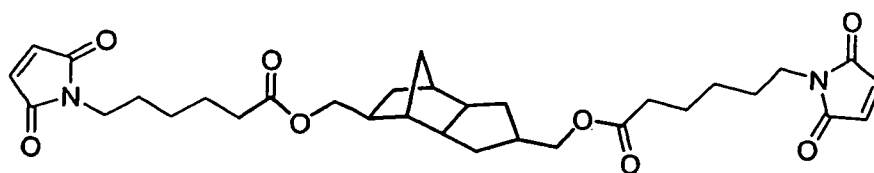
表 10. UV 可固化的液體雙馬來醯亞胺阻礙物

| 配方編號 | 液體雙馬來醯亞胺 | 馬來醯亞胺當量重(克/莫耳) | 光起始劑 | 透水係數(於 50°C/100%RH)[克·密耳/100 平方英吋·日] |
|------|-------------|----------------|------------------|--------------------------------------|
| 15 | 100 份 BMI-1 | | 無 | 47.9 |
| 16 | 98 份 BMI-1 | | 2 份 Ingacure 651 | 49.8 |
| 17 | 100 份 BMI-4 | | 無 | 18.7 |
| 18 | 98 份 BMI-4 | | 2 份 Ingacure 651 | 19.3 |

BMI-1 具有以下結構：



BMI-4 具有以下結構：



自此簡單的比較，明顯地發現相對於具有較低交聯密度之 BMI-1 調配物(調配物 16)，BMI-4 雙馬來醯亞胺之較低當量重及較高交聯密度(調配物 18)產生較高度較佳的阻礙效能。存在於 BMI-4 調配物中之環脂族主鏈亦可能促進改良的阻水效能，雖然交聯密度可能為此等實施例中之主要差異。為何不需光起始劑(調配物 15 和 17)固化之薄膜相對於合併基團起始劑之類似調配物(調配物 16 和 18)展現稍微較低的容積滲透率，則是未完全明白的。

本案發明人注意到，合併分離的光起始劑之調配物可能主要係透過標準基團鏈聚合反應機制聚合/交聯，而不含分離的光起始劑之調配物則預期係主要經由[2+2]環加成程序聚合/鏈延長。這些不同的聚合反應機制將產生不同的固化基質，因交聯密度及/或形態差異之故，預期此將展現不同的穿透速率。混合的聚合反應模式可能出現於兩種情況下，但這些細節未於本例中進一步被討論，並且對於基礎結論及上述有關透水率對當量重和主鏈結構之趨勢不是重要的。

實施例 7. 芳族環氧基/環脂族環氧樹脂基底之 UV 可固化的阻水密封劑組成物

於短波可見光過濾光下，使用如表 11 中所示之成分調配注射器可分配的 UV 可固化阻礙密封劑。

| 樹脂/填料 | 重量份 |
|--------------|-------|
| 液體芳族環氧樹脂 | 42.59 |
| 二氧化檸檬精油(LDO) | 8.00 |
| 矽烷黏著促進劑 | 0.13 |
| 光起始劑 | 1.00 |
| 異丙基硫雜蒽酮(ITX) | 0.02 |
| 環氧基矽氧烷 | 2.67 |
| 滑石 | 45.59 |

合併及混合樹脂成分，俾溶解 ITX 光敏劑。接著添加滑石填料，並且手工地混合之，直到達到主體潤濕為止。接著於三滾筒研磨器中(使用每滾筒間具有小於 0.5 密耳之間隙設定值)研磨糊漿至少二次。當於 Hegeman 表計試驗中未觀察到顆粒大於 20 微米者，糊漿可視為係被適當地研磨。於檢查流變性質或測試材料性質之前，使此產物於黑暗中老化至少 24 小時。

可使用此黏著劑組成物密封許多種類之連接基板(例如玻璃、金屬或聚合物薄膜)的光電裝置。於本實施例中，將蘇打石灰玻璃模片連接於蘇打石灰玻璃基板，俾模擬周圍密封的”玻璃對玻璃”OLED 裝置。將黏著劑分配於塗 PTFE 之 Al 基板上，並且使用拉伸桿形成約 4 密耳薄膜。將玻璃模片放在此濕薄膜上，移除，接著將其放在具有光

