

超高阻隔膜进展评述

陈星宇^{1,2}, 何柏桐^{1,2}, 贺涛^{1,2}, 王江涌^{1,2}, 徐从康^{1,2*}

¹汕头大学半导体材料与器件研究中心, 广东 汕头

²汕头大学物理系, 广东 汕头

收稿日期: 2022年4月9日; 录用日期: 2022年5月17日; 发布日期: 2022年5月24日

摘要

随着柔性电子器件的高速发展, 特别是有机发光二极管(OLED)和有机光电池(OPV)的商品化, 极大推动了柔性封装超高阻隔膜的发展。本文从早期的阻隔膜到当前柔性超高阻隔膜的发展历程进行了评述, 介绍了目前研发超高阻隔膜的设计原理和制备超高阻隔膜的工艺技术, 并对已广泛应用于特殊包装领域的柔性超高阻隔膜的发展、应用方向及制备技术提出了展望。随着柔性电子产品的发展, 必将对超高阻隔薄膜提出更高的要求, 越来越多的研究成果和新型合成工艺将投入到市场中去。未来超高阻隔薄膜会在生产成本、工艺效率、阻隔性能方向上有新的突破。

关键词

超高阻隔膜, 合成工艺, 当前应用, 发展现状

Review on the Development of Ultra-High Barrier Films

Xingyu Chen^{1,2}, Baitong He^{1,2}, Tao He^{1,2}, Jiangyong Wang^{1,2}, Congkang Xu^{1,2*}

¹Center of Semiconductor Materials and Devices, Shantou University, Shantou Guangdong

²Department of Physics, Shantou University, Shantou Guangdong

Received: Apr. 9th, 2022; accepted: May 17th, 2022; published: May 24th, 2022

Abstract

With the development of flexible electronic devices, especially organic light-emitting diodes (OLED) and organic photovoltaic cells (OPV), the demands in the field of high value-added continuously promote the development of ultra-high barrier films. This paper reviews the development

*通讯作者。

process from the initial barrier film to the current ultra-high barrier film, briefly describes the design principle and preparation technology of the ultra-high barrier film at present, and expounds the development status, application direction and technical means of ultra-high barrier in detail for the application of special packaging fields. With the development of products in flexible electronics, the ultra-high barrier film will put forward higher requirements, and more and more scientific research outputs and new synthetic processes will be put into market. In the future, the ultra-high barrier films will have new breakthroughs in production cost, process efficiency and barrier performance.

Keywords

Ultra-High Barrier Film, Synthesis Process, Current Application, Development Status

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

“超高阻隔材料”是对分子量低的化学物质(如气体或者有机化合物)具有超低渗透特性的材料[1][2],一般用水蒸气渗透率(Water vapor transmission rate, WVTR)、氧气渗透率(Oxygen transmission rate, OTR)等标准来衡量超高阻隔膜的质量,一般将 WVTR 小于 $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 、OTR 小于 $10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 的阻隔材料称为超高阻隔材料[3][4]。和高阻隔材料相比,具有更高的阻隔性能,是高阻隔材料的加强升级版,目前研究最多的是气体阻隔性能以及水蒸气的阻隔性能。超高阻隔膜在特殊产品包装、柔性电子器件、国防军工、航天航空等前沿领域具有广泛的实际应用价值[5]。

然而,超高阻隔膜的研发与生产在我国仍是限制柔性电子器件封装的“卡脖子”问题。与国外相比,我国对超高阻隔材料的研究、开发水平相对较低,高阻隔性材料的加工仪器和相关溅射技术都严重依赖进口,绝大多数企业的技术研究仍处在初级阶段,随着超阻隔薄膜的生产工艺以及仪器向更专业化的方向发展,我国与国外制备技术的差异将越来越大,并且愈加受制于外国企业。从市场发展看,我国阻隔材料尚处于推广和使用的增长期,国内生产的阻隔性材料大多应用于低端产品的包装,性能优良的超高阻隔复合材料还需要大量的进口,远不能满足当前国内市场的需要,所以超高阻隔膜发展空间广阔。与简单的食品药品封装阻隔要求相比,电子产品(如芯片)等对封装提出了更严苛的要求,其需要有更低的 WVTR 和 OTR,同时还需要具有更高的可见光透过率($\geq 90\%$)及其产品稳定性和抗腐蚀能力。基于此目前解决超高阻隔膜的大批量产业化生产仍是我国目前所需要重点发展的方向。本文从超高阻隔膜的发展入手,依次介绍了超高阻隔膜的发展、生产工艺,以及检测手法、应用领域,最后结合超高阻隔膜的产业现状对国产超高阻隔膜的发展进行了展望。

