



(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 201218329 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100123372

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 01 日

(51)Int. Cl. : H01L23/29 (2006.01)

H01L31/042 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/02 美國

61/361,133

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

(72)發明人：威葛爾 馬克 大衛 WEIGEL, MARK DAVID (US)；那祺提蓋爾 艾倫 肯尼
斯 NACHTIGAL, ALAN KENNETH (US)；羅瑞吉 馬克 奧格斯特 ROEHRIG,
MARK AUGUST (US)；祺戴恩 山謬爾 KIDANE, SAMUEL (ET)；漢德森 安
卓 喬瑟夫 HENDERSON, ANDREW JOSEPH (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：4 共 91 頁

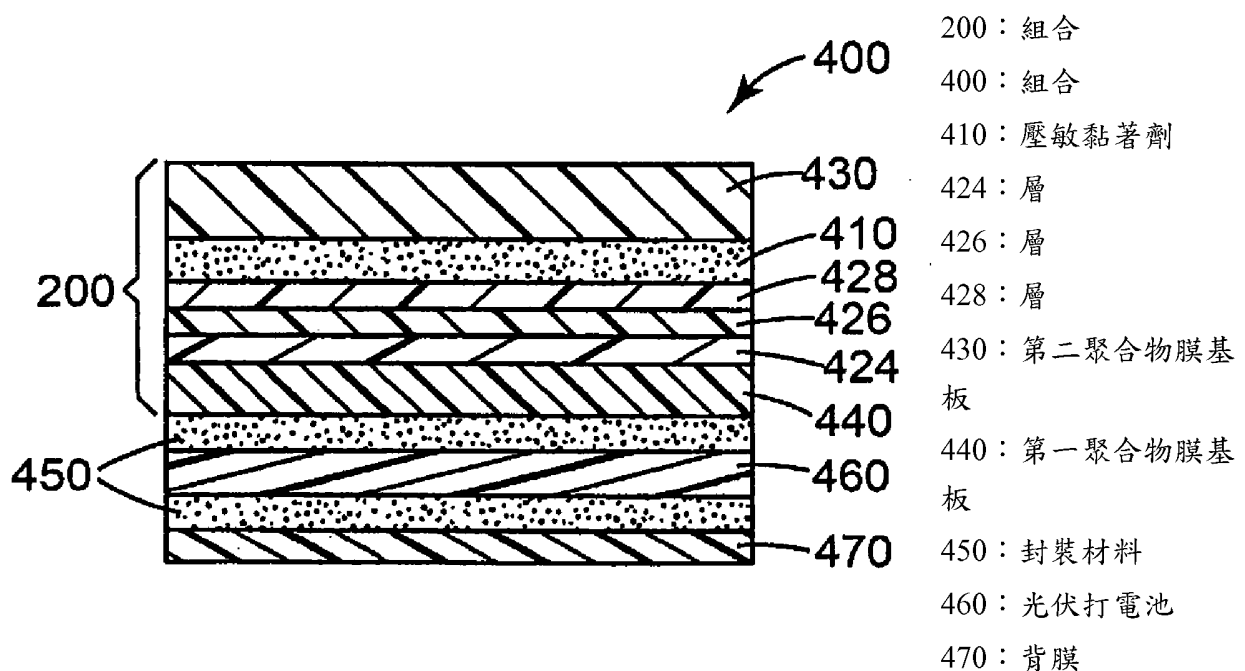
(54)名稱

具封裝材料與光伏打電池之阻隔組合

BARRIER ASSEMBLY WITH ENCAPSULANT AND PHOTOVOLTAIC CELL

(57)摘要

本發明提供一種組合，其包括封裝材料、安置於該封裝材料上之第一聚合物膜基板、安置於該第一聚合物膜基板上之阻隔膜、安置於該阻隔膜上之壓敏黏著劑層及安置於該壓敏黏著劑上之第二聚合物膜基板。該第一聚合物膜基板具有第一熱膨脹係數。該第二聚合物膜基板具有比該第一熱膨脹係數高之第二熱膨脹係數。該第二聚合物膜基板通常抗紫外光降解。該組合可透射可見光及紅外光。在一些實施例中，該封裝材料層係位於光伏打電池上。





(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 201218329 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100123372

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 01 日

(51)Int. Cl. : H01L23/29 (2006.01)

H01L31/042 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/02 美國

61/361,133

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

(72)發明人：威葛爾 馬克 大衛 WEIGEL, MARK DAVID (US)；那祺提蓋爾 艾倫 肯尼
斯 NACHTIGAL, ALAN KENNETH (US)；羅瑞吉 馬克 奧格斯特 ROEHRIG,
MARK AUGUST (US)；祺戴恩 山謬爾 KIDANE, SAMUEL (ET)；漢德森 安
卓 喬瑟夫 HENDERSON, ANDREW JOSEPH (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：4 共 91 頁

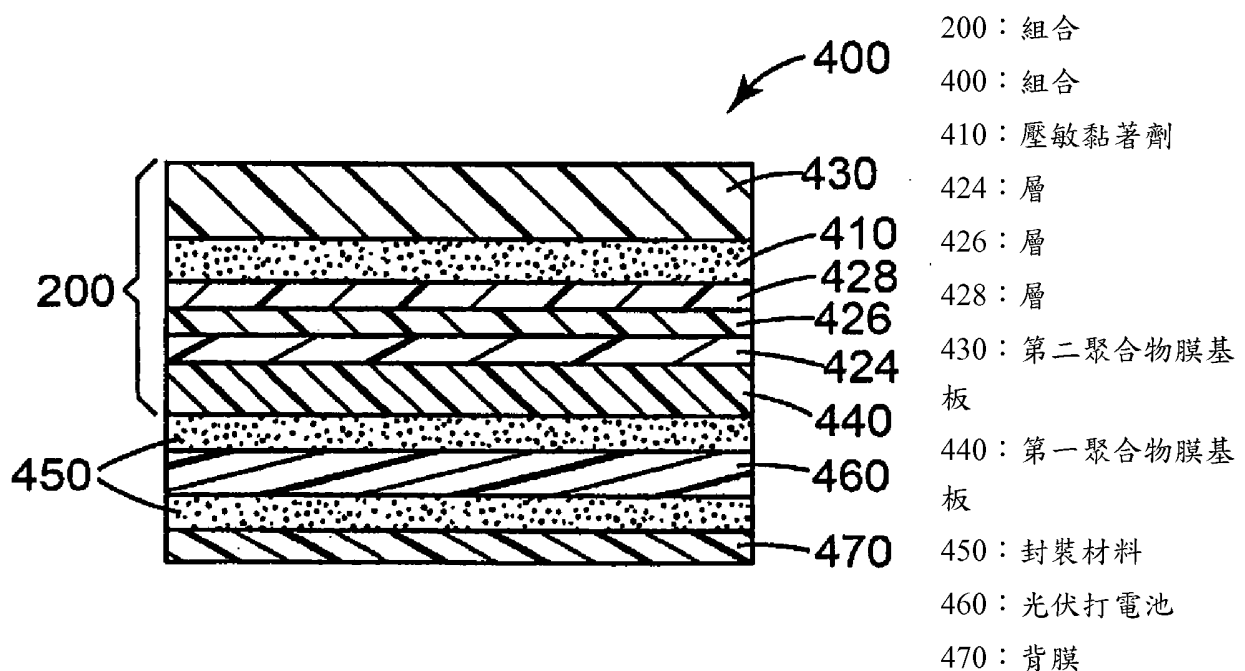
(54)名稱

具封裝材料與光伏打電池之阻隔組合

BARRIER ASSEMBLY WITH ENCAPSULANT AND PHOTOVOLTAIC CELL

(57)摘要

本發明提供一種組合，其包括封裝材料、安置於該封裝材料上之第一聚合物膜基板、安置於該第一聚合物膜基板上之阻隔膜、安置於該阻隔膜上之壓敏黏著劑層及安置於該壓敏黏著劑上之第二聚合物膜基板。該第一聚合物膜基板具有第一熱膨脹係數。該第二聚合物膜基板具有比該第一熱膨脹係數高之第二熱膨脹係數。該第二聚合物膜基板通常抗紫外光降解。該組合可透射可見光及紅外光。在一些實施例中，該封裝材料層係位於光伏打電池上。



六、發明說明：

【先前技術】

新興太陽能技術，諸如有機光伏打裝置 (organic photovoltaic device; OPV) 及薄膜太陽能電池 (如二硒化銅錫鎳 (indium gallium di-selenide; CIGS))，需要防止水蒸氣影響且在戶外環境下需耐久 (例如對紫外 (UV) 光)。通常，已使用玻璃作為所述太陽能裝置之封裝材料，因為玻璃極好地阻隔水蒸氣，光學透明且對 UV 光穩定。然而，玻璃較重，易碎，難以撓曲並難以處理。感興趣的是開發透明可撓性封裝材料來替代玻璃，其將不會具有玻璃之缺點，而卻具有類似於玻璃之阻隔性質及 UV 穩定性，且已開發達成玻璃之阻隔性質的多種可撓性阻隔膜。

【發明內容】

儘管封裝材料技術有所進展，但太陽能應用之阻隔及耐久性要求仍舊為一項挑戰，且需要進一步研究來給太陽能市場帶來有效、可撓性封裝解決方案。本發明提供例如適用於封裝太陽能裝置之組合。本文所揭示之該等組合一般具有可撓性，可透射可見光及紅外光，且具有極佳阻隔性質。

雖然據稱氟聚合物及其他耐候性膜為用於可撓性光伏打電池之封裝系統的適用組件 (例如美國專利申請公開案第 2003/0029493 號中)，但氟聚合物膜之熱膨脹係數可能超過 100 ppm/K，而適用於光伏打電池之可撓性載體 (例如聚醯亞胺膜或金屬箔) 之熱膨脹係數可能小於 30 ppm/K。氟聚

合物膜與可撓性載體之間的該熱膨脹係數失配可在封裝可撓性光伏打電池中產生熱應力。現已發現在特定熱層合條件(例如 150°C)下，在以熱固化封裝材料(例如 乙烯-乙酸乙酯)層合於低CTE可撓性基板上之氟聚合物上包括多層阻隔膜之封裝系統產生可引起分層之熱應力。

可撓性光伏打電池(例如 CIGS)具有相對高的構形(例如高於例如有機電致發光裝置之構形)。薄膜 CIGS 電池通常具有匯流帶(bussing ribbon)及互聯條(tabbing ribbon)，其可例如位於電池表面上超過 0.15 mm 處。此等高構形組件可充當應力集中器，從而可能會加重由 CTE 失配引起之問題。

本發明之阻隔組合適用於例如使耐候性上層與可撓性光伏打模組之間因高溫層合後而可能引起之 CTE 失配的影響最小化。

在一態樣中，本發明提供一種組合，其包括：封裝材料層；第一聚合物膜基板，其具有第一表面、與該第一表面對置之第二表面及第一熱膨脹係數，其中該第一聚合物膜基板之第二表面安置於該封裝材料層上；阻隔膜，其安置於第一聚合物膜之第一表面上；壓敏黏著劑層，其具有第一表面及與該第一表面對置之第二表面，其中該壓敏黏著劑之第一表面與第一聚合物膜基板對置地安置於阻隔膜上；及第二聚合物膜基板，其安置於壓敏黏著劑層之第二表面上，其中該第二聚合物膜基板具有第二熱膨脹係數，且其中該第二熱膨脹係數高於該第一熱膨脹係數。該組合

可透射可見光及紅外光。在一些實施例中，該封裝材料層位於光伏打電池上。

在本申請案中，諸如「一」及「該」之術語不僅指單數個實體，而且包括其中特定實例可用於說明的一般類別。術語「一」及「該」與術語「至少一」可互換使用。清單前之片語「...中之至少一者」及「包含...中之至少一者」係指該清單中之任一項及該清單中兩項或兩項以上之任何組合。除非另外規定，否則所有數值範圍均包括其端點及該等端點之間的非整數值。

【實施方式】

結合附圖考慮本發明之以下實施方式可更全面地理解本發明。

本發明之阻隔組合可透射可見光及紅外光。如本文中所使用，術語「可透射可見光及紅外光」可意謂沿法線軸量測之對光譜之可見光及紅外光部分的平均透射率為至少約75%(在一些實施例中至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)。在一些實施例中，可見光及紅外光透射組合在400 nm至1400 nm之範圍內具有至少約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。可見光及紅外光透射組合為不干擾例如光伏打電池吸收可見光及紅外光之組合。在一些實施例中，可見光及紅外光透射組合在適用於光伏打電池之光的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。第一

及第二聚合物膜基板、壓敏黏著劑層及阻隔膜可基於折射率及厚度來選擇以增強可見光及紅外光之透射率。

本發明之阻隔組合通常具有可撓性。如本文中所使用，術語「可撓性」係指能夠形成輓。在一些實施例中，術語「可撓性」係指能夠圍繞輓芯彎曲，曲率半徑為至多7.6公分(cm)(3吋)，在一些實施例中至多6.4 cm(2.5吋)、5 cm(2吋)、3.8 cm(1.5吋)或2.5 cm(1吋)。在一些實施例中，可撓性組合可圍繞至少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。

本發明之阻隔組合一般不展現可能由多層結構中之熱應力或收縮引起之分層或捲曲。本文中，使用2006年AWEB會議論文集(Association of Industrial Metallizers, Coaters and Laminators, Applied Web Handling Conference Proceedings, 2006)中提供之Ronald P. Swanson的「Measurement of Web Curl」中所述之捲曲度測量儀量測捲曲度。根據此方法，可以 0.25 m^{-1} 曲率之解析度量測捲曲度。在一些實施例中，本發明之阻隔組合展現捲曲度為至多7、6、5、4或 3 m^{-1} 。根據固體力學，已知橫桿之曲率與施加於其之彎曲力矩成正比。而又已知彎曲應力之量值與彎曲力矩成正比。根據此等關係，可使用樣品之捲曲度相對地比較殘餘應力。阻隔組合通常亦對在基板上固化之EVA及用於光伏打裝置之其他普通封裝材料展現高剝離黏著力。本文所揭示之阻隔組合的性質通常甚至在高溫及高濕度老化後仍得以維持。

本發明之組合的實施例在圖1至4中說明。圖1說明本發明之一些實施例的組合。組合100包括阻隔膜120，其可描述為具有兩個主要表面。在所說明之實施例中的下主要表面上，阻隔膜120與第一聚合物膜基板140接觸。在所說明之實施例中的上主要表面上，阻隔膜120與壓敏黏著劑層110接觸，其使阻隔膜120黏著於第二聚合物膜基板130之主要表面。

圖2說明本發明之一些實施例的另一組合200，其中阻隔膜具有層228、226及224。在所說明之實施例中，第一聚合物層224及第二聚合物層228由可見光透射無機阻隔層226分隔，其與第一聚合物層224及第二聚合物層228緊密接觸。在所說明之實施例中，第一聚合物層224與第一聚合物膜基板240接觸，且第二聚合物層228與壓敏黏著劑層210接觸，其使第二聚合物層228黏著於第二聚合物膜基板230之主要表面。第二聚合物層228及無機阻隔層226可稱為二合物。儘管圖2(及圖4)中僅展示一個二合物，但組合200可在壓敏黏著劑層210與第一聚合物層224之間包括其他二合物(例如1、2、3、5、10個或10個以上其他二合物)。此外，在一些實施例中，另一無機阻隔層(未圖示)或一半二合物可位於第二聚合物層228與壓敏黏著劑層210之間。

在圖3中，組合300類似於圖1中所說明之組合100且包括以壓敏黏著劑層310黏著於阻隔膜320之上表面的第二聚合物膜基板330及與阻隔膜320之下主要表面接觸的第一聚合

物膜基板340。在圖4中，組合400中之阻隔膜具有層428、426及424且類似於圖2中所說明之組合200。在圖3及4中所說明之實施例中，組合300及400包括光伏打電池360及460(例如CIGS電池)。光伏打電池360及460之上表面分別與使光伏打電池360及460連接於阻隔組合100及200之封裝材料350及450接觸。光伏打電池360及460之下表面分別與使光伏打電池360及460連接於背膜370及470之封裝材料350及450接觸。

下文更詳細地描述適用於實施本發明之第一聚合物膜基板140、240、340及440；第二聚合物膜基板130、230、330及430；阻隔膜120及320；及壓敏黏著劑110、210、310及410。在本文所揭示之組合的一些實施例中，本文所揭示之壓敏黏著劑安置於阻隔組合上。在此等實施例中，阻隔組合為組合之一部分且包含下文所述之聚合物膜基板及阻隔膜。因此，以下描述係指可位於本發明之組合、適用於實施本發明之阻隔組合或兩者中的聚合物膜基板及阻隔膜。

第一聚合物膜基板

本發明之組合包含第一聚合物膜基板140、240、340、440。在聚合物膜(例如第一及第二聚合物膜基板)之情形下，術語「聚合物」應理解為包括有機均聚物及共聚物，以及可例如藉由共擠壓或藉由反應(包括酯基轉移)由可混溶摻合物形成之聚合物或共聚物。術語「聚合物」及「共聚物」包括無規共聚物與嵌段共聚物。

可選擇例如CTE與待封裝裝置(例如可撓性光伏打裝置)之CTE大約相同(例如在約10 ppm/K內)或低於該裝置之CTE的第一聚合物膜基板。換言之，可選擇使第一聚合物基板與待封裝裝置之間的CTE失配最小的第一聚合物基板。在一些實施例中，第一聚合物膜基板之CTE在待封裝裝置之20、15、10或5 ppm/K內。在一些實施例中，可能需要選擇具有低CTE之第一聚合物膜基板。舉例而言，在一些實施例中，第一聚合物膜基板之CTE為至多50(在一些實施例中，至多45、40、35或30) ppm/K。在一些實施例中，第一聚合物膜基板之CTE在0.1至50 ppm/K、0.1至45 ppm/K、0.1至40 ppm/K、0.1至35 ppm/K或0.1至30 ppm/K之範圍內。當選擇第一聚合物膜基板時，在一些實施例中，第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板(下文所述)之間的CTE差可為至少40、50、60、70、80、90、100或110 ppm/K。在一些實施例中，第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板之間的CTE差可為至多150、140或130 ppm/K。舉例而言，第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板之間的CTE失配範圍可為例如40至150 ppm/K、50至140 ppm/K或80至130 ppm/K。基板之CTE可藉由熱機械分析來測定。且許多基板之CTE可見於產品資料表或手冊中。