壓之清潔過的玻璃基板上，俾模擬”取放(pick and place)”型機器人封裝程序。

接著將樣品翻轉，並且以 UV 光通過玻璃基板照射之，俾製得固化的玻璃對玻璃黏著。於 Dymax 靜止固化單元中進行 UV 固化作用。於使用 EIT 小型輻射計中測得之 UV 劑量為 3J UVA/平方公分(於強度為約 45 mW UVA/平方公分下)。(可組裝類似的樣品，以模擬針對封裝 OLED 和其他光電裝置而言亦是常見的玻璃對金屬黏著)。

所得到之未固化和固化的組成物的物理性質係顯示於表 12 中。

| 表 12. 芳族環氧基/環脂族環氧樹脂阻礙密封劑的物理性質 | |
|---|---|
| 流變性質：於 Brookfield 錐和板黏度計中(於 25 °C，使用 CP-51 心軸)測得的黏度(η) | $\eta(10 \text{ rpm})=12,730 \text{ cP}$ $\eta(1 \text{ rpm})=24,680 \text{ cP}$ |
| 觸變指數： $\eta(1 \text{ rpm})/\eta(10 \text{ rpm})$ | 1.9 |
| 使用 Mocon Permatran-W 3/33 儀器於 50°C/100% 相對濕度下測得的水蒸氣滲透係數(P)(平衡容積透水係數) | P=6.5 克·密耳/100 平方英吋·日 |
| 使用 4 毫米×4 毫米 UV-臭氧清潔的蘇打石灰玻璃模片於 UV-臭氧清潔的蘇打石灰玻璃基板上，測得 25°C 下為模片剪切強度(DSS)之黏附力。 固化程序： UV 劑量為 3J UVA/平方公分(50 mW /平方公分 UVA)；無熱退火；固化與剪切測試之間之 1 日環境停留 | DSS=15.3 公斤力 (與平均值之平均誤差 =2.9 公斤) |

| | |
|---|---|
| <p>於4密耳厚的薄膜樣品上測量固化的薄膜熱重分析(TGA)重量損失。</p> <p>固化程序： UV劑量為3J UVA/平方公分(50 mW /平方公分 UVA)；無熱凸塊</p> | <p>重量損失：</p> <p>於 40°C/1 小時=0.5%</p> <p>於 70°C/1 小時=0.5%</p> <p>於 100°C/1 小時=0.5%</p> |
| <p>經由動態機械分析測得為玻璃轉變溫度(T_g)和楊氏模量(E')之黏彈性分析；拉伸矩形幾何形狀、頻率為 10 Hz。</p> | <p>$T_g=120^\circ\text{C}$</p> <p>$E'(25^\circ\text{C})=1.5\times 10^9$ 巴(Pa)</p> <p>(大約)</p> |
| <p>於 85°C 及 85%RH 下，於薄膜樣品上測得的飽和水分攝取率。</p> | <p>1.0 重量%</p> |