2. 超高阻隔膜的发展

在上世纪 90 年代期间,阻隔膜最早运用于包装材料领域,当时使用最多的阻隔膜是有机高分子薄膜、无机氧化硅薄膜和铝箔膜[6]。对比当时阻隔膜材料,铝箔膜对水、氧的阻隔性能最好,同时有机高分子薄膜作为一种新兴材料也在不断发展应用到食品包装中[7]。有机高分子阻隔材料具有成本低、透明性高、柔韧性好等特点,与铝箔膜相比,有明显的竞争优势。

从本世纪初期开始,包装材料朝着多样化发展。聚乙烯醇(PVAL)、聚偏氯乙烯(PVDC)、乙烯-乙烯

醇(EVOH)或聚酰胺(PA)等材料的薄膜相继出现,在不加热的状态下,许多聚合物(如 PVAL、EVOH 和大多数 PAS 塑料)都能够维持优良的隔绝水汽和氧气的效果[8]。随着多层膜复合技术的推动,大量新型复合高分子材料飞速发展,其中研究最多的多层复合膜方法有涂布复合法[9]、共挤出复合法[10]、化学接枝复合法[11]、逐层自组装复合法[12] [13]、共混挤出复合法[5]等。这些有机高分子薄膜材料由于实用性强、质量轻薄、易于利用处理,而且生产成本低廉等优点已经取代了传统材料(如金属、陶瓷)在包装领域的主导地位[14]。

随着液晶显示器产品的迅猛发展,需要阻隔膜的水氧阻隔性达到 $10^{-2} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 这一要求,这无论是在材料和工艺上都掀起了新一轮阻隔膜研发的高潮[5]。真空镀膜从上世纪 80 年代起就可实现大规模工业生产[15],因此真空镀膜自然而然成为了这场新革命的主力军。真空薄膜材料的发展和真空镀膜设备的发展密切相关。镀铝膜或陶瓷膜在上世纪 80 年代就已经开始出现,那时候大多数镀铝膜或陶瓷膜是将金属(如铝金属)或者无机氧化物(如氧化硅,氧化铝,氧化钛)通过蒸发或者溅射的方式制备的[16]。现如今,真空镀膜设备对镀膜室的布局,基片装载量,真空系统的配置,电气控制,真空镀膜方式,离子源性能,惰性气体离子轰击装置等方面进行优化和升级,这提高了膜层的质量,阻隔性能也大大提高[17] [18]。膜层结构也从原来的单一膜层变化为无机/有机层夹层结构,基于曲折路径理论设计的薄膜阻隔性能比单一结构的薄膜阻隔性能大大提升。

相比于物理气相沉积技术(Physical vapor deposition, PVD)而言,利用化学气相沉积技术(Chemical vapor deposition, CVD)形成的膜层更加致密且均匀,膜层与基材的结合力更强,沉积速度更快,膜层质量也很稳定,同时具有优异的光学、热学和电学性能[19]。因此很多企业和科研单位都加大了化学沉积设备的研发工作,如知名的企业大日本柯尼卡、日本合成化学、印刷株式会社、三菱化学、三井、住友化学、富士[5]。随着技术的研究与发展,沉积方式也从原来简单的化学气相沉积衍生出了金属有机化合物化学气相沉积、等离子化学气相沉积、激光化学气相沉积、低压化学气相沉积、超真空化学气相沉积、超声波化学气相沉积等方式[20] [21] [22]。这些方式不仅能够合成阻隔性能更好的金属和非金属的氧化膜[23]、氮化膜[24]、碳化膜[25]、硫化膜[26]和有机高分子阻隔膜[27],而且能使薄膜朝着多样化、高质量和多功能复合的方向发展。