在一些實施例中，第一聚合物膜基板之模數(拉伸模數)為至多 5×10^9 Pa。拉伸模數可例如藉由拉伸測試儀器來量測，諸如以商標「INSTRON 5900」購自Instron(Norwood, MA)之測試系統。在一些實施例中，第一聚合物膜基板之

拉伸模數為至多 4.5×10^9 Pa、 4×10^9 Pa、 3.5×10^9 Pa 或 3×10^9 Pa。可選擇例如使得第一聚合物膜基板之拉伸模數高於第二聚合物膜基板之拉伸模數的第一及第二聚合物膜基板。此選擇可使尺寸穩定性最大，例如當第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板之間存在至少 40 ppm/K 之 CTE 失配時。在一些實施例中，第一聚合物膜基板之拉伸模數與第二聚合物膜基板之拉伸模數的比率為至少 2:1 (在一些實施例中，至少 3:1 或 4:1)。通常，PET 之拉伸模數為約 4×10^9 Pa，且 ETFE 之拉伸模數為約 1×10^9 Pa。

第一聚合物膜基板通常為上面可沈積阻隔膜(例如使用下文所述之方法)之載體。在一些實施例中，第一聚合物膜基板經熱穩定化(例如使用熱固化、張力下退火或其他技術)以當載體不受限制時使在高達至少熱穩定溫度下的收縮率最小。適合於第一聚合物膜基板之例示性材料包括聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚醚醚酮(PEEK)、聚芳醚酮(PAEEK)、聚芳酯(PAR)、聚醚醯亞胺(PEI)、聚芳砜(PAS)、聚醚砜(PES)、聚醯胺醯亞胺(PAI)及聚醯亞胺，其任一者可視情況經熱穩定化。據報導此等材料之CTE在<1至約42 ppm/K之範圍內。適合之第一聚合物膜基板購自各種來源。聚醯亞胺例如以商標「KAPTON」(例如「KAPTON E」或「KAPTON H」購自 E.I. Dupont de Nemours & Co. (Wilmington, DE)；以商標「APICAL AV」購自 Kanegafugi Chemical Industry Company；以商標「UPILEX」購自 UBE Industries, Ltd.。

聚醚砜例如購自 Sumitomo。聚醚醯亞胺例如以商標「ULTEM」購自 General Electric Company。諸如 PET 之聚酯例如購自 DuPont Teijin Films (Hopewell, VA)。

對於上述第一聚合物膜基板之任一實施例，第一聚合物膜基板之上表面沈積或以其他方式連接本文所揭示之阻隔膜的主要表面可經處理以改良對阻隔膜之黏著力。適用表面處理包括在適合之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、介電阻隔放電或大氣壓放電)；化學預處理；或火焰預處理。各別促黏層亦可在第一聚合物膜基板之主要表面與阻隔膜之間形成。促黏層可為例如各別聚合物層或含金屬層，諸如金屬、金屬氧化物、金屬氮化物或金屬氮氧化物之層。促黏層之厚度可為數奈米(nm)(例如 1 或 2 nm)至約 50 nm 或 50 nm 以上。在一些實施例中，第一聚合物膜基板之一面(亦即一主要表面)可經處理以增強對阻隔膜之黏著力，且另一面(亦即主要表面)可經處理以增強對待覆蓋裝置或覆蓋該裝置之封裝材料(例如 EVA)的黏著力。表面經處理(例如用溶劑或其他預處理)之一些適用的第一聚合物膜基板例如購自 Du Pont Teijin Films。此等膜中之一些膜的兩側表面均經處理(例如經相同或不同預處理)，且其他膜僅一側表面經處理。

在一些實施例中，第一聚合物膜基板之厚度為約 0.05 mm 至約 1 mm，在一些實施例中為約 0.1 mm 至約 0.5 mm 或 0.1 mm 至 0.25 mm。此等範圍外之厚度亦可為適用的，此視應用而定。在一些實施例中，第一聚合物膜基板之厚度

為至少 0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.11、0.12 或 0.13 mm。在第二聚合物膜基板之 CTE 比第一聚合物膜基板之 CTE 高超過 40 ppm/K 的實施例中，第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板之厚度比可經調整以使 CTE 失配之影響最小。舉例而言，第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板之厚度比可在 5:2 至 10:2 之範圍內(在一些實施例中，在 5:2 至 8:2 或 5:2 至 7:2 之範圍內)。在一些實施例中，第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板之厚度比為至少 5:2、6:2、7:2 或 8:2。如以下實例中所示，相對於第一聚合物膜基板降低與第一聚合物膜基板相比具有較高 CTE 及較低硬度之第二聚合物膜基板(例如實例中之 ETFE 層)的厚度可減小組合之彎曲力矩。類似地，降低第一聚合物膜層(例如實例中之 PET 層)之厚度可增加組合之應力。

第二聚合物膜基板

本發明之組合包含第二聚合物膜基板 130、230、330、430。第二聚合物膜基板一般具有可撓性且可透射可見光及紅外光並包含有機膜形成聚合物。可形成第二聚合物膜基板之適用材料包括聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚醯亞胺、聚烯烴、氟聚合物及其組合。

在本發明之組合用於例如封裝太陽能裝置的實施例中，通常需要第二聚合物膜基板抗紫外(UV)光降解且具有耐候性。由 UV 光(例如在 280 至 400 nm 之範圍內)引起之光氧化降解可導致聚合物膜變色及光學及機械性質退化。本文所述之第二聚合物膜基板可提供例如用於光伏打裝置之耐

久、耐候性外塗層。基板一般耐磨及抗衝擊且當光伏打裝置曝露於戶外因素時可防止例如光伏打裝置降解。

各種穩定劑可添加至聚合物膜基板中以改良其UV光抗性。該等穩定劑之實例包括紫外線吸收劑(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。下文更詳細地描述此等添加劑。在一些實施例中，片語「抗紫外光降解」意謂第二聚合物膜基板包括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」意謂在至少300奈米至400奈米之波長範圍內，第二聚合物膜基板至少反射或至少吸收跨越至少30奈米範圍的至少50%入射紫外光。在此等實施例之一些實施例中，第二聚合物膜基板不必定包括UVA或HALS。

第二聚合物膜基板之UV抗性可例如使用加速風化研究來評估。一般使用類似於ASTM G-155「Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources」中所述之技術的技術對膜進行加速風化研究。所述ASTM技術被視為戶外耐久性之合理預測技術，亦即正確地將材料效能分級。一種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在反射模式下操作之D65光源。根據所述測試，當將UV保護層塗覆於物品上時，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，在開始產生明顯破裂、剝離、分層或混濁之前，該物品應在340 nm下經受至少18,700 kJ/m²之曝露

量。

在一些實施例中，本文所揭示之第二聚合物膜基板包含氟聚合物。氟聚合物通常抗UV降解，甚至在諸如UVA、HALS之穩定劑及抗氧化劑不存在下。適用氟聚合物包括乙烯-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，及此等氟聚合物與其他氟聚合物之摻合物。

如上文所述，氟聚合物膜之CTE通常高於由烴聚合物製成之膜。舉例而言，氟聚合物膜之CTE可為至少75、80、90、100、110、120或130 ppm/K。舉例而言，ETFE之CTE可在90至140 ppm/K之範圍內。

包含氟聚合物之基板亦可包括非氟化材料。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。適用的可撓性、可見光及紅外光透射基板亦包括多層膜基板。多層膜基板在不同層中可具有不同氟聚合物或可包括至少一層氟聚合物及至少一層非氟化聚合物。多層膜可包含數層(例如至少2或3層)或可包含至少100層(例如在總共100至2000層或2000層以上之範圍內)。不同多層膜基板中可選用例如可反射300至400 nm波長範圍內之UV光之大部分(例如至少30、40或50%)的不同聚合物，例如美國專利第5,540,978號(Schrenk)中所述。該等摻合物及多層膜基板可適用於提供CTE低於上述氟聚合物之抗UV基板。

包含氟聚合物之適用第二聚合物膜基板可市購，例如以

商標「TEFZEL ETFE」及「TEDLAR」購自E.I. duPont De Nemours and Co. (Wilmington, DE)，以商標「DYNEON ETFE」、「DYNEON THV」、「DYNEON FEP」及「DYNEON PVDF」購自Dyneon LLC (Oakdale, MN)，以商標「NORTON ETFE」購自St. Gobain Performance Plastics (Wayne, NJ)，以商標「CYTOPS」購自Asahi Glass，及以商標「DENKA DX FILM」購自Denka Kagaku Kogyo KK (Tokyo, Japan)。

報導除氟聚合物外之一些適用的第二聚合物膜基板在UVA、HALS及抗氧化劑不存在下抗UV光降解。舉例而言，報導特定間苯二酚間苯二甲酸酯/對苯二甲酸酯共聚芳酯具有耐候性，例如美國專利第3,444,129號、第3,460,961號、第3,492,261號及第3,503,779號中所述之材料。含有包含衍生自1,3-苯二酚有機二羧酸酯之結構單元之層的特定耐候性多層物品報導於國際專利申請公開案第WO 2000/061664號中，且含有間苯二酚芳酯聚酯鏈成員之特定聚合物報導於美國專利第6,306,507號中。形成一層且與包含碳酸酯結構單元之另一聚合物分層的包含衍生自至少一種1,3-苯二酚及至少一種芳族二羧酸之結構單元的嵌段共聚碳酸酯報導於US 2004/0253428中。與例如聚酯相比，含有聚碳酸酯之耐候性膜可具有相對高的CTE。含有聚碳酸酯之第二聚合物膜基板的CTE可為例如約70 ppm/K。

在一些實施例中，適用於實施本發明之第二聚合物膜基

板包含多層光學膜。在一些實施例中，第二聚合物膜基板包含具有第一及第二主要表面且包含紫外線反射光學層堆疊之紫外線反射多層光學膜，其中該紫外線反射光學層堆疊包含第一光學層及第二光學層，其中該第一光學層之至少一部分與該第二光學層之至少一部分緊密接觸且具有不同折射率，且其中該多層光學膜在第一光學層、第二光學層或安置於紫外線反射多層光學膜之第一或第二主要表面至少一者上之第三層中的至少一層中進一步包含紫外線吸收劑。在一些實施例中，多層光學膜包含至少複數個第一及第二光學層，在至少300奈米至400奈米波長範圍內，其共同反射跨越至少30(在一些實施例中，至少35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至至少100)奈米波長範圍的至少50%(在一些實施例中，為至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%或甚至至少98%)入射UV光。在一些實施例中，第一或第二光學層至少一者的一些層(在一些實施例中為第一及/或第二層數的至少50%，在一些實施例中為第一或第二層至少一者的全部)包含UV吸收劑。在一些實施例中，多層光學膜包含第三光學層，其具有大致對置之第一及第二主要表面且在至少300奈米至400奈米之波長範圍內吸收跨越至少30(在一些實施例中，至少35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至至少100)奈米波長範圍之至少50%(在一些實施例中，為至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至

少95%)入射UV光。在一些實施例中，複數個第一及第二光學層之主要表面接近(亦即不大於1 mm，在一些實施例中不超過0.75 mm、0.5 mm、0.4 mm、0.3 mm、0.25 mm、0.2 mm、0.15 mm、0.1 mm或甚至不大於0.05 mm；在一些實施例中接觸)第三光學層之第一主要表面。可能存在或可能不存在接近第三光學層第二表面的另一多層光學膜。在任何上述實施例中，多層光學膜可包含含聚萘二甲酸乙二酯之第四光學層。在一些實施例中，複數個第四光學層在400奈米至2500奈米波長範圍內共同吸收跨越至少30、35、40、45、50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000或甚至2100奈米波長範圍的至少50%(在一些實施例中，為至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至少95%)入射光。

對於本文所述之多層光學膜，多層光學膜之第一及第二層(在一些實施例中，第一及第二光學層交替排列)之折射率差值通常為至少0.04(在一些實施例中，為至少0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.125、0.15、0.175、0.2、0.225、0.25、0.275或甚至至少0.3)。在一些實施例中，第一光學層具有雙折射性且包含雙折射聚合物。本文所述之反射跨越指定波長範圍的至少50%入射UV光之多層光學膜之層厚度概況(層厚度值)可調整為近似線性概況，其中第一(最薄)光學層經調整為具有300 nm光之約1/4波光學厚度

(物理厚度之指數倍)且直至調整為420 nm光之約1/4波厚光學厚度的最厚層。相鄰光學層之間界面處不反射之光通常穿過連續層且在下一界面處反射，穿過完整UV反射光學層堆疊，或可被吸收層吸收。

特定層對之正反射率主要視個別層之光學厚度而定，其中光學厚度被定義為該層之實際厚度乘以其折射率之乘積。自光學層堆疊反射之光的強度與其層對數目及各層對中光學層之折射率差值呈函數關係。比率 $n_1d_1/(n_1d_1+n_2d_2)$ (通常稱為「f比」)在指定波長下與特定層對之反射率相關。在f比中， n_1 及 n_2 為層對中第一及第二光學層在指定波長下之各別折射率，且 d_1 及 d_2 為層對中第一及第二光學層之各別厚度。藉由合理地選擇折射率、光學層厚度及f比，可對第一級反射之強度實行某種程度之控制。

可利用方程式 $\lambda/2=n_1d_1+n_2d_2$ 來調整光學層以反射以正入射角入射的波長 λ 之光。在其他角度下，層對之光學厚度視穿過組分光學層之距離(其大於層厚度)及光學層之三個光軸中之至少兩者的折射率而定。光學層可各自為四分之一波長厚度或光學層可具有不同光學厚度，只要光學厚度之總和為波長之一半(或其倍數)即可。具有超過兩個層對之光學堆疊可包括具有不同光學厚度之光學層以提供在某一波長範圍內之反射率。舉例而言，光學堆疊可包括經個別地調整以達成具有特定波長之正入射光之最佳反射的層對或可包括層對厚度之梯度以反射較大帶寬範圍內之光。一種典型方法為使用所有或大部分四分之一波長膜堆疊。

在此情況下，控制光譜需要控制膜堆疊中之層厚度概況。

提供具有控制光譜之多層光學膜的所需技術包括如例如美國專利第6,783,349號(Neavin等人)中所述之使用軸桿加熱器控制共擠壓聚合物層之層厚度值，該案之揭示內容以引用的方式併入本文中；在製備期間自諸如原子力顯微鏡(AFM)、透射電子顯微鏡或掃描電子顯微鏡之層厚度量測工具得到及時層厚度概況反饋；產生所需層厚度概況之光學模型化；及基於量測層概況與所需層概況之間的差異重複軸桿調整。

層厚度概況控制之基本方法涉及基於目標層厚度概況與量測層概況之差異來調整軸桿區功率設定。調整特定饋料機構區中之層厚度值所需的軸桿功率增加可首先根據使加熱區中產生之層的所得厚度變化1奈米所需之熱輸入瓦特數來校準。舉例而言，可使用24個軸桿區對275個層進行光譜之精確控制。一經校準，則可計算出必需的功率調整，只要給出目標概況及量測概況即可。重複該程序直至兩種概況達成一致。

用於製備反射性光學層(例如第一及第二光學層)的例示性材料包括聚合物及聚合物摻合物(例如聚酯、共聚酯、經修飾之共聚酯及聚碳酸酯)。聚酯可例如由內酯之開環加成聚合或由二羧酸(或其衍生物，諸如二酸鹵化物或二酯)與二醇縮合來製備。二羧酸或二羧酸衍生物分子可全部相同或可能存在兩種或兩種以上不同類型之分子。上述情況亦適用於二醇單體分子。聚碳酸酯可例如由二醇與碳

酸酯之反應來製備。

適用於形成聚酯之二羧酸分子的實例包括2,6-萘二甲酸及其異構體；對苯二甲酸；間苯二甲酸；鄰苯二甲酸；壬二酸；己二酸；癸二酸；降冰片烯二甲酸；二環辛烷二甲酸；1,6-環己烷二甲酸及其異構體；第三丁基間苯二甲酸、偏苯三酸、鈉磺化間苯二甲酸；4,4'-聯苯二甲酸及其異構體。酸鹵化物及此等酸之低碳烷基酯(諸如甲酯或乙酯)亦可用作功能等效物。在此情形下，術語「低碳烷基」係指C1-C10直鏈或分支鏈烷基。適用於形成聚酯之二醇的實例包括乙二醇；丙二醇；1,4-丁二醇及其異構體；1,6-己二醇；新戊二醇；聚乙二醇；二乙二醇；三環癸二醇；1,4-環己烷二甲醇及其異構體；降冰片烷二醇；二環辛烷二醇；三羥甲基丙烷；異戊四醇；1,4-苯二甲醇及其異構體；雙酚A；1,8-二羥基聯苯及其異構體；及1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯。

適用於反射層之例示性雙折射聚合物包括聚對苯二甲酸乙二酯(PET)。當偏振平面平行於拉伸方向時，其對550 nm波長之偏振入射光的折射率自約1.57增加至高達約1.69。增加分子定向可增加PEN之雙折射率。分子定向可藉由拉伸材料至較大拉伸比且保持其他拉伸條件不變來增加。PET共聚物(CoPET)，諸如美國專利第6,744,561號(Condo等人)及美國專利第6,449,093號(Hebrink等人)(該等專利之揭示內容以引用的方式併入本文中)中所述之共聚物，尤其適用於其相對低溫(通常小於250°C)加工能力，使

其在共擠壓時與熱穩定性較小之第二聚合物更加相容。適用作雙折射聚合物之其他半結晶聚酯包括聚2,6-對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)及其共聚物，諸如美國專利第6,449,093 B2號(Hebrink等人)或美國專利公開案第20060084780號(Hebrink等人)中所述之聚酯，該等專利之揭示內容以引用的方式併入本文中。其他適用雙折射聚合物包括間規聚苯乙烯(sPS)；聚2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN)；衍生自萘二甲酸、另一種二羧酸及二醇之共聚酯(coPEN)(例如經由90當量萘二甲酸二甲酯、10當量對苯二甲酸二甲酯及100當量乙二醇之共縮合衍生之聚酯，其固有黏度(IV)為0.48 dL/g及折射率為約1.63)；聚醚醯亞胺；及聚酯/非聚酯組合；聚2,6-萘二甲酸丁二酯(PBN)；經修飾之聚烯烴彈性體，例如以ADMER(例如ADMER SE810)熱塑性彈性體購自Mitsui Chemicals America, Inc. (Rye Brook, NY)；及熱塑性聚胺基甲酸酯(TPU)(例如以ELASTOLLAN TPUs購自BASF Corp. (Florham Park, NJ)及以TECOFLEX或STATRITE TPUs (例如STATRITE X5091或STATRITE M809)購自Lubrizol Corp. (Wickliffe, OH))。