【圖式簡單說明】

圖 1 為周圍密封的光電裝置之示意圖。

圖 2 為環脂族乙烯基醚合成之示意圖。

圖 3 為基礎 Q43/TAIC 硫醇-烯系統(調配物 7)之光 DSC 分析。

圖 4 為基礎 Q43/TAIC 硫醇-烯系統(調配物 7)之即時 UV-FT-IR 分析。

【主要元件符號說明】

- 1 周圍密封劑
- 2 金屬或玻璃蓋
- 4 玻璃基板
- 3 有機發光體

5 陽極

6 陰極

7 至外部電子元件

十、申請專利範圍：

1. 一種可固化的阻礙密封劑，其包含：

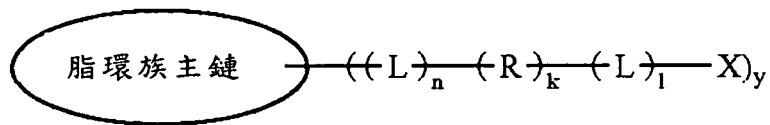
(a) 可固化樹脂，其特徵在於

(i) 具有環脂族主鏈，

(ii) 具有至少一反應性官能基團，其係以每莫耳反應性官能基團可提供當量重小於 400 克之含量存在，以及

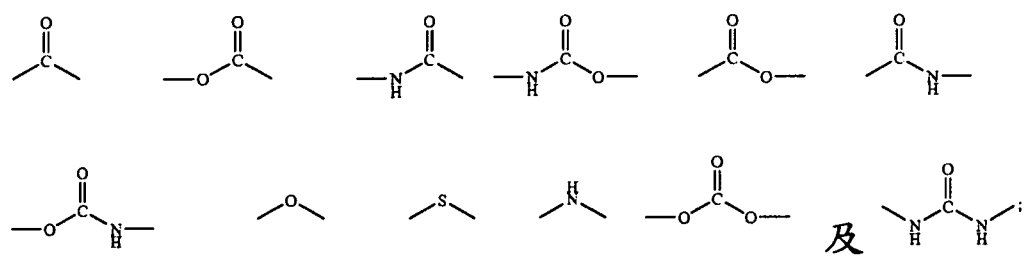
(b) 起始劑；

其中該可固化樹脂具有以下通稱結構：



其中

每一 L 係為彼此獨立地選自由



所組成之群之鏈節基團；

每一 R 係彼此獨立地選自由線型或分支鏈烷基、環烷基、芳基、雜芳基、矽烷及矽氧烷之基團所組成之群；

每一 X 係彼此獨立地選自由縮水甘油基環氧基、脂族環氧基及環脂族環氧基；丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；衣康酸酯；馬來醯亞胺；乙烯基、丙烯基、巴豆基、烯丙基及此等基團的炔丙基醚和硫醚；馬來酸酯、反丁烯二酸酯及肉桂酸酯；苯乙烯系；丙烯醯胺及

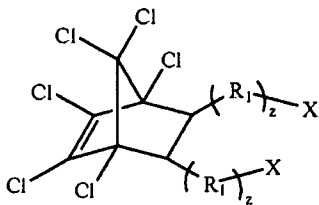
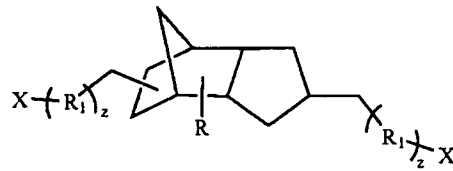
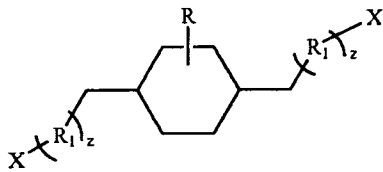
甲基丙烯醯胺；查酮(chalcone)；硫醇；烯丙基、烯基及環烯基所組成之群；

n 、 k 及 l 等於 0 或 1；以及

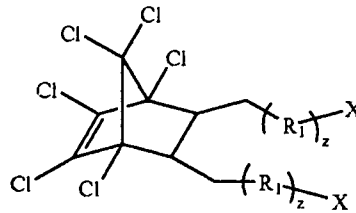
y 等於 1 至 10；並且

於可固化樹脂上之反應性基團 X 係為乙烯基醚或丙烯酸酯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化樹脂係選自由



及



所組成之群，

其中

X 係為選自由縮水甘油基環氧基、脂族環氧基及環脂族環氧基；丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；衣康酸酯；馬來醯亞胺；乙烯基、丙烯基、巴豆基、烯丙基及此等基團的炔丙基醚和硫醚；馬來酸酯、反丁烯二酸酯及肉桂酸酯；苯乙烯系；丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺；查酮(chalcone)；硫醇；烯丙基、烯基及環烯基