2007 年以后,随着柔性电子产品的出现,对阻隔膜的性能要求越来越高,与此同时还提出了超高阻隔膜的概念。超高阻隔膜能够应用到太阳能电池封装、量子点显示、有机薄膜太阳能电池(Organic photovoltaic, OPV)、柔性有机发光二极管(Organic light-emitting diode, OLED)、电子纸和轻质真空绝热板等行业和领域[3] [28],例如 OLED 对水蒸气和氧气都十分敏感,渗透进器件的水蒸气和氧气是影响 OLED 寿命的主要因素,这就需要利用阻隔膜把 OLED 和外界环境隔离开来[29]。现如今, WVTR 小于 $10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 的超高阻隔膜主要应用于太阳能电池和量子点显示封装行业; WVTR 在 $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 以下的超高阻隔膜主要用于 OLED 的封装领域[30] (如图 1)。而超高阻隔膜设计方向主要集中在复合膜层结构、膜层材料组成以及沉积工艺上。现今美国很多大型企业都已经在超高阻隔膜的领域上开发了自己独特的设备和合成工艺, Barix 多层膜封装技术就是美国 VIREX SYSTEM 公司借鉴美国通用电气公司设计的一款电容器不断升级开发出来的,该工艺通过闪蒸技术将液相单体气化沉积在材料表面,因为液体流动性的原因可以去填充材料内部的缺陷,在通过其他固化方式进行固化后可以实现低粗度的表面,再在平滑表面上溅射沉积阻隔材料以此来实现超高阻隔性能。通过这一方式美国 VIREX SYSTEM 公司实现了超高阻隔膜的商业化生产[31]。美国的 3M 公司结合化学气相沉积有机层和溅射沉积无机层的方式复合制备超高阻隔膜[32]。美国通用电气公司采用等离子增强化学气相沉积的方法(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)制备具有连续交替结构的超高阻隔膜,这种连续交替结构(如图 2)是有机硅和无机硅交替重复组成的[33]。

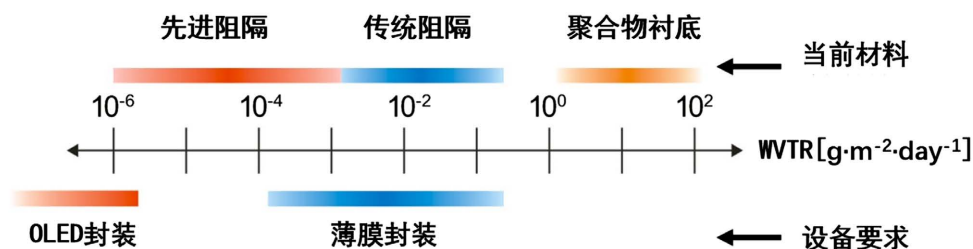


Figure 1. Requirements of WVTR of common flexible electronics devices and classification of different barrier materials
图 1. 常用柔性电子器件的水蒸气透过率(WVTR)要求以及不同阻隔材料的分类

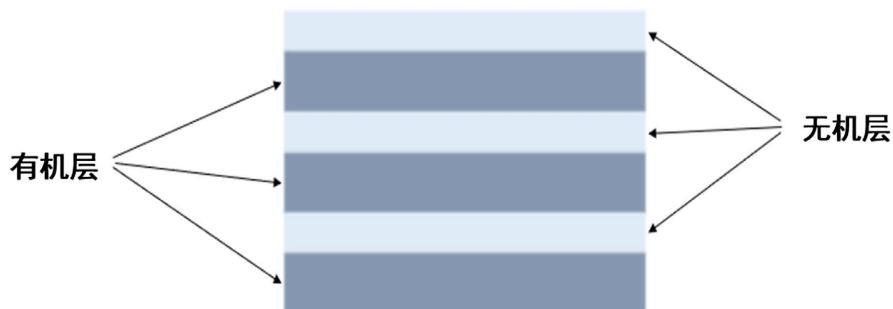


Figure 2. Cross-sectional view of barrier film with continuous alternating structure
图 2. 连续交替结构阻隔膜的截面图