此外，舉例而言，多層光學膜之第二聚合物(層)可由玻璃轉移溫度與第一層相容且折射率類似於雙折射聚合物之各向同性折射率的各種聚合物製成。適用於光學膜及尤其第二聚合物中之其他聚合物的實例包括乙烯基聚合物及由諸如乙烯基萘、苯乙烯、順丁烯二酸酐、丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之單體組成之共聚物。該等聚合物之實例包括聚

丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯，例如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)，及等規或間規聚苯乙烯。其他聚合物包括縮聚物，諸如聚砜、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、聚醯胺酸(polyamic acid)及聚醯亞胺。另外，第二聚合物可由聚酯、聚碳酸酯、氟聚合物及聚二甲基矽氧烷及其摻合物之均聚物及共聚物形成。

用於光學層、尤其用於第二層之許多例示性聚合物可購得且包括以下之均聚物：聚(甲基丙烯酸甲酯(PMMA))，諸如以商標「CP71」及「CP80」購自Ineos Acrylics, Inc. (Wilmington, DE)之材料；及聚(甲基丙烯酸乙酯)(PEMA)，其玻璃轉移溫度低於PMMA。其他適用聚合物包括PMMA之共聚物(CoPMMA)，諸如由75 wt%甲基丙烯酸甲酯(MMA)單體及25 wt%丙烯酸乙酯(EA)單體組成之CoPMMA(以商標「PERSPEX CP63」購自Ineos Acrylics, Inc.或以商標「ATOGLAS 510」購自Arkema (Philadelphia, PA))，由MMA共聚單體單元及甲基丙烯酸正丁酯(nBMA)共聚單體單元形成之CoPMMA，或PMMA與聚(偏二氟乙烯)(PVDF)之摻合物。適合於光學層、尤其用於第二層之其他聚合物包括聚烯烴共聚物，諸如以商標「ENGAGE 8200」購自Dow Elastomers(Midland, MI)之聚(乙烯-共-辛烯)(PE-PO)，以商標「Z9470」購自Atofina Petrochemicals, Inc. (Houston, TX)之聚(丙烯-共-乙烯)(PPPE)，及無規聚丙烯(aPP)與等規聚丙烯(iPP)之共聚物。多層光學膜亦可在第二層中包括例如官能化聚烯烴，諸如線性低密度聚乙

烯-g-順丁烯二酸酐(LLDPE-g-MA)，諸如以商標「BYNEL 4105」購自E.I. duPont de Nemours & Co., Inc.之材料。

第三光學層(若存在)包含聚合物及UV吸收劑且可充當UV保護層。通常，該聚合物為熱塑性聚合物。適合之聚合物的實例包括聚酯(例如聚對苯二甲酸乙二酯)、氟聚合物、丙烯酸系物(例如聚(甲基丙烯酸甲酯))、聚矽氧聚合物(例如熱塑性聚矽氧聚合物)、苯乙烯類聚合物、聚烯烴、烯烴共聚物(例如乙烯與降冰片烯之共聚物，以「TOPAS COC」購自Topas Advanced Polymers (Florence, KY))及其組合(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)與聚偏二氟乙烯之摻合物)。

用於第三層及/或第二層且存在於與至少一種雙折射聚合物交替之層中的例示性聚合物組合物包括PMMA；CoPMMA；基於聚二甲基矽氧烷草醯胺之嵌段共聚物(SPOX)；氟聚合物，包括均聚物(諸如PVDF)及共聚物(諸如衍生自四氟乙烯、六氟丙烯及偏二氟乙烯(THV)之共聚物)；PVDF/PMMA之摻合物；丙烯酸酯共聚物；苯乙烯；苯乙烯共聚物；聚矽氧共聚物；聚碳酸酯；聚碳酸酯共聚物；聚碳酸酯摻合物；聚碳酸酯與苯乙烯順丁烯二酸酐之摻合物；及環烯共聚物。

選擇用於形成多層光學膜之聚合物組合例如視將反射之所需帶寬而定。雙折射聚合物與第二聚合物之間的較高折射率差產生更大光功率，由此能夠實現反射性更大的帶寬。或者，可使用其他層來提供更大光功率。雙折射層與

第二聚合物層之較佳組合可包括例如以下：PET/THV、PET/SPOX、PEN/THV、PEN/SPOX、PEN/PMMA、PET/CoPMMA、PEN/CoPMMA、CoPEN/PMMA、CoPEN/SPOX、sPS/SPOX、sPS/THV、CoPEN/THV、PET/氟彈性體、sPS/氟彈性體及CoPEN/氟彈性體。多層光學膜之CTE通常為第一聚合物層、第二聚合物層及任何其他聚合物層之加權平均值。在一些實施例中，當選擇多層光學膜作為第二聚合物膜基板時，第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板之間的CTE失配小於40 ppm/K。

在一些實施例中，用於製備反射UV光之光學層(例如第一及第二光學層)的材料組合包括PMMA與THV及PET與CoPMMA。用於製備吸收UV光之光學層(例如第三光學層)的例示性材料包括PET、CoPMMA或PMMA與PVDF之摻合物。

UV吸收層(例如UV保護層)有助於保護可見光/IR反射光學層堆疊免受UV光造成之損傷/因吸收可穿過UV反射光學層堆疊之UV光(較佳任何UV光)而隨時間降解。一般而言，UV吸收層可包括能夠長時間耐受UV光之任何聚合組合物(亦即聚合物加添加劑)。各種添加劑可視情況併入光學層中以使其吸收UV。該等添加劑之實例包括UV吸收劑(UVA)、HALS或抗氧化劑中之至少一者。典型UV吸收層之厚度在13微米至380微米(0.5密耳至15密耳)之範圍內，其UVA負載量為2-10重量%。

UVA通常為能夠吸收或阻斷波長小於400 nm之電磁輻

射、同時在大於400 nm之波長下保持實質上透明的化合物。該等化合物可干涉光誘導降解之物理及化學過程。UVA通常包括於UV吸收層中，其量足以吸收至少70%(在一些實施例中，波長區域為180 nm至400 nm的至少80%或大於90% UV光)。通常，希望UVA高度可溶於聚合物中，高度吸收，光持久且在200°C至300°C之溫度範圍下對於擠壓過程熱穩定以形成保護層。若UVA可藉由UV固化、 γ 射線固化、e光束固化或熱固化方法與單體共聚合形成保護塗層，則其亦可為高度適合的。

紅移UVA(RUVA)通常在長波UV區中具有增強之光譜覆蓋，從而使其能夠阻斷可引起聚酯變黃之高波長UV光。最有效RUVA之一為苯并三唑化合物、5-三氟甲基-2-(2-羥基-3- α -異丙苯基-5-第三辛基苯基)-2H-苯并三唑(以商標「CGL-0139」由Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarryton, NY)出售)。其他例示性苯并三唑包括2-(2-羥基-3,5-二- α -異丙苯基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羥基-3-第三丁基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羥基-3,5-二-第三丁基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-3,5-二-第三戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羥基-3- α -異丙苯基-5-第三辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苯基)-5-氯-2H-苯并三唑。其他例示性RUVA包括2-(4,6二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-己氧基-苯酚。其他例示性UV吸收劑包括以商標「TINUVIN 1577」、「TINUVIN 900」及「TINUVIN 777」購自Ciba Specialty Chemicals

Corporation之UV吸收劑。另一例示性UV吸收劑以聚酯母料形式以商標「TA07-07 MB」購自Sukano Polymers Corporation(Dunkin SC)。另一例示性UV吸收劑以聚碳酸酯母料形式以商標「TA28-09 MB」購自Sukano Polymers Corporation。另外，UV吸收劑可與受阻胺光穩定劑(HALS)及抗氧化劑組合使用。例示性HALS包括以商標「CHIMASSORB 944」及「TINUVIN 123」購自Ciba Specialty Chemicals Corporation之HALS。例示性抗氧化劑包括以商標「IRGAFOS 126」、「IRGANOX 1010」及「ULTRANOX 626」獲得之抗氧化劑，其亦購自Ciba Specialty Chemicals Corporation。

UV保護層之所需厚度通常視如藉由貝爾定律(Beers Law)所計算之特定波長下之光學密度目標而定。在一些實施例中，UV保護層之光學密度在380 nm下大於3.5、3.8或4；在390 nm下大於1.7；及在400 nm下大於0.5。一般技術者認識到，光學密度通常應在膜之延長使用期限內保持相當恆定以提供所欲保護功能。

可選擇可達成所需保護功能(諸如UV保護)的UV保護層及任何視情況存在之添加劑。一般技術者認識到，存在多種達成UV保護層之所述目標的方法。舉例而言，可將極易溶於特定聚合物中之添加劑添加至組合物中。添加劑在聚合物中之持久性尤為重要。添加劑應不會降解或自聚合物中遷移出。另外，可改變層厚度以達成所需保護效果。舉例而言，較厚的UV保護層能夠實現與較低濃度之UV吸

收劑相同的UV吸收量，且由於UV吸收劑遷移之驅動力較小而將提供較大UV吸收劑持久性。

關於可適用作第二聚合物膜基板(例如UV鏡)之多層光學膜的其他詳情，參見例如國際專利申請公開案第WO 2010/078105號(Hebrink等人)及WO 2011/062836號(Hebrink等人)，其揭示內容以引用的方式併入本文中。

對於上述第二聚合物膜基板之任一實施例，第二聚合物膜基板(例如氟聚合物)之主要表面可經處理以改良對PSA之黏著力。適用表面處理包括在適合之反應性或非反應性氛圍(例如電漿、輝光放電、電暈放電、介電阻隔放電或大氣壓放電)存在下放電；化學預處理(例如使用鹼溶液及/或液氮)；火焰預處理；或電子束處理。亦可在第二聚合物膜基板之主要表面與PSA之間形成另外的促黏層。在一些實施例中，第二聚合物膜基板可為氟聚合物，其已塗有PSA且隨後經電子束照射以在基板與壓敏黏著劑之間形成化學鍵；參見例如美國專利第6,878,400號(Yamanaka等人)。表面經處理之一些適用第二聚合物膜基板例如可以商標「NORTON ETFE」購自 St. Gobain Performance Plastics。

在一些實施例中，第二聚合物膜基板之厚度為約0.01 mm至約1 mm，在一些實施例中為約0.05 mm至約0.25 mm或0.05 mm至0.15 mm。此等範圍外之厚度亦可為適用的，此視應用而定。在第二聚合物膜基板之CTE比第一聚合物膜基板之CTE高超過40 ppm/K的實施例中，可使第二聚合

物膜基板之厚度最小以使較高CTE之作用最小。舉例而言，第二聚合物膜基板之厚度可為至多0.2、0.18、0.16、0.14、0.13或0.12 mm。

雖然適用於實施本發明之第二聚合物膜基板具有極佳戶外穩定性，但在本文所揭示之組合中需要阻隔膜來使水蒸氣之滲透降低至允許其用於長期戶外應用(諸如光伏打建築一體化(BIPV))之程度。

阻隔膜

適用於實施本發明之阻隔膜120、320可選自各種構造。術語「阻隔膜」係指對氧氣或水中之至少一者提供阻隔之膜。阻隔膜通常經選擇以使得其按應用所需具有指定程度之氧氣及水穿透率。在一些實施例中，阻隔膜之水蒸氣穿透率(WVTR)在38°C及100%相對濕度下小於每天約0.005 g/m²；在一些實施例中，在38°C及100%相對濕度下小於每天約0.0005 g/m²；及在一些實施例中，在38°C及100%相對濕度下小於每天約0.00005 g/m²。在一些實施例中，可撓性阻隔膜之WVTR在50°C及100%相對濕度下小於每天約0.05、0.005、0.0005或0.00005 g/m²，或在85°C及100%相對濕度下甚至小於每天約0.005、0.0005、0.00005 g/m²。在一些實施例中，阻隔膜之氧氣穿透率在23°C及90%相對濕度下小於每天約0.005 g/m²；在一些實施例中，在23°C及90%相對濕度下小於每天約0.0005 g/m²；及在一些實施例中，在23°C及90%相對濕度下小於每天約0.00005 g/m²。

例示性適用阻隔膜包括藉由原子層沈積、熱蒸發、濺鍍

及化學氣相沈積製備之無機膜。適用阻隔膜通常具有可撓性且為透明的。

在一些實施例中，適用阻隔膜包含無機/有機多層(例如228、226、224及428、426、424)。包含無機/有機多層之可撓性超阻隔膜描述於例如美國專利第7,018,713號(Padiyath等人)中。該等可撓性超阻隔膜可具有安置於聚合物膜基板240上之第一聚合物層224，其塗飾有由至少一個第二聚合物層228分隔之兩個或兩個以上無機阻隔層226。在一些實施例中，阻隔膜包含一個插入安置於聚合物膜基板240上之第一聚合物層224與第二聚合物層228之間的無機阻隔層226。

第一聚合物層224及第二聚合物層228可獨立地藉由塗覆一層單體或寡聚物及使該層交聯以當場形成聚合物來形成，例如藉由閃蒸及氣相沈積輻射可交聯單體，隨後進行交聯，例如使用電子束設備、UV光源、放電設備或其他適合之裝置進行交聯。第一聚合物層224塗覆於例如第一聚合物膜基板240上，且第二聚合物層通常塗覆於無機阻隔層上。適用於形成第一及第二聚合物層之材料及方法可獨立地選擇為相同或不同。適用於閃蒸及氣相沈積隨後當場交聯之技術可見於例如以下文獻中：美國專利第號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 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)；公開 PCT 申請案第 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

一些實施例中，聚合物層及無機阻隔層以單程真空塗佈操作依序沈積而不中斷塗佈過程。

第一聚合物層224之塗佈效率可例如藉由冷卻聚合物膜基板240來改良。類似技術亦可用於改良第二聚合物層228之塗佈效率。適用於形成第一及/或第二聚合物層之單體或寡聚物亦可使用諸如滾塗(例如凹版印刷式滾塗)或噴塗(例如靜電噴塗)之習知塗佈方法塗覆。第一及/第二聚合物層亦可藉由塗覆含有寡聚物或聚合物於溶劑中之一層，接著使用習知技術(例如加熱或真空中之至少一者)移除該溶劑來形成。亦可使用電漿聚合。

可揮發丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體適用於形成第一及第二聚合物層。在一些實施例中，使用可揮發丙烯酸酯。可揮發丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體之分子量可在每莫耳約150公克至約600公克之範圍內，或在一些實施例中為每莫耳約200公克至約400公克。在一些實施例中，可揮發丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯單體之分子量與每個分子中(甲基)丙烯酸酯官能基之數目的比率值係在每個(甲基)丙烯酸酯基每莫耳約150 g至約600 g之範圍內，在一些實施例中為每個(甲基)丙烯酸酯基每莫耳約200 g至約400 g。可使用較高分子量範圍或比率之氟化丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，例如約400至約3000分子量或每個(甲基)丙烯酸酯基每莫耳約400 g至約3000 g。適用的例示性可揮發丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯包括己二醇二丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、(單)丙烯酸氟基乙酯、丙烯酸異冰片

酯、甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸十八烷酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 β -羧乙酯、丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸二腈酯、丙烯酸五氟苯基酯、丙烯酸硝基苯基酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟甲酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、雙酚A環氧化物二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異三聚氰酸酯三丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、丙烯酸苯基硫乙酯、丙烯酸萘氧基乙酯、環狀二丙烯酸酯(例如 Cytec Industries Inc.之EB-130及以SR833S購自 Sartomer Co.之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯)、Cytec Industries Inc.之環氧丙烯酸酯RDX80095、以上甲基丙烯酸酯之丙烯酸酯、以上丙烯酸酯之甲基丙烯酸酯及其混合物。

適用於形成第一及第二聚合物層之單體購自各種商業來源且包括丙烯酸胺基甲酸酯(例如以商標「CN-968」及「CN-983」購自 Sartomer Co.(Exton, PA)、丙烯酸異冰片酯(例如以商標「SR-506」購自 Sartomer Co.)、二異戊四醇五丙烯酸酯(例如以商標「SR-399」購自 Sartomer Co.)、環氧丙烯酸酯與苯乙烯之摻合物(例如以商標「CN-120S80」

購自 Sartomer Co.)、二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(例如以商標「SR-355」購自 Sartomer Co.)、二乙二醇二丙烯酸酯(例如以商標「SR-230」購自 Sartomer Co.)、1,3-丁二醇二丙烯酸酯(例如以商標「SR-212」購自 Sartomer Co.)、五丙烯酸酯(例如以商標「SR-9041」購自 Sartomer Co.)、異戊四醇四丙烯酸酯(例如以商標「SR-295」購自 Sartomer Co.)、異戊四醇三丙烯酸酯(例如以商標「SR-444」購自 Sartomer Co.)、乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(例如以商標「SR-454」購自 Sartomer Co.)、乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(例如以商標「SR-454HP」購自 Sartomer Co.)、烷氧基化三官能丙烯酸酯(例如以商標「SR-9008」購自 Sartomer Co.)、二丙二醇二丙烯酸酯(例如以商標「SR-508」購自 Sartomer Co.)、新戊二醇二丙烯酸酯(例如以商標「SR-247」購自 Sartomer Co.)、乙氧基化(4)雙酚 a 二甲基丙烯酸酯(例如以商標「CD-450」購自 Sartomer Co.)、環己烷二甲醇二丙烯酸酯(例如以商標「CD-406」購自 Sartomer Co.)、甲基丙烯酸異冰片酯(例如以商標「SR-423」購自 Sartomer Co.)、環狀二丙烯酸酯(例如以商標「IRR-214」購自 UCB Chemical(Smyrna, GA))及異三聚氰酸酯三丙烯酸參(2-羥基乙基)酯(例如以商標「SR-368」購自 Sartomer Co.)。

適用於形成第一及/或第二聚合物層之其他單體包括乙烯基醚、乙烯基伸萘基、丙烯腈及其混合物。

第一聚合物層 224 之所需化學組成及厚度將部分視聚合

物膜基板240之性質及表面構形而定。第一及/或第二聚合物層之厚度通常將足以提供光滑、無缺陷表面，無機阻隔層226可隨後塗覆於該表面上。舉例而言，第一聚合物層之厚度可為數奈米(例如2或3 nm)至約5微米或5微米以上。第二聚合物層之厚度亦可在此範圍內且在一些實施例中可比第一聚合物層薄。