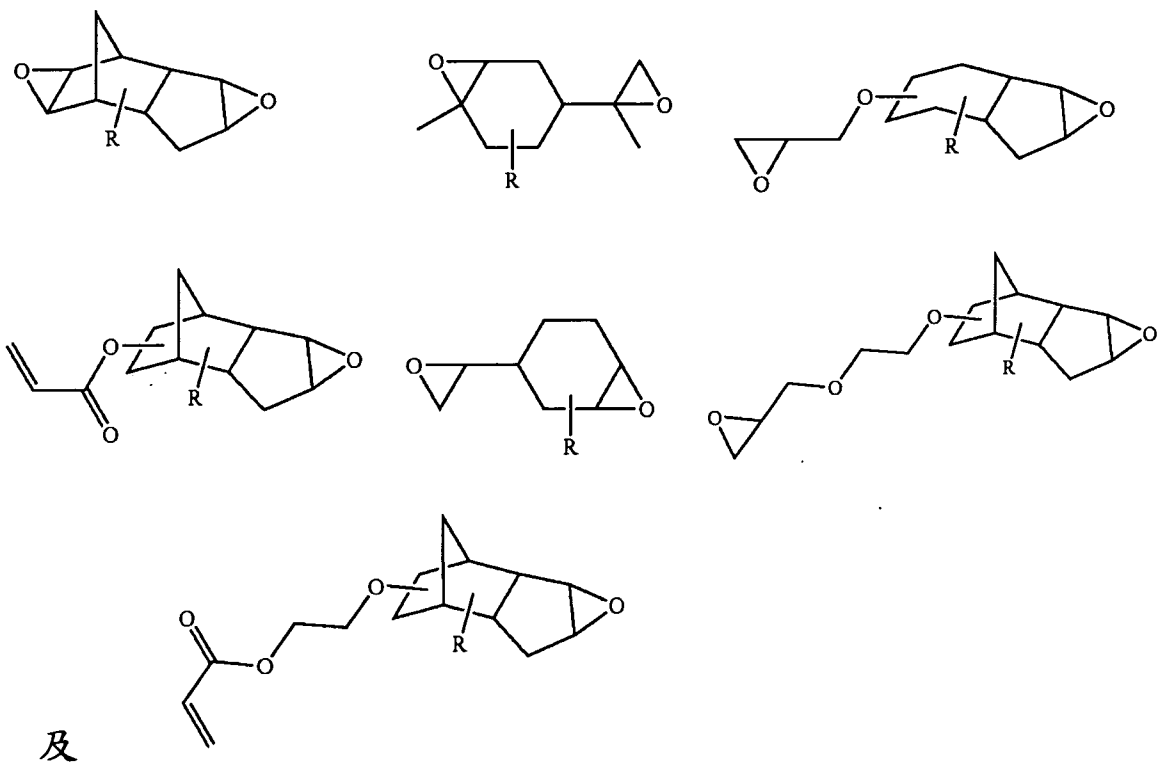
所組成之群之反應性基團；

R 為氫、烷基或鹵素；

R₁ 為線型烷基、分支鏈烷基或環烷基，並且可含有雜原子；以及

z 為 0 或 1。

3. 如申請專利範圍第 2 項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化樹脂係選自由

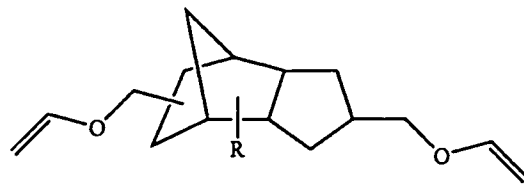


所組成之群，

其中

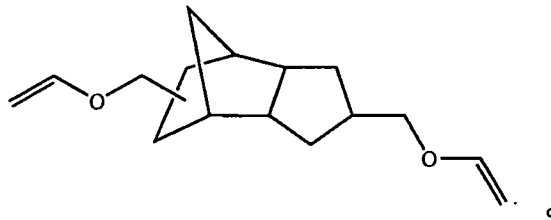
R 為氫、烷基或鹵素。

4. 如申請專利範圍第 1 項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化樹脂係為

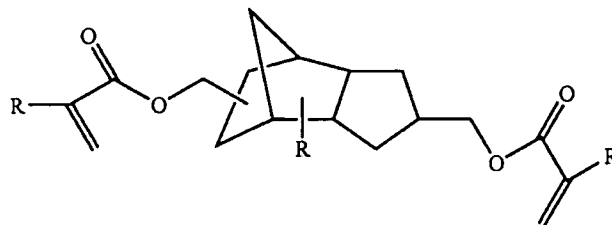


其中 R 為氫、烷基或鹵素。

- 5.如申請專利範圍第 4 項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化樹脂係為

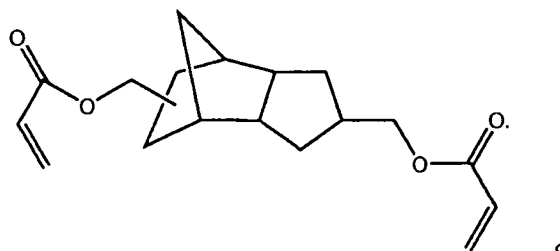


- 6.如申請專利範圍第 1 項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化樹脂係為

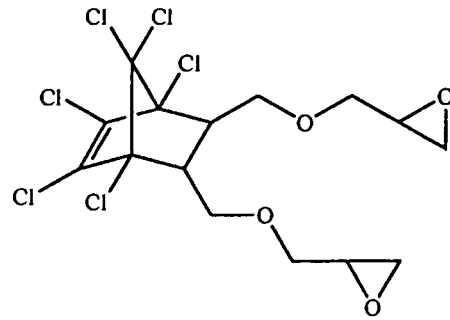
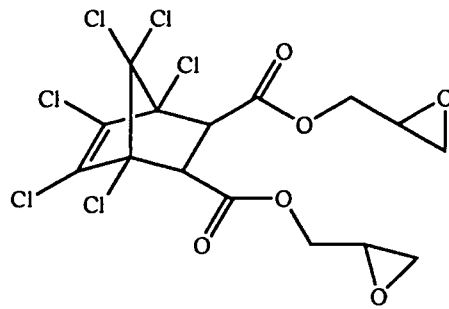