無機阻隔層226可由各種材料形成。適用材料包括金屬、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。例示性金屬氧化物包括矽氧化物(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、氧化鋯、氧化鈮及其組合。其他例示性材料包括碳化硼、碳化鎢、碳化矽、氮化鋁、氮化矽、氮化硼、氮氧化鋁、氮氧化矽、氮氧化硼、硼氧化鋯、硼氧化鈦及其組合。在一些實施例中，無機阻隔層包含ITO、氧化矽或氧化鋁中之至少一者。在一些實施例中，在對各元素組分之相對比例的適當選擇下，ITO可為導電的。無機阻隔層可例如使用膜金屬化技術中所用之技術來形成，諸如濺鍍(例如陰極或平面磁控濺鍍、雙重AC平面磁控濺鍍或雙重AC可旋轉磁控濺鍍)、蒸發(例如電阻性或電子束蒸發及電阻性或電子束蒸發之能量增強類似方法，包括離子束及電漿輔助沈積)、化學氣相沈積、電漿增強化學氣相沈積及電鍍。在一些實施例中，無機阻隔層使用濺鍍(例如反應性濺鍍)來形成。當無機層藉由高能量沈積技術(諸如濺鍍)

來形成時，與較低能量技術(諸如習知氣相沈積方法)相比，可觀察到增強阻隔性質。在不受理論束縛之情況下，威信增強性質係歸因於以更高動能到達基板之冷凝物質，導致空隙率因壓縮而降低。

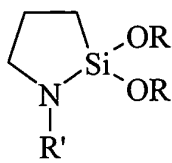
各無機阻隔層之所需化學組成及厚度將部分視下層之性質及表面構形以及阻隔膜所需之光學性質而定。無機阻隔層通常足夠厚以能夠連續，且足夠薄以確保本文所揭示之阻隔膜及組合將具有所需可見光透射及可撓性程度。各無機阻隔層之物理厚度(與光學厚度相反)可為例如約3 nm至約150 nm(在一些實施例中，約4 nm至約75 nm)。無機阻隔層沿法線軸量測之對光譜之可見光部分的平均透射率通常為至少約75%(在一些實施例中為至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)。在一些實施例中，無機阻隔層在400 nm至1400 nm之範圍內的平均透射率為至少約75%(在一些實施例中為至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)。適用無機阻隔層通常為不干擾可見光或紅外光之吸收(例如被光伏打電池吸收)的無機阻隔層。

必要時，可存在其他無機阻隔層及聚合物層。在存在一個以上無機阻隔層之實施例中，無機阻隔層不必相同或具有相同厚度。當存在一個以上無機阻隔層時，無機阻隔層可分別稱為「第一無機阻隔層」及「第二無機阻隔層」。其他「聚合物層」可存在於其他無機阻隔層之間。舉例而言，阻隔膜可具有若干交替的無機阻隔層及聚合物層。無機阻隔層之各單元與聚合物層的組合稱為二合物，且阻隔

膜可包括許多二合物。在二合物之間亦可視情況包括各種類型之層。

表面處理或黏結層可塗覆於聚合物層或無機阻隔層中之任一者之間，例如改良平滑度或黏著力。適用表面處理包括在適合之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、介電阻隔放電或大氣壓放電)；化學預處理；或火焰預處理。例示性適用黏結層包括各別聚合物層或含金屬層，諸如金屬、金屬氧化物、金屬氮化物或金屬氮氧化物層。該黏結層之厚度可為數奈米(nm)(例如1或2 nm)至約50 nm或50 nm以上。

在一些實施例中，阻隔膜中之聚合物層(例如上層)之一可由共沈積矽烷(例如胺基矽烷或環狀氮雜矽烷)及輻射可固化單體(例如以上所列之任一丙烯酸酯)形成。共沈積包括共蒸發及蒸發矽烷與單體之混合物。環狀氮雜矽烷為環狀化合物，其中至少一個環成員為氮且至少一個環成員為矽，且其中該環含有至少一個氮矽鍵。在一些實施例中，環狀氮雜矽烷由以下通式表示：



。在其他實施例中，環狀氮雜矽烷由以下通式



表示：。在任一此等實施例中，各R獨立地為具有至多12、6、4、3或2個碳原子之烷基且R'為氫、烷基或烯基，其中烷基及烯基各具有至多12、6、4、3或2個碳原

子且視情況經胺基取代。例示性環狀氮雜矽烷包括2,2-二甲氧基-N-丁基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2-甲基-2-甲氧基-N-(2-胺基乙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二乙氧基-N-(2-胺基乙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二甲基-N-烯丙基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二甲氧基-N-甲基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二甲氧基-1,6-二氮雜-2-矽雜環辛烷及N-甲基-1-氮雜-2,2,4-三甲基矽雜環戊烷。當環狀氮雜矽烷存在羥基(例如矽烷醇)時，其自氧化物表面至共縮合之預聚物快速反應形成Si-O-Si(矽氧烷)鍵，同時分子另一末端之氮部分變成反應性胺，其在聚合期間可與預聚物化合物鍵結。具有通式 $Z_2N-L-SiY_xY'_{3-x}$ 之胺基矽烷具有能夠與金屬氧化物表面形成矽氧烷鍵之矽烷基及能夠與可聚合化合物(例如丙烯酸酯)反應之胺基，其中各Z獨立地為氫或具有至多12個碳原子之烷基，L為具有至多12個碳原子之伸烷基，Y為可水解基團(例如具有至多12個碳原子之烷氧基或鹵素)，且Y'為非可水解基團(例如具有至多12個碳原子之烷基)。例示性胺基矽烷包括(例如3-胺基丙基三甲氧基矽烷；3-胺基丙基三乙氧基矽烷；3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、雙(γ -三乙氧基矽烷基丙基)胺；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三丁氧基矽烷；6-(胺基己基胺基丙基)三甲氧基矽烷；4-胺基丁基三甲氧基矽烷；4-胺基丁基三乙氧基矽烷；3-胺基丙基參(甲氧基乙氧基乙氧基)矽烷；3-胺基丙基甲基二乙氧

基矽烷；3-(N-甲基胺基)丙基三甲氧基矽烷；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷；3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷；3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷；3-胺基丙基二甲基甲氧基矽烷；及3-胺基丙基二甲基乙氧基矽烷)。因此，在一些實施例中，阻隔膜包含與一或多個有機層共有化學鍵(例如矽氧烷鍵)之無機層。舉例而言，衍生自金屬氧化物之羥基可與胺基矽烷或環狀氮雜矽烷上之矽烷基反應。存在於多製程真空室中之水蒸氣的量例如可經控制以促進形成足夠高表面濃度之該等羥基以使得鍵結位點增多。舉例而言，在監測殘餘氣體及使用水蒸氣源之情況下，在真空室中水蒸氣之量可經控制以確保適當產生羥基(例如 Si-OH)。

藉由添加矽烷，塗層之剝離強度得到極大改良且在曝露於高熱及濕度條件後剝離強度黏著力得到保留。另外，添加矽烷可消除對黏結層之需要，此極大地簡化了塗佈方法及阻隔塗層堆疊構造。所得阻隔塗層保留高阻隔性質及光學透射效能。關於含有環狀氮雜矽烷之阻隔膜的其他詳情，參見例如同在申請中之申請案，2010年7月2日申請之美國第12/829525號，其揭示內容以全文引用的方式併入本文中。

在一些實施例中，適用阻隔膜包含電漿沈積聚合物層(例如類鑽層)，諸如美國專利申請公開案第2007-0020451

號(Padiyath等人)中所揭示之聚合物層。舉例而言，阻隔膜可藉由將第一聚合物層塗飾於聚合物膜基板上且將電漿沈積聚合物層塗飾於該第一聚合物層上來製備。第一聚合物層可如第一聚合物層之任一以上實施例中所述。電漿沈積聚合物層可為例如類鑽碳層或類鑽玻璃。描述一層相對於基板或阻隔膜之其他元件的位置之術語「塗飾」係指該層位於該基板或其他元件上，但不一定鄰接基板或其他元件。術語「類鑽玻璃」(DLG)係指實質上或完全非晶形玻璃，包括碳及矽，且視情況包括一或多種選自包括氫、氮、氧、氟、硫、鈦及銅之群的其他組分。在特定實施例中可存在其他元素。非晶形類鑽玻璃膜可含有原子簇以賦予其短程有序性，但基本上缺乏中程及長程有序性，其導致會不利地散射波長為180 nm至800 nm之輻射的微小或巨大結晶度。術語「類鑽碳」(DLC)係指包含約50至90原子%碳及約10至50原子%氫之非晶形膜或塗層，其中公克原子密度介於約0.20公克原子/立方公分與約0.28公克原子/立方公分之間，且由約50%至約90%四面體鍵構成。

在一些實施例中，阻隔膜可具有由塗飾於聚合物膜基板上之交替的DLG或DLC層及聚合物層(例如如上文所述之第一及第二聚合物層)組成之多個層。包括聚合物層與DLG或DLC層之組合的各單元稱為二合物，且該組合可包括許多二合物。在二合物之間亦可視情況包括各種類型之層。在阻隔膜中添加更多層可增加其對氧氣、水或其他污染物之不透性且亦可有助於覆蓋或封裝各層中之缺陷。

在一些實施例中，以不含氫計，類鑽玻璃包含至少30%碳、大量矽(通常至少25%)及不超過45%氧。量相當高之矽與大量氧及大量碳之獨特組合使得此等膜高度透明及可撓性較高。類鑽玻璃薄膜可具有各種光透射性質。視組成而定，薄膜在各種頻率下可具有增加之透射性質。然而，在一些實施例中，薄膜(當約1微米厚時)在約250 nm至約800 nm之實質上所有波長(例如400 nm至約800 nm)下可透射至少70%輻射。1微米厚膜之70%透射率對應於在400 nm與800 nm之間的可見波長範圍內消光係數(k)小於0.02。

在製造類鑽玻璃膜時，各種其他組分可併入以改變及增強類鑽玻璃膜賦予基板之性質(例如阻隔及表面性質)。其他組分可包括氫、氮、氟、硫、鈦或銅中之一或多者。其他額外組分亦可為有益的。添加氫可促進四面體鍵之形成。添加氟可增強類鑽玻璃膜之阻隔及表面性質，包括分散於不相容基質中之能力。氟源包括諸如四氟化碳(CF₄)、六氟化硫(SF₆)、C₂F₆、C₃F₈及C₄F₁₀之化合物。添加氮可用於增強抗氧化性及增加導電性。氮源包括氮氣(N₂)、氨(NH₃)及胼(N₂H₆)。添加硫可增強黏著力。添加鈦易於增強黏著力及擴散與阻隔性質。

DLC膜可使用各種添加劑。除出於上述關於類鑽玻璃之原因可添加之氮或氟外，可添加氧及矽。向DLC塗層中添加矽及氧易於改良塗層之光學透明度及熱穩定性。氧源包括氧氣(O₂)、水蒸氣、乙醇及過氧化氫。矽源較佳包括矽烷，諸如SiH₄、Si₂H₆及六甲基二矽氧烷。

上述DLG或DLC膜之添加劑可併入類鑽基質中或連接於表面原子層。若添加劑併入類鑽基質中，則其會干擾密度及/或結構，但所得材料基本上為具有類鑽碳特徵(例如化學惰性、硬度及阻隔性質)之緻密填充網狀物。若添加劑濃度過大(例如相對於碳濃度大於50原子%)，則密度將受影響且將失去類鑽碳網狀物之有益性質。若添加劑連接於表面原子層，則其將僅改變表面結構及性質。類鑽碳網狀物之整體性質將得到保留。

諸如類鑽玻璃及類鑽碳之電漿沈積聚合物可藉由在低溫下使用氣相前驅單體由電漿合成。前驅分子由存在於電漿中之高能電子分解以形成自由基物質。此等自由基物質在基板表面反應且使得聚合物薄膜生長。由於在氣相與基板中之反應過程的非特異性，故所得聚合物膜通常高度交聯且具非晶形性質。關於電漿沈積聚合物之其他資訊，參見例如H. Yasuda, 「Plasma Polymerization,」 Academic Press Inc., New York (1985)；R. d'Agostino (編), 「Plasma Deposition, Treatment & Etching of Polymers,」 Academic Press, New York (1990)；及H. Biederman及Y. Osada, 「Plasma Polymerization Processes,」 Elsevier, New York (1992)。

通常，本文所述之電漿沈積聚合物層由於存在烴及含碳官能基(諸如 CH_3 、 CH_2 、 CH 、 Si-C 、 Si-CH_3 、 Al-C 、 Si-O-CH_3 等)而具有有機性質。電漿沈積聚合物層之無機組分實質上低於化學計量且實質上富含碳。舉例而言，在含矽膜

中，氧與矽之比率通常低於1.8(二氧化矽之比率為2.0)，更通常低於1.5(對於DLG而言)，且碳含量為至少約10%。在一些實施例中，碳含量為至少約20%或25%。

如例如美國專利申請公開案第2008-0196664號(David等人)中所述，經由使用聚矽氧油及視情況存在之矽烷源形成電漿的離子增強電漿化學氣相沈積(PECVD)形成之非晶形類鑽膜亦可適用於阻隔膜。術語「聚矽氧」、「聚矽氧油」或「矽氧烷」可互換使用且係指具有結構單元 R_2SiO 之寡聚且較高分子量分子，其中R係獨立地選自氫、 (C_1-C_8) 烷基、 (C_5-C_{18}) 芳基、 (C_6-C_{26}) 芳基烷基或 (C_6-C_{26}) 烷基芳基。此等分子亦可稱為聚有機矽氧烷且包括交替矽及氧原子之鏈(-O-Si-O-Si-O-)，其中自由價之矽原子通常連接於R基團，但亦可連接(交聯)於第二鏈之氧原子及矽原子，從而形成擴大的網狀物(高分子量)。在一些實施例中，諸如汽化聚矽氧油之矽氧烷源引入的量應使得由所得電漿形成的塗層具有可撓性且具有高光學透射率。舉例而言，任何其他適用製程氣體(諸如氧氣、氮氣及/或氬氣)可與矽氧烷及視情況存在之矽烷一起使用以有助於維持電漿並改變非晶形類鑽膜層之性質。

在一些實施例中，兩種或兩種以上不同電漿沈積聚合物可組合使用。舉例而言，藉由改變或脈衝製程氣體所形成之不同電漿沈積聚合物層形成用於沈積聚合物層之電漿。在另一實例中，可形成第一非晶形類鑽膜之第一層，接著可在該第一層上形成第二非晶形類鑽膜之第二層，其中該

第一層之組成與該第二層不同。在一些實施例中，第一非晶形類鑽膜層由聚矽氧油電漿形成，接著第二非晶形類鑽膜層由聚矽氧油及矽烷電漿形成。在其他實施例中，形成具有交替組成之兩個或兩個以上非晶形類鑽膜層以形成非晶形類鑽膜。

諸如類鑽玻璃及類鑽碳之電漿沈積聚合物可具任何適用厚度。在一些實施例中，電漿沈積聚合物之厚度可為至少500埃或至少1,000埃。在一些實施例中，電漿沈積聚合物之厚度可在1,000至50,000埃、1,000至25,000埃或1,000至10,000埃之範圍內。

用於製備適用阻隔膜120(諸如富碳膜、含矽膜或其組合)之其他電漿沈積方法揭示於例如美國專利第6,348,237號(Kohler等人)中。富碳膜可含有至少50原子%碳且通常約70-95原子%碳、0.1-20原子%氮、0.1-15原子%氧及0.1-40原子%氫。該等富碳膜可分類為「非晶形」、「氫化非晶形」、「石墨」、「i-碳」或「類鑽」，此視其物理及化學性質而定。含矽膜通常為聚合物膜且在隨機組成中含有矽、碳、氮、氧及氫。

富碳膜及含矽膜可藉助於與汽化有機材料(其在周圍溫度及壓力下通常為液體)之電漿相互作用來形成。該汽化有機材料通常能夠在小於約1托(130 Pa)之真空中冷凝。在真空中(例如在習知真空室中)，以如上文所述用於電漿聚合物沈積之帶負電電極將蒸氣導向聚合物膜基板。使電漿(例如如美國專利第5,464,667號(Kohler等人)中所述之氫氣

電漿或富碳電漿)及至少一種汽化有機材料在形成膜期間相互作用。該電漿為能夠活化汽化有機材料之物質。電漿及汽化有機材料可在基板表面上或在接觸基板表面之前相互作用。總之，汽化有機材料與電漿之相互作用提供反應性形式之有機材料(例如聚矽氧失去甲基)以能夠在形成膜時由於例如聚合及/或交聯而使材料緻密化。顯然，該等膜之製備無需溶劑。

所形成之膜可為均一多組分膜(例如由多種起始材料產生之單層塗層)、均一單組分膜及/或多層膜(例如交替的富碳材料層與聚矽氧材料層)。舉例而言，在來自第一來源之一個液流中使用富碳電漿及在來自第二來源之另一液流中使用汽化高分子量有機液體(諸如二甲基矽氧烷油)，單程沈積程序可產生膜之多層構造(例如富碳材料層、至少部分聚合之二甲基矽氧烷層及碳/二甲基矽氧烷複合物之中間或界面層)。系統配置之變更可控制視需要形成均一多組分膜或性質及組成逐漸或急劇變化之分層膜。含一種材料之均一塗層亦可由運載氣體電漿(諸如氫氣)及汽化高分子量有機液體(諸如二甲基矽氧烷油)形成。

其他適用阻隔膜120包含具有梯度組成阻隔塗層之膜，諸如美國專利第7,015,640號(Schaepkens等人)中所述之膜。具有梯度組成阻隔塗層之膜可藉由使反應物質之反應或重組產物沈積於聚合物膜基板130上來製備。改變相對供應率或改變反應物質之身分可產生在厚度上具有梯度組成之塗層。適合之塗佈組合物為有機、無機或陶瓷材料。

此等材料通常為反應電漿物質之反應或重組產物且沈積於基板表面上。有機塗層材料通常包含碳、氫、氧及視情況存在之其他微量元素，諸如硫、氮、矽等，此視反應物之類型而定。在塗層中產生有機組合物之適合反應物為具有至多15個碳原子之直鏈或分支鏈烷烴、烯烴、炔烴、醇、醛、醚、環氧烷、芳族等。無機及陶瓷塗佈材料通常包含以下元素之氧化物、氮化物、碳化物、硼化物或其組合：第IIA族、第IIIA族、第IVA族、第VA族、第VIA族、第VIIA族、第IB族及第IIB族之元素；第IIIB族、第IVB族及第VB族之金屬；及稀土金屬。舉例而言，碳化矽可藉由重組由矽烷(SiH_4)及有機材料(諸如甲烷或二甲苯)產生之電漿而沈積於基板上。碳氧化矽可自由矽烷、甲烷及氧氣或矽烷及環氧丙烷產生之電漿沈積。碳氧化矽亦可自由諸如四乙氧基矽烷(TEOS)、六甲基二矽氧烷(HMDSO)、六甲基二矽氮烷(HMDSN)或八甲基環四矽氧烷(D4)之有機矽前驅體產生之電漿沈積。氮化矽可自由矽烷及氮產生之電漿沈積。氟氧化鋁可自由酒石酸鋁與氮之混合物產生之電漿沈積。可選擇反應物之其他組合以獲得所需塗佈組合物。特定反應物之選擇在熟習此項技術者之技能範圍內。塗層之梯度組成可藉由在沈積反應產物形成塗層期間改變饋入反應室中之反應物的組成或藉由使用重疊沈積區(例如腹板法)來獲得。塗層可藉由許多沈積技術之一來形成，諸如電漿增強化學氣相沈積(PECVD)、射頻電漿增強化學氣相沈積(RFPECVD)、膨脹熱電漿化學氣相沈積

(ETPCVD)、濺鍍(包括反應性濺鍍)、電子迴旋共振電漿增強化學氣相沈積(ECRPECVD)、感應耦合電漿增強化學氣相沈積(ICPECVD)或其組合。塗層厚度通常在約10 nm至約10000 nm之範圍內，在一些實施例中約10 nm至約1000 nm，且在一些實施例中約10 nm至約200 nm。

阻隔膜沿法線軸量測之對光譜之可見光部分的平均透射率可為至少約75%(在一些實施例中為至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)。在一些實施例中，阻隔膜在400 nm至1400 nm之範圍內具有至少約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。

其他適合之阻隔膜包括層合於聚合物膜上之可撓性薄玻璃及沈積於聚合物膜上之玻璃。

壓敏黏著劑

一般技術者熟知PSA具有包括以下之性質：(1)持久性強黏性、(2)僅需指壓之黏著性、(3)足以保持於黏附體上之能力及(4)足以可自黏附體乾淨移除之黏結強度。已發現較好地起PSA作用之材料為經設計及調配以展現必需黏彈性質從而使得黏性、剝離黏著力及剪切保持力得到所需平衡之聚合物。

一種適用於鑑別壓敏黏著劑之方法為達奎準則(Dahlquist criterion)。此準則將壓敏黏著劑定義為1秒蠕變柔量大於 1×10^{-6} 平方公分/達因之黏著劑，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, 該文獻以引用的方式併入本文中。或者, 因為大致上模數為蠕變柔量之倒數, 所以壓敏黏著劑可定義為儲存模數小於約 1×10^6 達因/平方公分之黏著劑。

適用於實施本發明之PSA通常不會流動且具有足夠阻隔性質以減緩或最小化氧氣及水分經由黏著膠合線之滲入。又, 本文所揭示之PSA一般可透射可見光及紅外光以使得其不會干擾可見光之吸收(例如被光伏打電池吸收)。PSA沿法線軸量測之對光譜之可見光部分的平均透射率可為至少約75%(在一些實施例中為至少約80%、85%、90%、92%、95%、97%或98%)。在一些實施例中, PSA在400 nm至1400 nm之範圍內具有至少約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。例示性PSA包括丙烯酸酯、聚矽氧、聚異丁烯、尿素及其組合。一些適用市售PSA包括UV可固化PSA, 諸如以商標「ARclear 90453」及「ARclear 90537」購自Adhesive Research, Inc. (Glen Rock, PA)之PSA; 及丙烯酸系光學透明PSA, 例如以商標「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8171」、「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172」及「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172P」購自3M Company(St. Paul, MN)。

在一些實施例中, 適用於實施本發明之PSA的模數(拉伸模數)為至多50,000 psi(3.4×10^8 Pa)。拉伸模數可例如藉由

拉伸測試儀器來量測，諸如以商標「INSTRON 5900」購自Instron(Norwood, MA)之測試系統。在一些實施例中，PSA之拉伸模數為至多40,000、30,000、20,000或10,000 psi(2.8×10^8 Pa、 2.1×10^8 Pa、 1.4×10^8 Pa或 6.9×10^8 Pa)。

在一些實施例中，適用於實施本發明之PSA為丙烯酸系PSA。如本文中所使用，術語「丙烯酸系物」或「丙烯酸酯」包括具有至少一個丙烯酸系或甲基丙烯酸系基團之化合物。適用丙烯酸系PSA可例如藉由合併至少兩種不同單體(第一及第二單體)來製備。適合之例示性第一單體包括丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酮-戊酯、丙烯酸異戊酯、丙烯酸第二丁酯及丙烯酸異壬酯。適合之例示性第二單體包括(甲基)丙烯酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、順丁烯二酸及反丁烯二酸)、(甲基)丙烯酸醯胺(例如丙烯酸醯胺、甲基丙烯酸醯胺、N-乙基丙烯酸醯胺、N-羥基乙基丙烯酸醯胺、N-辛基丙烯酸醯胺、N-第三丁基丙烯酸醯胺、N,N-二甲基丙烯酸醯胺、N,N-二乙基丙烯酸醯胺及N-乙基-N-二羥基乙基丙烯酸醯胺)、(甲基)丙烯酸酯(例如丙烯酸2-羥基乙酯或甲基丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸第三丁酯或丙烯酸異冰片酯)、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基己內醯胺、 α -烯烴、乙烯基醚、烯丙醚、苯乙烯類單體或順丁烯二酸酯。

丙烯酸系PSA亦可藉由調配物中包括交聯劑來製備。例示性交聯劑包括可共聚合多官能性烯系不飽和單體(例如

1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、異戊四醇四丙烯酸酯及1,2-乙二醇二丙烯酸酯)；烯系不飽和化合物，其在激發態下能夠提取氫(例如丙烯酸化二苯甲酮，諸如美國專利第4,737,559號(Kellen等人)中所述；對丙烯醯氧基-二苯甲酮，其購自 Sartomer Company(Exton, PA)；美國專利第5,073,611號(Rehmer等人)中所述之單體，包括對-N-(甲基丙烯醯基-4-氧雜伸戊基)-胺甲醯氧基二苯甲酮、N-(苯甲醯基-對伸苯基)-N'-(甲基丙烯醯氧基亞甲基)-碳化二亞胺及對丙烯醯氧基-二苯甲酮)；基本上不含烯烴不飽和性且能夠與羧酸基(例如上述第二單體中)反應之非離子性交聯劑(例如1,4-雙(伸乙基亞胺基羰基胺基)苯；4,4-雙(伸乙基亞胺基羰基胺基)二苯基甲烷；1,8-雙(伸乙基亞胺基羰基胺基)辛烷；二異氰酸1,4-伸甲苯酯；二異氰酸1,6-伸己酯、N,N'-雙-1,2-伸丙基異鄰苯二甲醯胺、二環氧化物、二酸酐、雙(醯胺)及雙(醯亞胺))；及基本上不含烯烴不飽和性、與第一及第二單體不可共聚合且在激發態下能夠提取氫之非離子性交聯劑(例如2,4-雙(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)苯基)-s-三嗪；2,4-雙(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基)苯基)-s-三嗪；2,4-雙(三氯甲基)-6-(3,4,5-三甲氧基)苯基)-s-三嗪；2,4-雙(三氯甲基)-6-(2,4-二甲氧基)苯基)-s-三嗪；如美國專利第4,330,590號(Vesley)中所述之2,4-雙(三氯甲基)-6-(3-甲氧基)苯基)-s-三嗪；2,4-雙(三氯甲基)-6-萘次甲基-s-三嗪及如美國專利第4,329,384號(Vesley)中所述之2,4-雙(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)萘次甲基-

s-三嗪)。

通常，第一單體之用量以100份共聚物之總重量計為80-100重量份(pbw)，且第二單體之用量以100份共聚物之總重量計為0-20 pbw。交聯劑之用量以單體組合重量計可為0.005重量%至2重量%，例如約0.01重量%至約0.5重量%或約0.05重量%至0.15重量%。

適用於實施本發明之丙烯酸系PSA可例如藉由無溶劑、本體、自由基聚合方法(例如使用加熱、電子束輻射或紫外線輻射)製備。該等聚合通常由聚合引發劑(例如光引發劑或熱引發劑)促進。適合之例示性光引發劑包括安息香醚，諸如安息香甲醚及安息香異丙醚；經取代之安息香醚，諸如大茴香偶姻甲醚；經取代之苯乙酮，諸如2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮；及經取代之 α -酮醇，諸如2-甲基-2-羥基苯丙酮。市售光引發劑之實例包括IRGACURE 651及DAROCUR 1173，兩者皆購自Ciba-Geigy Corp. (Hawthorne, NY)；及LUCERIN TPO，購自BASF (Parsippany, NJ)。適合之熱引發劑的實例包括(但不限於)過氧化物，諸如過氧化二苯甲醯、過氧化二月桂基、甲基乙基酮過氧化物、氫過氧化異丙苯、過氧二碳酸二環己酯以及2,2-偶氮-雙(異丁腈)及過苯甲酸第三丁酯。市售熱引發劑之實例包括VAZO 64，購自ACROS Organics (Pittsburgh, PA)；及LUCIDOL 70，購自Elf Atochem North America (Philadelphia, PA)。聚合引發劑之用量有效促進單體聚合(例如以100份總單體含量計，0.1重量份至約5.0

重量份或0.2重量份至約1.0重量份)。

若使用光交聯劑，則經塗佈之黏著劑可曝露於波長為約250 nm至約400 nm之紫外線輻射。在此波長範圍內，黏著劑交聯所需之輻射能為約100毫焦耳/平方公分至約1,500毫焦耳/平方公分，或更尤其約200毫焦耳/平方公分至約800毫焦耳/平方公分。

適用無溶劑聚合方法揭示於美國專利第4,379,201號(Heilmann等人)中。起初，第一單體與第二單體之混合物可藉由在惰性環境下使混合物曝露於UV輻射足以形成可塗佈基劑漿狀物之時間而與一部分光引發劑聚合，且隨後添加交聯劑及剩餘光引發劑。接著可將含有交聯劑之此最終漿狀物(例如在23°C下其布絡克菲爾德黏度(Brookfield viscosity)可為約100厘泊至約6000厘泊，如使用4號LTV軸以60轉/分鐘量測)塗佈於第二聚合物膜基板上。一旦將漿狀物塗佈於第二聚合物膜基板上，則可在惰性環境(例如氮氣、二氧化碳、氬氣及氫氣，其不包括氧氣)下進行進一步聚合及交聯。充分惰性氛圍可藉由用UV輻射或e光束可透過之聚合物膜(諸如經聚矽氧處理之PET膜)覆蓋光活性漿狀物層及在空氣中照射穿過該膜來達成。

在一些實施例中，適用於實施本發明之PSA包含聚異丁烯。聚異丁烯在主鏈或側鏈中可具有聚異丁烯骨架。適用聚異丁烯可例如藉由在路易斯酸催化劑(Lewis acid catalyst)(例如氯化鋁或三氟化硼)存在下使異丁烯單獨或與正丁烯、異戊二烯或丁二烯之組合聚合來製備。

適用聚異丁烯材料購自若干個製造商。均聚物例如以商標「OPPANOL」及「GLISSOPAL」(例如OPPANOL B15、B30、B50、B100、B150及B200及GLISSOPAL 1000、1300及2300)購自BASF Corp.(Florham Park, NJ)；以商標「SDG」、「JHY」及「EFROLEN」購自United Chemical Products (UCP)(St. Petersburg, Russia)。聚異丁烯共聚物可藉由在少量(例如至多30、25、20、15、10或5重量%)另一單體(例如苯乙烯、異戊二烯、丁烯或丁二烯)存在下使異丁烯聚合來製備。適合之例示性異丁烯/異戊二烯共聚物以商標「EXXON BUTYL」(例如EXXON BUTYL 065、068及268)購自Exxon Mobil Corp.(Irving, TX.)；以商標「BK-1675N」購自UCP及以商標「LANXESS」(例如LANXESS BUTYL 301、LANXESS BUTYL 101-3及LANXESS BUTYL 402)購自Sarnia(Ontario, Canada)。適合之例示性異丁烯/苯乙烯嵌段共聚物以商標「SIBSTAR」購自Kaneka (Osaka, Japan)。適合之其他例示性聚異丁烯樹脂例如以商標「VISTANEX」購自Exxon Chemical Co.、以商標「HYCAR」購自Goodrich Corp. (Charlotte, NC)及以商標「JSR BUTYL」購自Japan Butyl Co., Ltd. (Kanto, Japan)。

適用於實施本發明之聚異丁烯可具有各種分子量及各種黏度。多種不同分子量及黏度之聚異丁烯可購得。

在包含聚異丁烯之PSA的一些實施例中，PSA進一步包含氫化烴增黏劑(在一些實施例中為聚(環烯))。在一些此

等實施例中，以PSA組合物之總重量計，約5重量%至90重量%氫化烴增黏劑(在一些實施例中為聚(環烯))與約10重量%至95重量%聚異丁烯摻合。適用聚異丁烯PSA包括包含氫化聚(環烯)及聚異丁烯樹脂之黏著劑組合物，諸如國際專利申請公開案第WO 2007/087281號(Fujita等人)中所揭示之組合物。

「氫化」烴增黏劑組分可包括部分氫化樹脂(例如具有任何氫化率)、完全氫化樹脂或其組合。在一些實施例中，氫化烴增黏劑為完全氫化，其可降低PSA之透濕性且改良與聚異丁烯樹脂之相容性。氫化烴增黏劑通常為氫化環脂族樹脂、氫化芳族樹脂或其組合。舉例而言，一些增黏性樹脂為藉由使熱分解石油精所產生之C9餾份共聚合所獲得之氫化C9型石油樹脂、藉由使熱分解石油精所產生之C5餾份共聚合所獲得之氫化C5型石油樹脂、或藉由使熱分解石油精所產生之C5餾份與C9餾份之組合共聚合所獲得之氫化C5/C9型石油樹脂。C9餾份可包括例如節、乙烯基-甲苯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯或其組合。C5餾份可包括例如戊烷、異戊二烯、吡啶、1,3-戊二烯或其組合。在一些實施例中，氫化烴增黏劑為氫化聚(環烯)聚合物。在一些實施例中，氫化聚(環烯)為氫化聚(二環戊二烯)，其可向PSA提供優點(例如低透濕性及透明度)。增黏性樹脂通常為非晶形且重量平均分子量不大於5000公克/莫耳。

一些適合之氫化烴增黏劑以商標「ARKON」(例如

ARKON P或ARKON M)購自 Arakawa Chemical Industries Co., Ltd.(Osaka, Japan)；以商標「ESCOREZ」購自 Exxon Chemical.；以商標「REGALREZ」(例如 REGALREZ 1085、1094、1126、1139、3102及6108)購自 Eastman (Kingsport, TN)；以商標「WINGTACK」(例如 WINGTACK 95及RWT-7850)樹脂購自 Cray Valley(Exton, PA)；以商標「PICCOTAC」(例如 PICCOTAC 6095-E、8090-E、8095、8595、9095及9105)購自 Eastman；以商標「CLEARON」以級別 P、M及K購自 Yasuhara Chemical(Hiroshima, Japan)；以商標「FORAL AX」及「FORAL 105」購自 Hercules Inc. (Wilmington, DE)；以商標「PENCEL A」、「ESTERGUM H」、「SUPER ESTER A」及「PINECRYSTAL」購自 Arakawa Chemical Industries Co., Ltd. (Osaka, Japan)；以商標「EASTOTAC H」購自 Eastman；及以商標「IMARV」購自 Idemitsu Petrochemical Co. (Tokyo, Japan)。

適用於實施本發明之PSA(包括上述PSA之任一實施例)視情況包含uv吸收劑(UVA)、受阻胺光穩定劑或抗氧化劑中之至少一者。適用UVA之實例包括以上結合多層膜基板所述之UVA(例如以商標「TINUVIN 328」、「TINUVIN 326」、「TINUVIN 783」、「TINUVIN 770」、「TINUVIN 479」、「TINUVIN 928」及「TINUVIN 1577」購自 Ciba Specialty Chemicals Corporation之UVA)。當使用UVA時，以壓敏黏著劑組合物之總重量計，其用量可為約0.01重量

%至3重量%。適用抗氧化劑之實例包括基於受阻酚之化合物及基於磷酸酯之化合物及以上結合多層膜基板所述之抗氧化劑(例如以商標「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 1076」及「IRGAFOS 126」購自Ciba Specialty Chemicals Corporation之抗氧化劑及丁基化羥基甲苯(BHT))。當使用抗氧化劑時，以壓敏黏著劑組合物之總重量計，其用量可為約0.01重量%至2重量%。適用穩定劑之實例包括基於酚之穩定劑、基於受阻胺之穩定劑(例如包括以上結合多層膜基板所述之穩定劑及以商標「CHIMASSORB」(諸如「CHIMASSORB 2020」)購自BASF之穩定劑)、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。當使用該等化合物時，以壓敏黏著劑組合物之總重量計，其用量可為約0.01重量%至3重量%。

在一些實施例中，本文所揭示之PSA層的厚度為至少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層之厚度為至多約0.2 mm(在一些實施例中，為至多0.15、0.1或0.075 mm)。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 mm至0.1 mm之範圍內。

一旦PSA層已塗覆於第二聚合物膜基板上，則所曝露之主要表面可暫時由離型襯墊保護，隨後塗覆於本文所揭示之阻隔膜上。適用離型襯墊之實例包括塗有例如聚矽氧之牛皮紙；聚丙烯膜；氟聚合物膜，諸如以商標