其中 R 為氫、烷基或鹵素。

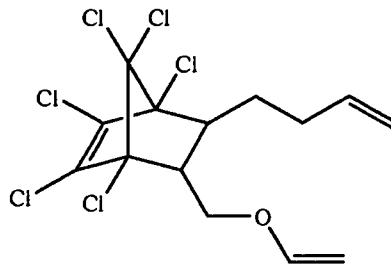
- 7.如申請專利範圍第 6 項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化樹脂係為



- 8.如申請專利範圍第 3 項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化樹脂係選自由

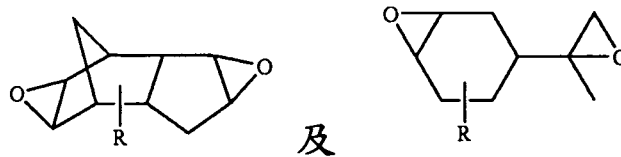


及



所組成之群。

- 9.如申請專利範圍第 3 項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化樹脂係選自由



所組成之群，

其中 R 為氫、烷基基團、雜烷基基團或鹵素。

- 10.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑，進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂。

- 11.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑，進一步包含(d)填料。
- 12.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑，進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂及(d)填料。
- 13.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。
- 14.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑，進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。
- 15.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑，進一步包含(d)填料，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。
- 16.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑，進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂及(d)填料，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。
- 17.一種電子或光電裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之。
- 18.一種電子或光電裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。
- 19.一種電子或光電裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂。
- 20.一種電子或光電裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包

含(d)填料。

21. 一種電子或光電裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂及(d)填料。
22. 一種電子或光電裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。
- 23. 一種電子或光電裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)填料，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。
24. 一種電子或光電裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂及(d)填料，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。
- 25. 一種 OLED，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之。
26. 一種 OLED，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂。
27. 一種 OLED，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(d)填料。
28. 一種 OLED，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一

項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂及(d)填料。

29.一種 OLED，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。

30.一種 OLED，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)填料，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。

31.一種 OLED，其係以如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之可固化的阻礙密封劑密封之，其進一步包含(c)不含環脂族主鏈之樹脂及(d)填料，其中該可固化的阻礙密封劑是輻射可固化的。