「TEFLON」購自 E.I. du Pont de Nemours and Co. 之膜；及塗有例如聚矽氧或碳氟化合物之聚酯及其他聚合物膜。

在不希望受理論束縛之情況下，咸信本發明之阻隔組合中的 PSA 層用以保護阻隔組合免受可由高 CTE 第二聚合物膜基板(例如氟聚合物)引起之熱應力。此外，甚至在第一聚合物膜基板與第二聚合物膜基板之間的 CTE 失配相對低(例如小於 40 ppm/K)之實施例中，PSA 層充當使第二聚合物膜基板連接於沈積於第一聚合物膜基板(例如 CTE 為至多 50 ppm/K)上之阻隔膜的適宜構件。當 PSA 層含有 UVA、HALS 或抗氧化劑中之至少一者時，其可進一步向阻隔膜提供保護以防被 UV 光降解。

其他視情況存在之特點

本發明之組合可視情況含有乾燥劑。在一些實施例中，本發明之組合基本上不含乾燥劑。「基本上不含乾燥劑」意謂乾燥劑可存在，但其量不足以有效地乾燥光伏打模組。基本上不含乾燥劑之組合包括組合中未併入乾燥劑之組合。

各種功能層或塗層可視情況添加至本文所揭示之組合中以改變或改良其物理或化學性質。例示性適用層或塗層包括可見光及紅外光透射導電層或電極(例如由氧化銻錫形成)；抗靜電塗層或膜；阻燃劑；耐磨或硬塗層材料；光學塗層；防霧材料；抗反射塗層；抗塗污塗層；偏光塗層；防污材料；稜鏡膜；其他黏著劑(例如壓敏黏著劑或熱熔性黏著劑)；促進黏著於相鄰層之底塗劑；其他 UV 保

護層；及當阻隔組合以黏著性輥形式使用時使用之低黏著力背膠材料。此等組分可例如併入阻隔膜中或可塗覆於聚合物膜基板之表面上。

可併入本文所揭示之組合中的其他視情況存在之特點包括圖形及間隔結構。舉例而言，本文所揭示之組合可經處理而具有墨水或其他印刷標記，諸如用於顯示產品識別、定向或比對資訊、廣告或品牌資訊、裝飾或其他資訊。該等墨水或印刷標記可使用此項技術中已知之技術提供(例如網版印刷、噴墨印刷、熱轉移印刷、活版印刷、平版印刷、彈性凸版印刷、點刻印刷及雷射印刷)。間隔結構可例如包括於黏著劑中以維持特定膠合線厚度。

本發明之組合宜使用各種技術組裝。舉例而言，壓敏黏著劑層可為位於離型襯墊上或兩個離型襯墊之間的轉移PSA。在移除離型襯墊後，可使用轉移黏著劑使第二聚合物膜基板與沈積於第一聚合物膜基板上之阻隔膜層合。在另一實例中，PSA可塗佈於第二聚合物膜基板及/或沈積於第一聚合物膜基板上之阻隔膜上，隨後使第一與第二聚合物膜基板層合在一起。在另一實例中，無溶劑黏著劑調配物例如可塗佈於第二聚合物膜基板與沈積於第一聚合物膜基板上之阻隔膜之間。隨後，調配物可藉由如上文所述之加熱或輻射來固化以提供本發明之組合。

本發明之組合適用於例如封裝太陽能裝置。在一些實施例中，組合安置於光伏電池上、其上方或其周圍。因此，本發明提供一種包含將本文所揭示之組合塗覆於光伏

打電池之前表面上的方法。適合之太陽能電池包括已用各具有使太陽能轉化為電力之獨特吸收光譜的各種材料開發之太陽能電池。各類型之半導體材料將具有特徵性帶隙能，使其在特定波長之光下最有效地吸收光，或更確切而言，吸收跨越太陽光譜之一部分的電磁輻射。用於製備太陽能電池及其太陽光吸收帶邊緣波長之材料的實例包括：結晶矽單接面(約400 nm至約1150 nm)、非晶形矽單接面(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)、GaA多接面(約350 nm至約1750 nm)。此等半導體材料吸收帶邊緣左側之較短波長通常介於300 nm與400 nm之間。熟習此項技術者瞭解，正在開發用於自身具有獨特較長波長吸收帶邊緣之更有效太陽能電池的新材料。在一些實施例中，本文所揭示之組合安置於CIGS電池上、其上方或其周圍。在本發明之阻隔組合的一些實施例中，施用組合之太陽能裝置(例如光伏打電池)包含可撓性膜基板。

阻隔組合亦可適用於例如顯示器，諸如電泳、電鍍及OLED顯示器。

本發明之實施例及優點進一步由以下非限制性實例來說明，但此等實例中所述之特定材料及其量以及其他條件及詳情不應解釋為過度地限制本發明。

實例

材料

90% Si/10% Al靶材係獲自 Academy Precision Materials Inc. (Albuquerque, NM)。

99.999% Si靶材係獲自 Academy Precision Materials Inc. (Albuquerque, NM)。

8172P：「3M光學透明黏著劑8172P」，購自3M Company (St. Paul, MN)。

ETFE：表面經處理(C處理)之乙烯-四氟乙烯膜，以商品名稱「NORTON® ETFE」購自 St. Gobain Performance Plastics(Wayne, NJ)。

ADCO PVA：封裝材料，以商品名稱「HELIOBOND PVA 100 EVA」購自 ADCO Products, Inc. (Michigan Center, MI)。

Etimex 496.10：封裝材料，以商品名稱「VISTASOLAR® 496.10」購自 Etimex(Dietenheim, Germany)。

「JURASOL TL」：封裝材料，購自 jura-plast GmbH (Reichenschwand Germany)。

Madico TAPE：背板膜，以商標「TAPE」購自 Madico (Woburn, MA)。

N-正丁基-氮雜-2,2-二甲氧基矽雜環戊烷係獲自 Gelest, Inc. (Morrisville, PA)。

PSA-A：根據PCT公開案 WO 2007087281(Fujita等人)之實例4製備的壓敏黏著劑(PSA)，除了橡膠/增黏劑比率為75/25而非60/40及橡膠使用2份B80比1份B50。

PVDF膜：聚偏二氟乙烯膜，以商標(ROWLAR Film

FEO-MG-000 C) 獲自 Rowland Technologies(Wallingford CT)。實例使用 0.05 mm(0.002吋)厚的膜。

「SR-833S」：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯，得自 Sartomer USA, LLC(Exton, PA)。

「SCOTCHCAL 3640 GPS」：耐候性覆膜型黏著膜，購自 3M Company(St. Paul, MN)。

不鏽鋼厚薄規：一卷不鏽鋼量規，以商標「Starrett 666-1厚薄規」購得。實例使用 25微米(0.001吋)厚的量規。

鍍錫銅箔：購自 Ulbrich(North Haven CT)。實例使用 0.035mm厚×12 mm寬×128 mm長的條帶。

UV-PET：UV聚對苯二甲酸乙二酯膜，以名稱「XST-6578」購自 DuPont Teijin Films(Hopewell VA)。

T型剝離測試方法

將具有阻隔塗層之膜切成 20 cm(8吋)×30.5 cm(12吋)之矩形部分。接著將此等部分置於含有底部背板(Madico TAPE)、相鄰於該背板之封裝材料層及位於封裝材料層上之阻隔膜的層合構造中，其中阻隔塗層朝向封裝材料。在 150°C 及 10^5 Pa(1個大氣壓)壓力下使構造層合 12分鐘。沿 20 cm長的邊緣將兩片約 25 mm寬×20 cm長之塑膠材料置於阻隔膜與黏著劑層之間以形成未黏合邊緣。接著將所得層合物切成 25 mm寬×152 mm長之條帶，以使一端含有 25 mm未黏合末端，將該等未黏合末端置於測試機器之夾持型夾具中。根據 ASTM D1876-08「黏著劑抗剝離性之標準

測試方法(Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives)(T型剝離測試)」將膜之兩個未黏合末端置於張力測試機中。使用12.7 mm之夾距且使用254 mm/min(10吋/分鐘)之剝離速度。除非另外規定，否則根據ASTM D1876-08完成T型剝離測試。量測三個樣品之平均剝離力且求平均值以產生結果。

捲曲度測試方法

如2006年AWEB會議論文集(Association of Industrial Metallizers, Coaters and Laminators, Applied Web Handling Conference Proceedings, 2006)中提供之Ronald P. Swanson的「Measurement of Web Curl」中所述進行捲曲度量測。將一對約3 cm長的插腳插入垂直安置之鋁板中來構建捲曲度測量儀。該等插腳水平安置且間隔約56 mm。使用已知直徑之圓柱體校準捲曲度測量儀。圓柱體之曲率為圓柱體半徑之倒數。將各圓柱體置於插腳上以使得圓柱體由插腳支撐。在鋁板上描繪各圓柱體之外徑以提供已知恆定曲率之線。如下測試約10 cm長及1.3 cm寬之樣品：將該等樣品帶置於插腳上及藉由觀察樣品末端如何與鋁板上所繪之恆定曲率線對準來測定曲率。捲曲度依據樣品帶之曲率測定。捲曲度測量儀能夠精確地量測捲曲度達 0.25 m^{-1} 之解析度。

將另一對水平安置之約3 cm長的插腳以約84 mm之間距插入鋁板中。以與使用第一對插腳量測10 cm長之樣品的曲率相同之方式，使用此等插腳量測15 cm長之樣品的曲

率。

製備實例1-ETFE(0.13 mm)/阻隔層

用氮氣電漿處理乙烯-四氟乙烯(ETFE)載體膜，接著分別用丙烯酸酯、氧化矽鋁(SiAlO_x)、次氧化矽(SiO_x)、第二丙烯酸酯及第二SiAlO_x層之阻隔層覆蓋。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)中所述之塗佈機的真空塗佈機上製備阻隔組合之實例。個別層形成如下：

(層1-光滑聚合物層)將一卷300公尺長的表面經處理(經C處理)之0.127 mm厚×356 mm寬ETFE膜以C處理面朝「上」及未經C處理面與塗佈滾筒接觸之形式裝入卷軸式真空加工室中。抽吸真空室將室壓降至 2×10^{-5} 托。腹板速度設定為3.7公尺/分鐘，同時維持膜之背面與冷卻至-10°C之塗佈滾筒接觸。在ETFE膜之背面與滾筒接觸的情況下，用藉由在0.05 kW功率存在下在磁增強陰極上流過100標準立方公分/分鐘(sccm)氮氣所形成之氮氣電漿(以商標「ENI DCG-100」獲自ENI Products(Rochester, NY))處理正面膜表面。在氮氣電漿處理後立即用三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯「SR-833S」塗佈膜。在塗佈之前，使該二丙烯酸酯脫氣至20毫托(2.7 Pa)之壓力，且經由以60 kHz頻率操作之超音波霧化器(Sono-Tek Corporation, Milton, NY)以1.0 mL/min之流速抽吸入維持於260°C之加熱汽化室中。所得單體蒸汽流冷凝於膜表面上且使用以9.0 kV及3.0 mA操作之複絲電子槍進行電子束曝露後聚合形成725 nm丙烯酸酯

層。

(層2-無機層)在丙烯酸酯沈積後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，立即將SiAlO_x層濺鍍沈積於60公尺長的經電漿處理且塗有丙烯酸酯之ETFE膜表面上。使用兩個交流電(AC)電源供應器(以商標「PE-II」獲自Advanced Energy(Fort Collins, CO))控制兩對陰極，其中每一陰極容納兩種靶材。各陰極對含有兩種90% Si/10% Al靶材。在濺鍍沈積期間，使用來自各電源供應器之電壓信號作為比例-積分-微分控制迴路(proportional-integral-differential control loop)之輸入以維持禁止之氧氣流至各陰極對。AC電源供應器各使用3500瓦功率及含有950 sccm氬氣與70 sccm氧氣之總氣體混合物，在3.4毫托(0.45 Pa)之濺鍍壓力下濺鍍90% Si/10% Al靶材。由此得到沈積於丙烯酸酯塗層上之30 nm厚的SiAlO_x層。

(層3-無機層)在SiAlO_x沈積後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，立即使用99.999% Si靶材將次氧化矽(SiO_x，其中 $x < 2$)黏結層濺鍍沈積於同一60公尺長的塗有SiAlO_x及丙烯酸酯之ETFE膜表面上。使用1000瓦脈衝DC功率(獲自Advanced Energy)，在90 kHz頻率、4.4微秒反向時間及設定為10% DC電壓之反向電壓下，使用含有10 sccm氧氣之氣體混合物，在2毫托(0.27 Pa)之濺鍍壓力下濺鍍SiO_x，以在SiAlO_x層上提供5 nm厚的SiO_x層。

(層4-保護性聚合物層)在SiO_x層沈積後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，立即使用與第一丙烯酸酯層相同之條件，

在同一60公尺長的腹板上塗佈及交聯第二丙烯酸酯，但除了以下：使用以9 kV及0.41 mA操作之複絲固化槍進行電子束交聯。由此得到725 nm丙烯酸酯層。

(層5-無機層)在腹板以3.7公尺/分鐘單獨通過卷軸式真空加工室時，使用與上述相同之條件將第二SiAlO_x濺鍍沈積於同一60公尺長的腹板上。由此得到沈積於第二丙烯酸酯層上之30 nm厚的SiAlO_x層。

所得堆疊展現以0°入射角量測之平均光譜透射率 $T_{vis}=91.1\%$ (藉由對400 nm與1400 nm之間的透射率百分數求平均值所測定)。根據ASTM F-1249，在50°C及100%相對濕度(RH)下，使用以商標「MOCON PERMATRAN-W」型號700獲自MOCON, Inc. (Minneapolis, MN)之水蒸氣穿透率(WVTR)測試器量測水蒸氣穿透率。結果為每天0.007 g/m²。接著將層合物置於85°C及85% RH之環境室中持續1000小時之時段。老化後之平均透射率經測定為91.0%且WVRT經測定為每天0.018 g/m²。結果概括於表1中。

製備實例2-PET(0.13 mm)/阻隔層

首先在進入的腹板之黏著底漆表面上用氮氣電漿單程處理UV穩定化聚對苯二甲酸乙二酯(上述UV-PET)載體膜。接著在沈積室中使UV-PET膜重新定向以在後續通過中沈積於進入的腹板之未上底漆表面上。用氮氣電漿處理UV-PET之未上底漆表面，接著分別用丙烯酸酯、SiAlO_x、SiO_x、第二丙烯酸酯及第二SiAlO_x層之阻隔層覆蓋。個別電漿及層形成如下：

(電漿 1-在 UV-PET 之上底漆表面上進行電漿處理)將一捲 450 m 長的 0.127 mm 厚 × 356 mm 寬 UV-PET 膜裝入卷軸式真空加工室中，其中黏著底漆(對於基於溶劑之材料)之表面朝「上」及未上底漆面與塗佈滾筒接觸。抽吸真空室將室壓降至 2×10^{-5} 托。腹板速度維持於 3.7 公尺/分鐘，同時維持膜之背面與冷卻至 -10°C 之塗佈滾筒接觸。在 UV-PET 膜之背面與滾筒接觸之情況下，以類似於製備實例 1 中之層 1 的方式，用藉由在 0.02 kW 功率存在下在磁增強陰極上流過 100 sccm 氮氣所形成之氮氣電漿處理 350 m 長的正面(黏著底漆)膜表面。

(層 1-光滑聚合物層)接著將真空加工室氣體排至大氣中且使 350 m 長的經電漿處理之 UV-PET 膜重新定向以使得 UV-PET 之未上底漆面朝「上」且 UV-PET 之黏著底漆且經電漿處理的面與塗佈滾筒接觸。再次抽吸真空室將室壓降至 2×10^{-5} 托。腹板速度維持於 3.7 公尺/分鐘，同時維持膜之背面與冷卻至 -10°C 之塗佈滾筒接觸。在 UV-PET 膜之背面與滾筒接觸之情況下，以類似於製備實例 1 中之層 1 的方式，用氮氣電漿處理 350 m 長的未上底漆膜表面且用三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯塗佈。

(層 2-無機層)在丙烯酸酯沈積後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，以類似於前一實例中之層 2 的方式，立即將 SiAlO_x 層濺鍍沈積於 100 公尺長的經電漿處理且塗有丙烯酸酯之 UV-PET 膜表面上，但除了以下；總氣體混合物含有 950 sccm 氮氣及 65 sccm 氧氣，濺鍍壓力為 3.5 毫托(0.47

Pa)。由此得到沈積於丙烯酸酯塗層上之30 nm厚的SiAlO_x層。

(層3-無機層)在SiAlO_x沈積後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，以類似於製備實例1中之層3的方式，立即將次氧化矽(SiO_x，其中x<2)黏結層濺鍍沈積於同一100公尺長的塗有SiAlO_x及丙烯酸酯之UV-PET膜表面上。

(層4-保護性聚合物層)在SiO_x層沈積後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，以類似於製備實例1中之層4的方式，立即在同一100公尺長的腹板上塗佈及交聯第二丙烯酸酯。

(層5-無機層)在腹板以3.7公尺/分鐘單獨通過卷軸式真空加工室時，使用與上述相同之條件將第二SiAlO_x濺鍍沈積於同一100公尺長的腹板上。由此得到沈積於第二丙烯酸酯層上之30 nm厚的SiAlO_x層。

所得堆疊展現以0°入射角量測之平均光譜透射率 $T_{vis}=90.0\%$ (藉由對400 nm與1400 nm之間的透射率T百分數求平均值所測定)。根據ASTM F-1249，在50°C及100%相對濕度(RH)下，使用以商標「MOCON PERMATRAN-W」型號700獲自MOCON, Inc. (Minneapolis, MN)之WVTR測試器量測水蒸氣穿透率。結果低於系統之每天0.005 g/m²偵測極限。接著將層合物置於85°C及85% RH之環境室中持續1000小時之時段。老化後之平均透射率經測定為89.6%且WVRT經測定為每天0.013 g/m²。結果概括於表1中。

製備實例3-PET(0.13 mm)/含矽烷之阻隔層

首先在進入的腹板之黏著底漆表面或背面上用氮氣電漿單程處理UV穩定化聚對苯二甲酸乙二酯(上述UV-PET)載體膜。接著在沈積室中使UV-PET膜重新定向以在後續通過中沈積於進入的腹板之未上底漆表面或正面上。用氮氣電漿處理UV-PET之正面，接著分別用丙烯酸酯、SiAlO_x、含有矽烷偶合劑之第二丙烯酸酯及第二SiAlO_x層之阻隔層覆蓋。個別電漿及層形成如下：

(電漿1-在UV-PET之上底漆表面上進行電漿處理)如製備實例2之電漿1描述中所述，將一卷450 m長的0.127 mm厚×356 mm寬UV-PET膜裝入卷軸式真空加工室中且進行氮氣電漿處理。

(層1-光滑聚合物層)接著將真空加工室氣體排至大氣中且使350 m長的經電漿處理UV-PET膜重新定向以使得UV-PET之未上底漆面朝「上」且UV-PET之黏著底漆且經電漿處理的面與塗佈滾筒接觸。再次抽吸真空室將室壓降至 2×10^{-5} 托。腹板速度維持於3.7公尺/分鐘，同時維持膜之背面與冷卻至-10°C之塗佈滾筒接觸。在UV-PET膜之背面與滾筒接觸之情況下，以類似於製備實例1中之層1的方式，用氮氣電漿處理350 m長的未上底漆膜表面且用三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯塗佈。

(層2-無機層)在丙烯酸酯沈積後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，以類似於製備實例1中之層2的方式，立即將SiAlO_x層濺鍍沈積於100公尺長的經電漿處理且塗有丙烯酸酯之UV-PET膜表面上。

(層3-保護性聚合物層)在SiAlO_x層沈積後且在膜仍與滾筒接觸之情況下，以類似於製備實例1中之層4的方式，立即在同一100公尺長的腹板上塗佈及交聯第二丙烯酸酯，但除了以下；將偶合劑N-正丁基氮雜-2,2-二甲氧基矽雜環戊烷(以「CYCLIC AZA SILANE 1932.4」購自Gelest (Morrisville, PA))以3質量%添加至經脫氣之SR-833S中，隨後經霧化器泵送。所得單體混合物形成蒸汽流，其冷凝於膜表面上且在以9.0 kV及0.45 mA操作之複絲電子槍進行電子束曝露後聚合形成725 nm丙烯酸酯層。

(層4-無機層)在腹板以3.7公尺/分鐘單獨通過卷軸式真空加工室時，使用與製備實例1中之層5相同的條件，將第二SiAlO_x濺鍍沈積於同一100公尺長的腹板上。由此得到沈積於第二丙烯酸酯層上之30 nm厚的SiAlO_x層。

所得堆疊展現以0°入射角量測之平均光譜透射率 $T_{vis}=91.1\%$ (藉由對400 nm與1400 nm之間的透射率T百分數求平均值所測定)。根據ASTM F-1249，在50°C及100%相對濕度(RH)下，使用以商標「MOCON PERMATRAN-W」型號700獲自MOCON, Inc. (Minneapolis, MN)之WVTR測試器量測水蒸氣穿透率。結果低於系統之每天0.005 g/m²偵測極限。接著將層合物置於85°C及85% RH之環境室中持續1000小時之時段。老化後之平均透射率經測定為89.7%且WVRT經測定為每天0.186 g/m²。結果概括於表1中。

實例1-ETFE(0.13 mm)/「8172P」/阻隔層/PET(0.13 mm)

在類似於GBC Pro-Tech Orca II(購自GBC Pro-Tech(De Forest, WI))之卷軸式、橡膠與鋼輥式層合機上製備層合阻隔組合之實例。層合結構形成如下。

將來自製備實例2之阻隔膜以經塗佈之堆疊面朝「上」及未經塗佈之堆疊面朝空轉面的形式裝入卷軸式層合機中。將一捲300公尺雙面離型襯墊50微米丙烯酸系壓敏黏著劑(「3M OPTICALLY CLEAR ADHESIVE 8172P」)裝入同一層合機中，其中將「上」側襯墊剝離且重繞於輔助重繞機上。經由橡膠與鋼輥系統使兩個膜接觸。使用彈簧閘控制各膜之張力以使得所得層合物為平坦的。控制層合壓力之氣缸致動器設定為 2.6×10^5 Pa(38 psi)。在兩個膜之整個層合過程中腹板速度維持於4.6 m/min(15呎/分鐘)。橡膠輥與鋼輥皆保持在室溫下。將由製備實例2之膜、黏著劑及離型襯墊組成之所得層合構造與丙烯酸系壓敏黏著劑一起重繞於卷輥之「外側」。

移出輸出的層合構造輥且以離型襯墊朝「上」及製備實例2之膜的未塗佈面朝空轉輪之形式裝入層合機中。剝離殘餘離型襯墊以暴露黏著劑且重繞於輔助重繞機上。將一捲300公尺長的125微米雙面經C處理之ETFE裝入同一層合機中。經由橡膠與鋼輥系統使兩個膜接觸。使用彈簧閘控制各膜之張力以使得所得層合物為平坦的。控制層合壓力之氣缸致動器設定為 2.6×10^5 Pa(38 psi)。在兩個膜之整個層合過程中，腹板速度維持於4.6 m/min(15呎/分鐘)。橡皮輥與鋼輥皆保持在室溫下。所得層合構造由製備實例

2、8172P黏著劑及雙面經C處理之ETFE組成。

所得堆疊展現以 0° 入射角量測之平均光譜透射率 $T_{vis}=90.0\%$ (藉由對400 nm與1400 nm之間的透射率T百分數求平均值所測定)。根據ASTM F-1249，在 50°C 及100%相對濕度(RH)下，使用以商標「MOCON PERMATRAN-W」型號700獲自MOCON, Inc. (Minneapolis, MN)之WVTR測試器量測水蒸氣穿透率。結果低於系統之每天 0.005 g/m^2 偵測極限。接著將層合物置於 85°C 及85% RH之環境室中持續1000小時之時段。老化後之平均透射率經測定為89.6%且WVRT經測定為每天 0.007 g/m^2 。結果概括於表1中。

實例2 ETFE(0.13 mm)/「8172P」/含矽烷之阻隔層/PET(0.13 mm)

如實例1製備層合阻隔組合，除了使用製備實例3之阻隔膜替代製備實例2之阻隔膜。所得層合構造由製備實例3、8172P黏著劑及雙面經C處理之ETFE組成。

所得堆疊展現以 0° 入射角量測之平均光譜透射率 $T_{vis}=90.0\%$ (藉由對400 nm與1400 nm之間的透射率T百分數求平均值所測定)。根據ASTM F-1249，在 50°C 及100%相對濕度(RH)下，使用以商標「MOCON PERMATRAN-W」型號700獲自MOCON, Inc. (Minneapolis, MN)之WVTR測試器量測水蒸氣穿透率。結果低於系統之每天 0.005 g/m^2 偵測極限。接著將層合物置於 85°C 及85% RH之環境室中持續1000小時之時段。老化後之平均透射率經測定為

89.6%且 WVTR 低於系統之每天 0.005 g/m^2 偵測極限。結果概括於表 1 中。

表 1.

	%T	1000小時 85/85 %T	初始 WVTR(公克/ 平方公尺/天)	1000小時85/85 WVTR (公克/平方公尺/天)
製備實例1	91.1	91.0	0.007	0.018
製備實例2	90.0	89.6	BDL	0.013
製備實例3	90.1	89.7	BDL	0.186
實例1	90.0	89.6	BDL	0.007
實例2	90.0	89.6	BDL	BDL

BDL=低於偵測極限

比例實例 1：不鏽鋼(25微米)/封裝材料「ADCO PVA」(0.46 mm)/ETFE(0.13 mm)層合物。

包含以下三個層之 1.3 cm(0.5吋)×10 cm(4吋)層合物按以下順序堆疊：

(層 1)將 1.3 cm(0.5吋)×10 cm(4吋)、25微米(0.001吋)厚的不鏽鋼條帶(以商品名稱「Starrett 666-1」厚薄規購得)置於 30.5 cm(12吋)×46 cm(18吋)×0.51 cm(0.2吋)玻璃板上。

(層 2)將一層 1.3 cm(0.5吋)×10 cm(4吋)、0.46 mm(0.018吋)厚的封裝材料「ADCO PVA」直接置於層 1 上。

(層 3)將 1.3 cm(0.5吋)×10 cm(4吋)、0.13 mm(0.005吋)厚的乙烯-四氟乙烯(ETFE)直接置於層 2 上。

接著將 30.5 cm(12吋)×46 cm(18吋)×0.51 cm(0.2吋)玻璃板置於上述三層堆疊上。該玻璃板重 1.5 kg(3.4 lbs)。接著將玻璃板之間的三層堆疊置於 150°C 烘箱中 10 分鐘。在烘

箱中，封裝材料「ADCO PVA」熔化且在冷卻後凝固並黏合ETFE層及不鏽鋼層。持續10分鐘後，將試樣自烘箱取出且冷卻至室溫。接著用一把剪刀修剪流過ETFE及不鏽鋼層邊緣之過量封裝材料「ADCO PVA」。接著如「捲曲度測試方法」中所述，量測經修剪樣品之捲曲度作為高溫層合過程後殘餘之殘餘應力量的指示。對於比例實例1層合物，應注意試樣之曲率為 9 m^{-1} 。捲曲度結果展示於表2中。

實例3-含阻隔層之PET(0.13 mm)/PSA(51微米)/ETFE (0.13 mm)層合物。

使用51微米(0.002吋)厚的PSA-A層將如製備實例3中所述之含阻隔層之1.3 cm(0.5吋) \times 10 cm(4吋)、0.13 mm(0.005吋)厚的UV穩定化聚對苯二甲酸乙二酯(UV-PET)手動層合於1.3 cm(0.5吋) \times 10 cm(4吋)、0.13 mm(0.005吋)厚的乙烯-四氟乙烯(ETFE)層上。此層合藉由首先將PET層以塗有阻隔層之面朝上之形式置於工作台上來進行。接著自PSA之一面移除一個襯墊且將PSA以剛暴露之PSA面與塗有阻隔層之PET面接觸的形式置於PET層上。自PSA剝離殘留於PSA上之第二襯墊且將一片0.13 mm(0.005吋)厚的ETFE膜置於PSA之第二面上。將橡膠手推輓在PET/PSA/ETFE層合物上來回滾動以促進堆疊之黏著。

為了測試PET/PSA/ETFE層合物，藉由使用1.3 cm(0.5吋)寬的平行刀片割刀製備1.3 cm(0.5吋) \times 10 cm(4吋)層合物條帶。將1.3 cm(0.5吋) \times 10 cm(4吋)、25微米(0.001吋)厚

的不鏽鋼厚薄規條帶置於30.5 cm(12吋)×46 cm(18吋)×0.51 cm(0.2吋)玻璃板上。將一層1.3 cm(0.5吋)×10 cm(4吋)、0.46 mm(0.018吋)厚的封裝材料「ADCO PVA」直接置於不鏽鋼條帶上。接著將1.3 cm(0.5吋)×10 cm(4吋)層合物以層合物之PET面與封裝材料「ADCO PVA」層接觸之形式置於封裝材料「ADCO PVA」層上。最後將30.5 cm(12吋)×46 cm(18吋)×0.51 cm(0.2吋)玻璃板置於上述五層層合物上。頂部玻璃板重1.5 kg(3.4 lbs)。接著將玻璃板之間的五層層合物於150°C烘箱中置放10分鐘。在烘箱中，封裝材料「ADCO PVA」熔化且在冷卻時凝固，從而黏合頂部三層層合物及不鏽鋼層。持續10分鐘後，將試樣自烘箱取出且冷卻至室溫。接著用一把剪刀修剪流過頂部三層層合物邊緣之過量封裝材料「ADCO PVA」。接著如「捲曲度測試方法」中所述，量測經修剪樣品之捲曲度作為由高溫層合過程引起之殘餘應力量的指示。記錄試樣之曲率為 3 m^{-1} 。捲曲度結果展示於表2中。

實例4-含阻隔層之PET(0.13 mm)/PSA(51微米)/ETFE(51微米)層合物

如實例3製備層合物，但使用51微米厚的ETFE層。如實例3製備連接於不鏽鋼背板之層合物條帶且如「捲曲度測試方法」中所述，量測捲曲度作為由高溫層合過程引起之殘餘應力量的指示。記錄試樣之曲率為 2.5 m^{-1} 。捲曲度結果展示於表2中。

實例5-含阻隔層之PET(51微米)/PSA(51微米)/ETFE(0.13

mm)層合物

如實例3製備層合物，但使用如製備實例3中所述之51微米PET阻隔層。如實例1製備連接於不鏽鋼背板之層合物條帶且如「捲曲度測試方法」中所述，量測捲曲度作為由高溫層合過程引起之殘餘應力量的指示。記錄試樣之曲率為 6.5 m^{-1} 。捲曲度結果展示於表2中。

表2.

	不鏽鋼 (微米)	ADCO PVA (微米)	PET (微米)	PSA (微米)	阻隔	ETFE (微米)	捲曲度 (m^{-1})
比例實例1	25	460	無	無	否	130	9.0
實例3	25	460	130	51	是	130	3.0
實例4	25	460	130	51	是	51	2.5
實例5	25	460	51	51	是	130	6.5

實例6-ETFE(51微米)/「8172P」/含矽烷之阻隔層/PET
(0.13 mm)

如實例2製備層合阻隔組合，除了ETFE層為51微米厚。所得堆疊展現以 0° 入射角量測之平均光譜透射率 $T_{\text{vis}}=90.8\%$ (藉由對400 nm與1400 nm之間的透射率T百分數求平均值所測定)。透射率數據展示於表3中。

實例7-「SCOTHCAL 3640 GPS」/含矽烷之阻隔層/PET
(0.13 mm)

在室溫周圍條件下如下組裝152 mm×152 mm層合物：藉由首先移除保護性紙質離型襯墊，接著使黏著劑接觸製備實例3之阻隔面，使用手壓及氈製塗刷器層合一片152 mm×152 mm膜「SCOTHCAL 3640 GPS」。使用手壓及氈製塗刷器層合該等層。所得堆疊展現以 0° 入射角量測之平

均光譜透射率 $T_{vis}=89.1\%$ (藉由對 400 nm 與 1400 nm 之間的透射率 T 百分數求平均值所測定)。透射率數據展示於表 3 中。

實例 8-PVDF(0.05 mm)/「8172P」/含矽烷之阻隔層/PET(0.13 mm)

在室溫周圍條件下如下組裝 152 mm×152 mm 層合物：藉由首先移除一個透明保護性離型襯墊，接著使黏著劑接觸製備實例 3 之阻隔面，使用手壓及氈製塗刷器層合一片含有兩個保護性離型襯墊之 152 mm×152 mm 「8172P」黏著劑。使用手動壓力及氈製塗刷器層合該等層。接著自「8172P」黏著劑移除第二透明保護性離型襯墊以使得現在 PVDF 膜與「8172P」黏著劑接觸且使用手壓及氈製塗刷器層合於組合上。所得堆疊展現以 0° 入射角量測之平均光譜透射率 $T_{vis}=91.6\%$ (藉由對 400 nm 與 1400 nm 之間的透射率 T 百分數求平均值所測定)。透射率數據展示於表 3 中。

實例 9-PVDF(0.05 mm)/PSA-A/含矽烷之阻隔層/PET(0.13 mm)

如實例 8 製備層合阻隔組合，除了用 PSA-A 黏著劑替代「8172P」黏著劑。所得堆疊展現以 0° 入射角量測之平均光譜透射率 $T_{vis}=91.0\%$ (藉由對 400 nm 與 1400 nm 之間的透射率 T 百分數求平均值所測定)。透射率數據展示於表 3 中。

表 3.

實例	%T
6	90.8
7	89.1
8	91.6
9	91.0

實例 10-各種層合物之 T 型剝離測試

構建各種層合物樣品用於 T 型剝離測試。樣品 A 製備如下：製備 178 mm 寬×178 mm 長層合物(具有用於夾持於測試機之夾具中的 25 mm 未黏合末端)用於 T 剝離測試，其包含按以下順序堆疊之以下各層：

(層 1)以 100 微米 乙烯乙酸 乙烯酯 (EVA) 層朝上之形式定向 178 mm×178 mm 太陽能背板膜 (Madico TAPE)。

(層 2)在移除離型襯墊後將 178 mm 寬×152 mm 長的 EtimeX 496.10 樣品置於層 1 上。

(層 3)以阻隔表面面向 EtimeX 496.10 層之形式置放製備實例 1 之 178 mm×178 mm 阻隔膜樣品以使得其直接在層 1 上對準並完全覆蓋層 2。接著將此等層置於 Spire 350 真空層合機 (購自 Spire Corporation (Bedford, MA)) 中。接著在 150°C 下在 1 個大氣壓 (1×10^5 Pa) 之壓力下使層合物固化 12 分鐘。接著將所得層合物切成 25 mm 寬×152 mm 長的條帶以使得一端含有 25 mm 未黏合膜，其係置於測試機之夾持型夾具中。將膜之兩個未黏合末端置於張力測試機中，接著如「T 型剝離測試方法」中所述完成 T 型剝離測試。平均峰值剝離力經測定為 3.2 N/cm (1.8 lbf/in)。

如對於樣品 A 所述構建樣品 B，除了使用製備實例 2 之阻

隔層替代製備實例1之阻隔層。接著如「T型剝離測試方法」中所述完成T型剝離測試。平均峰值剝離力經測定為5.3 N/cm(3.0 lbf/in)。

如對於樣品A所述構建樣品C，除了使用製備實例3之阻隔層替代製備實例1之阻隔層。接著如「T型剝離測試方法」中所述完成T型剝離測試。平均峰值剝離力經測定為21.2 N/cm(12.1 lbf/in)。結果概括於表4中。

如對於樣品A所述構建樣品D，除了使用實例1之阻隔層替代製備實例1之阻隔層。接著如「T型剝離測試方法」中所述完成T型剝離測試。平均峰值剝離力經測定為75.3 N/cm(43.0 lbf/in)。

如對於樣品A所述構建樣品E，除了使用實例2之阻隔層替代製備實例1之阻隔層。接著如「T型剝離測試方法」中所述完成T剝離測試。平均峰值剝離力經測定為66.4 N/cm(37.9 lbf/in)。

剝離測試之結果概括於表4中。

表4.

樣品	剝離力(N/cm)
A	3.2
B	5.3
C	21.1
D	75.3
E	66.4

實例11-對各種層合物之T型剝離及捲曲度測試

針對T型剝離測試及捲曲度測試構建各種層合物樣品。如實例10之樣品A構建樣品G，除了使用「JURASOL TL」

封裝材料替代Etimex 496.10。藉由使用「JURASOL TL」封裝材料將實例1、2、7、8及9之阻隔膜類似地分別層合於Madico TAPE上來製備樣品H-L。

如「T型剝離測試方法」中所述完成T型剝離測試且如「捲曲度測試方法」中所述對13 mm寬×100 mm長的條帶完成捲曲度量測。結果概括於表5中。

表 5.