十一、圖式：

圖 1

周圍密封的光電裝置

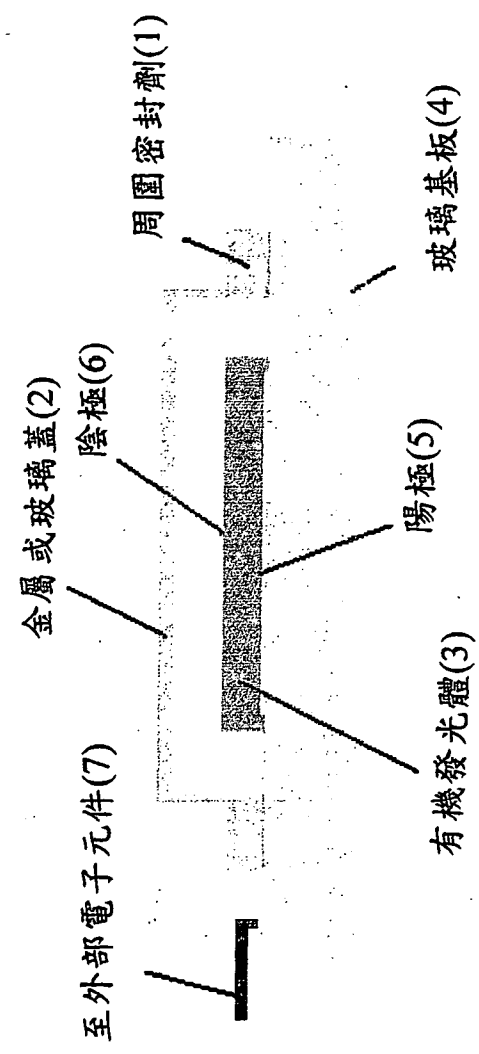


圖 2

環脂族乙烯基醚合成作用

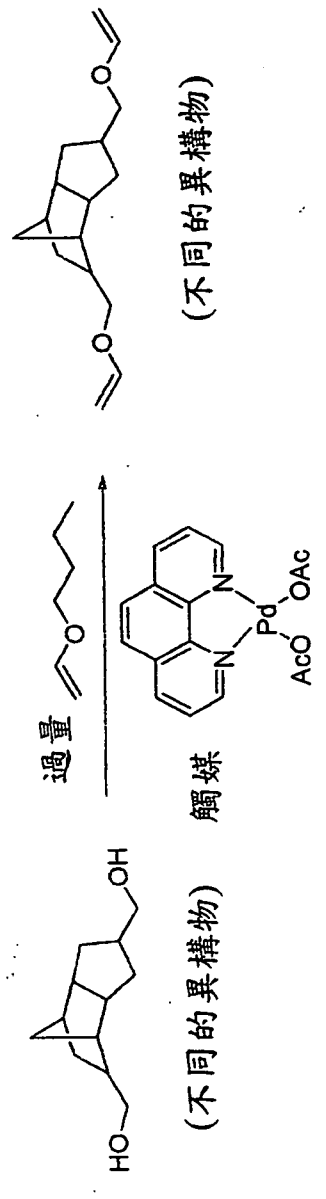


圖 3

基礎 Q43/TAIC 硫醇-烯系統之光 DSC 分析
(調配物 7)

於光 DSC 固化條件下使用一般硫醇-烯反應之近似理論焓-75 千焦耳/
莫耳 SH/烯，Q43/TAIC 系統經由光 DSC 之轉化率為約 84%

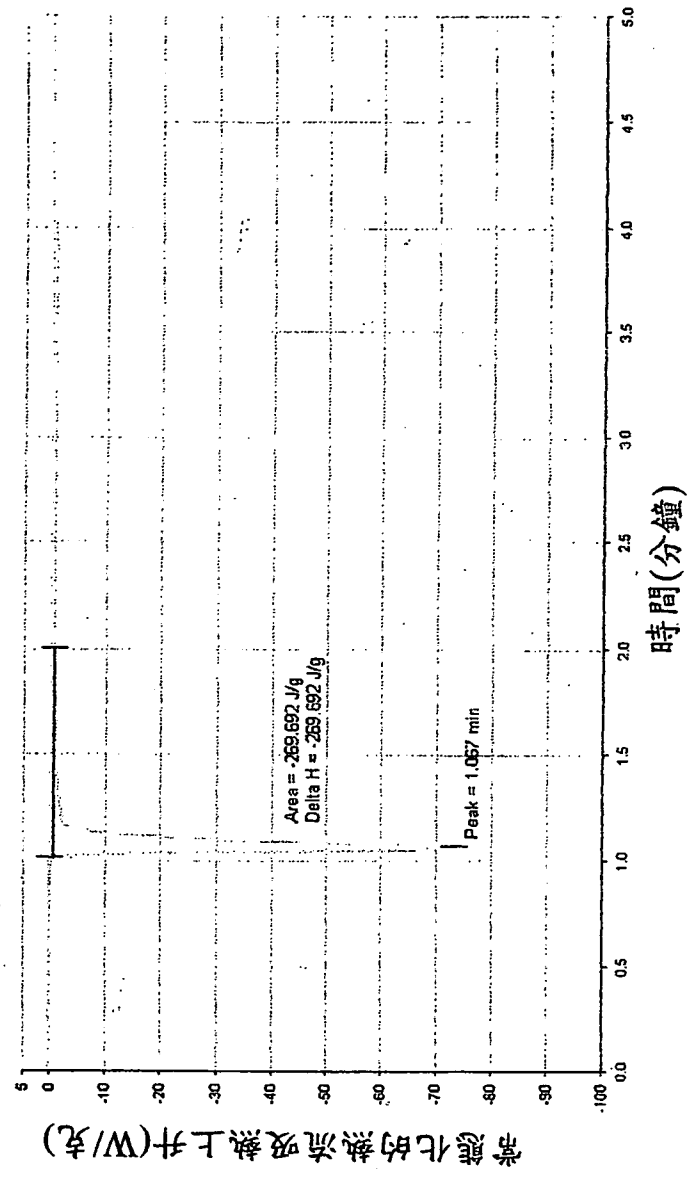


圖 4

基礎 Q43/TAIC 硫醇-烯系統之即時 UV-FT-IR 分析
(調配物 7)

於 RT-IR 試驗條件下，硫醇和烯官能二者之轉化率為約 80%