樣品	剝離力(N/cm)	捲曲度(m ⁻¹)
G	0.4	7.9
H	17.7	1.6
I	18.6	1.6
J	29.9	1.6
K	16.3	1.6
L	36.8	1.6

實例12-阻隔、捲曲及分層性質

樣品M製備如下：將一層封裝材料「ADCO PVA」塗覆於15 cm×15 cm(6吋×6吋)玻璃基板上。將第一個0.035 mm厚的128 mm長×約12 mm寬的鍍錫銅箔條帶以條帶之長度方向沿玻璃基板之對角線的形式置於封裝材料「ADCO PVA」上。將尺寸類似於第一條帶之第二不鏽鋼條帶塗覆於封裝材料「ADCO PVA」層上之第一條帶上且沿另一對角線方向定向。接著將第二封裝材料「ADCO PVA」層塗覆於不鏽鋼條帶上且將0.13 mm厚的PET層塗覆於第二封裝材料層上。接著在150°C下在1個大氣壓(1×10⁵ Pa)之壓力下使層合物固化12分鐘。接著根據IEC 61215濕冷凍測試(10.12)，對樣品進行12個濕冷凍循環且未觀察到分層。根據「捲曲度測試方法」量測捲曲度且測得為0.4 m⁻¹。

藉由將一層封裝材料「ADCO PVA」塗覆於15 cm×15 cm(6吋×6吋)玻璃基板上，接著將114 mm×114 mm濕度指示劑卡(以商標「HUMITECTOR Maximum Humidity Indicator P/N MXC-56789」獲自Sud-Chemie Performance Packaging(Colton, CA)塗覆於該封裝材料「ADCO PVA」上來製備第二層合物。將第二封裝材料「ADCO PVA」層置於該濕度指示劑卡上且將0.13 mm厚的PET層塗覆於該第二封裝材料層上。接著在150°C下在1個大氣壓(1×10^5 Pa)之壓力下使層合物固化12分鐘。將所得層合物置於85°C及85% RH之環境室中持續100小時之時段。在85°C及85% RH曝露100小時後，目測檢查濕度指示劑卡且80%指示劑已溶解晶體。此表示濕度指示劑感測器曝露於80% RH持續24小時。

樣品N製備如下：如對於樣品M所述構建含鍍錫銅箔條帶及含濕度感測器條帶之層合物，除了用PET層替代0.13 mm厚的ETFE層。對含鍍錫銅箔條帶之層合物進行12個濕冷凍循環且未觀察到分層。根據「捲曲度測試方法」量測捲曲度且測得為 0.4 m^{-1} 。如對於樣品M所述進行濕度測試且此表示濕度指示劑感測器曝露於至少80% RH持續24小時。

樣品O製備如下：如對於樣品M所述構建含鍍錫銅箔條帶及含濕度感測器條帶之層合物，除了用製備實例1之阻隔膜替代PET層，其中阻隔膜之阻隔面朝向封裝材料「ADCO PVA」層。對含鍍錫銅箔條帶之層合物進行12個

濕冷凍循環且在所有邊緣周圍均觀察到分層。根據「捲曲度測試方法」量測捲曲度且測得為 0.4 m^{-1} 。如對於樣品M所述進行濕度測試且此表示濕度指示劑感測器曝露於至少50% RH持續24小時。

樣品P製備如下：如對於樣品M所述構建含鍍錫銅箔條帶及含濕度感測器條帶之層合物，除了用實例6之阻隔膜替代PET層，其中阻隔膜之阻隔面朝向封裝材料「ADCO PVA」層。對含鍍錫銅箔條帶之層合物進行12個濕冷凍循環且未觀察到分層。根據「捲曲度測試方法」量測捲曲度且測得為 0.4 m^{-1} 。如對於樣品M所述進行濕度測試且此表示濕度指示劑感測器曝露於至少50% RH持續24小時。

樣品Q製備如下：如對於樣品M所述構建含鍍錫銅箔條帶及含濕度感測器條帶之層合物，除了用15公分×15公分×25微米(6吋×6吋×0.001吋)不鏽鋼厚薄規材料替代玻璃層。對含鍍錫銅箔條帶之層合物進行12個濕冷凍循環且未觀察到分層。根據「捲曲度測試方法」量測捲曲度且測得為 0.4 m^{-1} 。如對於樣品M所述進行濕度測試且此表示濕度指示劑感測器曝露於至少80% RH持續24小時。

樣品R製備如下：如對於樣品Q所述構建含鍍錫銅箔條帶及含濕度感測器條帶之層合物，除了用0.13 mm ETFE層替代PET層。對含鍍錫銅箔條帶之層合物進行12個濕冷凍循環且未觀察到分層。根據「捲曲度測試方法」量測捲曲度且測得為 2.0 m^{-1} 。如對於樣品M所述進行濕度測試且此表示濕度指示劑感測器曝露於至少80% RH持續24小時。

樣品S製備如下：如對於樣品Q所述構建含鍍錫銅箔條帶及含濕度感測器條帶之層合物，除了用製備實例1之阻隔膜替代PET層，其中阻隔膜之阻隔面朝向封裝材料「ADCO PVA」層。對含鍍錫銅箔條帶之層合物進行12個濕冷凍循環且在鍍錫銅箔條帶周圍觀察到分層。根據「捲曲度測試方法」量測捲曲度且測得為 2.0 m^{-1} 。如對於樣品M所述進行濕度測試且此表示濕度指示劑感測器曝露於至少50% RH持續24小時。

樣品T製備如下：如對於樣品Q所述構建含鍍錫銅箔條帶及含濕度感測器條帶之層合物，除了用實例6之阻隔膜替代PET層，其中阻隔膜之阻隔面朝向封裝材料「ADCO PVA」層。對含鍍錫銅箔條帶之層合物進行12個濕冷凍循環且未觀察到分層。根據「捲曲度測試方法」量測捲曲度且測得為 0.4 m^{-1} 。如對於樣品M所述進行濕度測試且此表示濕度指示劑感測器曝露於至少50% RH持續24小時。

樣品M-T之數據概括於表6中。

表 6.

樣品	100小時85/85濕度指示劑	捲曲度(m^{-1})	12個濕冷凍循環(是/否分層)
M	80%	0.4	否
N	80%	0.4	否
O	50%	0.4	是
P	50%	0.4	否
Q	80%	0.4	否
R	80%	2.0	否
S	50%	2.0	是
T	50%	0.4	否

預示性實例

可使用UV反射性多層光學膜替代上述ETFE膜作為基板。可如上文所述使用氮氣電漿表面處理。當使用UV反射性多層光學膜時，預期上述黏著及阻隔性質將為類似的。可製備具有以下之多層光學膜：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)(以商標「EASTAPAK 7452」獲自Eastman Chemical(Kingsport, TN))之第一光學層；及75重量%甲基丙烯酸甲酯與25重量%丙烯酸乙酯之共聚物(coPMMA)(以商標「PERSPEX CP63」獲自Ineos Acrylics, Inc.(Memphis, TN))的第二光學層。PET及coPMMA可經由多層聚合物熔體歧管共擠壓以形成224個光學層之堆疊。此UV反射器之層厚度概況(層厚度值)可調整為近似線性概況，其中第一(最薄)光學層經調整為具有300 nm光之約 $\frac{1}{4}$ 波光學厚度(物理厚度之指數倍)且直至可調整為400 nm光之約 $\frac{1}{4}$ 波厚光學厚度的最厚層。該等膜之層厚度概況可使用美國專利第6,783,349號(Neavin等人)(該案之揭示內容以引用的方式併入本文中)中所揭示之軸桿設備、結合可使用原子力顯微技術獲得之層概況資訊來調整以提供改良之光譜特徵。20 wt%之UV吸收劑母料(例如「Sukano TA07-07 MB」)可擠壓混配至第一光學層(PET)與第二光學層(coPMMA)中。

除此等光學層外，PET之非光學保護膜層(各為260微米厚)可共擠壓於光學堆疊之任一側。20 wt%之UV吸收劑母料(例如「Sukano TA07-07 MB」)可混配至此等PET保護膜層中。此多層共擠壓熔體流可以每分鐘5.4公尺澆鑄於冷

輓上，產生約500微米(20密耳)厚的多層澆鑄腹板。接著可在95°C下預加熱多層澆鑄腹板約10秒且以3.5×3.7之拉伸比雙軸定向。可進一步在225°C下加熱定向多層膜10秒以增加PET層之結晶度。

本文所提及之所有專利及公開案均以全文引用的方式併入本文中。熟習此項技術者可在不脫離本發明之範疇及精神的情況下對本發明作出各種修改及變化，且應瞭解本發明不受本文所述之說明性實施例之過度限制。

【圖式簡單說明】

圖1使用示意性側視圖說明本發明之一些實施例的組合；

圖2說明本發明之組合之實施例的示意性側視圖，其中阻隔膜具有多個層；

圖3說明本發明之組合之另一實施例的示意性側視圖，其中該組合包括光伏打模組；及

圖4說明本發明之組合之實施例的示意性側視圖，其中阻隔膜具有多個層且其中該組合包括光伏打模組。

【主要元件符號說明】

100	組合
110	壓敏黏著劑層
120	阻隔膜
130	第二聚合物膜基板
140	第一聚合物膜基板
200	組合

210	壓敏黏著劑層
224	第一聚合物層
226	可見光透射無機阻隔層
228	第二聚合物層
230	第二聚合物膜基板
240	第一聚合物膜基板
300	組合
310	壓敏黏著劑層
320	阻隔膜
330	第二聚合物膜基板
340	第一聚合物膜基板
350	封裝材料
360	光伏打電池
370	背膜
400	組合
410	壓敏黏著劑
424	層
426	層
428	層
430	第二聚合物膜基板
440	第一聚合物膜基板
450	封裝材料
460	光伏打電池
470	背膜

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100/123372

※申請日：100. 7. 1

※IPC 分類：H01L 23/29 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 31/042 (2006.01)

具封裝材料與光伏打電池之阻隔組合

BARRIER ASSEMBLY WITH ENCAPSULANT AND PHOTOVOLTAIC CELL

二、中文發明摘要：

本發明提供一種組合，其包括封裝材料、安置於該封裝材料上之第一聚合物膜基板、安置於該第一聚合物膜基板上之阻隔膜、安置於該阻隔膜上之壓敏黏著劑層及安置於該壓敏黏著劑上之第二聚合物膜基板。該第一聚合物膜基板具有第一熱膨脹係數。該第二聚合物膜基板具有比該第一熱膨脹係數高之第二熱膨脹係數。該第二聚合物膜基板通常抗紫外光降解。該組合可透射可見光及紅外光。在一些實施例中，該封裝材料層係位於光伏打電池上。

三、英文發明摘要：

An assembly that includes an encapsulant, a first polymeric film substrate disposed on the encapsulant, a barrier film disposed on the first polymeric film substrate, a pressure sensitive adhesive layer disposed on the barrier film, and a second polymeric film substrate disposed on the pressure sensitive adhesive. The first polymeric film substrate has a first coefficient of thermal expansion. The second polymeric film substrate has a second coefficient of thermal expansion that is higher than the first coefficient of thermal expansion. The second polymeric film substrate is typically resistant to degradation by ultraviolet light. The assembly is transmissive to visible and infrared light. In some embodiments, the encapsulant layer is on a photovoltaic cell.

七、申請專利範圍：

1. 一種組合，其包含：

封裝材料層；

第一聚合物膜基板，其具有第一表面、與該第一表面對置之第二表面及第一熱膨脹係數，其中該第一聚合物膜基板之該第二表面係安置於該封裝材料層上；

阻隔膜，其安置於該第一聚合物膜之該第一表面上；

壓敏黏著劑層，其具有第一表面及與該第一表面對置之第二表面，其中該壓敏黏著劑之該第一表面係與該第一聚合物膜基板對置地安置於該阻隔膜上；及

第二聚合物膜基板，其安置於該壓敏黏著劑層之該第二表面上，其中該第二聚合物膜基板具有第二熱膨脹係數，且其中該第二熱膨脹係數係高於該第一熱膨脹係數；

其中該組合可透射可見光及紅外光。

2. 如請求項1之組合，其中該封裝材料層係位於光伏打電池上。
3. 如請求項2之組合，其中該光伏打電池為CIGS電池。
4. 如請求項1之組合，其中該封裝材料層包含乙烯乙酸乙酯。
5. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第一聚合物膜基板之該熱膨脹係數為至多50 ppm/K(百萬分率/克耳文(parts per million per Kelvin))。

6. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第二熱膨脹係數比該第一熱膨脹係數高至少40 ppm/K。
7. 如請求項6之組合，其中該第二熱膨脹係數比該第一熱膨脹係數高至少80 ppm/K。
8. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第二聚合物膜基板為多層光學膜。
9. 如請求項8之組合，在至少300奈米至400奈米波長範圍內，該第二聚合物膜基板至少反射或至少吸收跨越至少30奈米範圍的至少50%入射紫外光。
10. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第一聚合物膜與該第二聚合物膜之厚度比為至少5:2。
11. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該組合之捲曲度為至多 7 m^{-1} 。
12. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第一聚合物膜基板之厚度為至少0.5毫米。
13. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該壓敏黏著劑層之拉伸模數為至多 3.4×10^8 帕斯卡(Pascal)。
14. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該壓敏黏著劑為丙烯酸酯、聚矽氧、聚異丁烯或尿素壓敏黏著劑中之至少一者。
15. 如請求項14之組合，其中該壓敏黏著劑為丙烯酸酯或聚異丁烯壓敏黏著劑中之至少一者。
16. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該壓敏黏著劑進一步包含uv穩定劑、受阻胺光穩定劑及抗氧化劑或熱穩定

劑中之至少一者。

17. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該壓敏黏著劑層之厚度為至少0.05毫米。
18. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第二聚合物膜基板包含氟聚合物。
19. 如請求項18之組合，其中該第二聚合物膜基板包含乙烯-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。
20. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該阻隔膜至少包含由無機阻隔層分隔之第一及第二聚合物層。
21. 如請求項20之組合，其中該無機阻隔層為氧化層，其與該第一聚合物層或該第二聚合物層中之至少一者共有矽氧烷鍵。
22. 如請求項20之組合，其中該第一聚合物層或該第二聚合物層中之至少一者包含共沈積之矽烷及丙烯酸酯單體。
23. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該阻隔膜具有以下至少一者：在23°C及90%相對濕度下小於每天0.005 g/m²之氧氣穿透率或在50°C及100%相對濕度下小於每天0.005 g/m²之水蒸氣穿透率。
24. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第一聚合物膜基板包含聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚醚醚酮、聚芳醚酮、聚芳酯、聚醚醯亞胺、聚芳砜、聚醚砜、聚醯胺醯亞胺或聚醯亞胺中之至少一者，其中任一

者可視情況經熱穩定化。

25. 如請求項24之組合，其中該第一聚合物膜基板包含聚對苯二甲酸乙二酯。
26. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第一聚合物膜基板之拉伸模數為至少 2×10^9 帕斯卡。
27. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第一聚合物膜基板之拉伸模數與該第二聚合物膜基板之拉伸模數的比率為至少2:1。
28. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第二聚合物膜基板包含乙烯-四氟乙烯共聚物。
29. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第二聚合物膜基板包含聚偏二氟乙烯。
30. 如請求項1至4中任一項之組合，其中該第二聚合物膜基板包含聚偏二氟乙烯及聚(甲基丙烯酸甲酯)。

八、圖式：

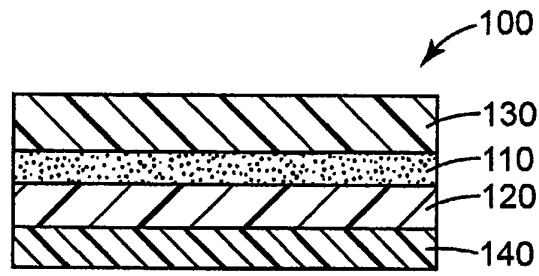


圖 1

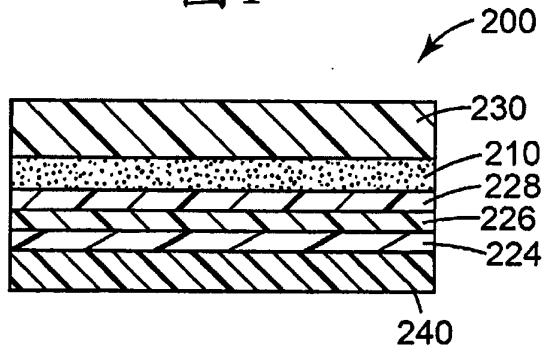


圖 2

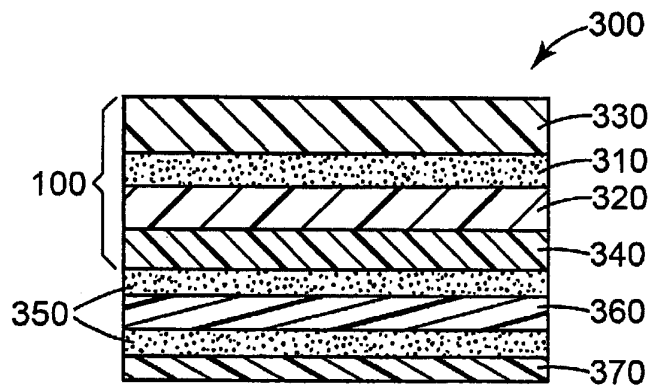


圖 3

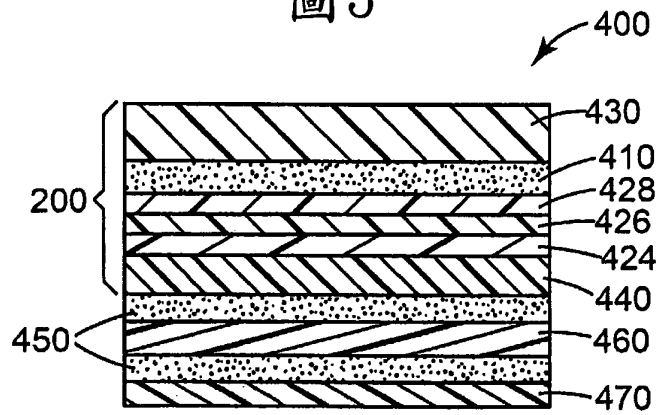


圖 4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200	組合
400	組合
410	壓敏黏著劑
424	層
426	層
428	層
430	第二聚合物膜基板
440	第一聚合物膜基板
450	封裝材料
460	光伏打電池
470	背膜

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)