3. 超高阻隔膜的合成工艺

传统包装的阻隔性能在 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 就足够了[34]。要在薄膜上实现超高阻隔性能，其中一个设计思路是基于曲折路径理论(如图 3)实现的[35]。曲折路径理论是将有机材料作为中间层，不断将高阻隔性能的无机层堆砌组成起来，从结构上来看就是使无机材料中的缺陷通过曲折扩散路径堆叠，使水、气在薄膜中的扩散路径更加曲折。在这种曲折路径中的水、气扩散速率取决于无机薄膜中的缺陷分布、穿过聚合物中间层中相邻缺陷的平均缺陷距离、聚合物中间层的厚度、穿过聚合物中间层的气体传输速率。一般来讲无机材料的长径比值是衡量有机/无机阻隔膜的重要的参数，这个值越高，阻隔性能越好[36]。

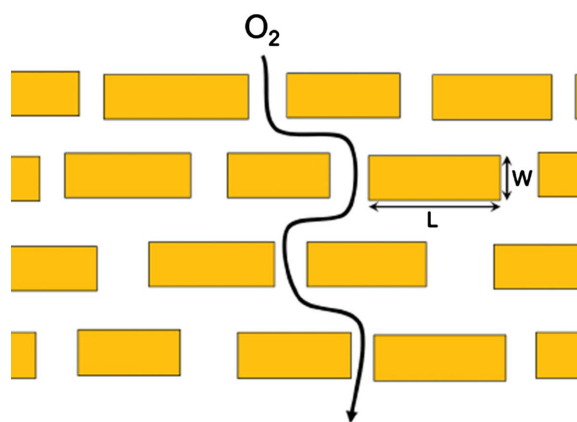


Figure 3. Schematic diagram of tortuous route theory [35]
图 3. 曲折路线理论示意图[35]

另外，如果仅通过多层无机薄膜堆叠，对阻隔性能的改善很小，因为材料的缺陷可以在无机材料生长过程中通过连续层复制和传播，这也是要加入有机层的原因[37]。这种有机/无机/有机堆砌方式要比单层材

料的阻隔性能更好,重复交替的过程会产生堆叠的结构,让有机层“解耦”相邻无机层的缺陷[38],而且还有另一个好处就是材料更加柔韧不容易脆裂[39]。用曲折路线模型设计超高阻隔膜材料,其关键技术是无机层具有非常低的缺陷密度。这不但要求在清洁无尘的环境下作业,而且需要将膜层尽可能的做的很薄——因为从大量理论模拟数据来看,当膜层生长较薄的时候,膜层质量最好,而且膜层的缺陷不容易在生长的过程中被复制和传递[40]。

除了曲折路径理论,还有另一种设计思路,就是可以通过改变自由体积来实现超高阻隔膜的制备[41][42]。自由体积是因为有机聚合物表面和无机物之间的不相容性产生的,在有机-无机结构中很难消除。自由体积分数越高,气体分子将会以更快的速度,更方便的路径在薄膜上扩散。因此,可以说自由体积是影响阻隔性能另一个关键参数[43]。

3.1. 聚合物多层工艺(Polymer multi-layer, PML)

目前大部分的超高阻隔膜材料都将 PML 技术的无机/有机堆叠结构作为设计的核心原理。PML 技术是一种涉及单体流体的真空闪蒸技术,这些单体流体冷凝为液膜,然后辐射交联形成固体膜[39]。PML 真空闪蒸工艺可以和其他传统的氧化物溅射或者蒸发工艺相结合来制备超高阻隔膜。PML 技术是在 20 世纪 70 年代末期到 80 年代早期发展起来的,科研小组对这种材料进行深层次的分析发现,这种材料不但表面粗糙度低而且材料的缺陷密度也很低,相应地,材料的阻隔性能也要比单层金属薄膜的阻隔性能好,而且材料柔韧性也很好[44][45]。随后聚合物多层工艺技术被慢慢地分离运用到其他领域并独立发展。

在 PML 工艺中(如图 4),单体在真空下首先被快速蒸发并在衬底上冷凝,该冷凝涂层再通过紫外线照射或者通过聚焦的电子束辐射等方式固化。随后通过溅射或蒸发的方式在固化后的聚合物涂层上沉积金属氧化物层,并且循环重复该过程以产生多层有机/无机/有机结构。这种方法的优点是有机聚合物涂层增加了表面的光滑度并且减少了多层沉积带来的针孔缺陷数量。但是也存在涂层工艺复杂和需要高度可控的固化方式等问题[3]。

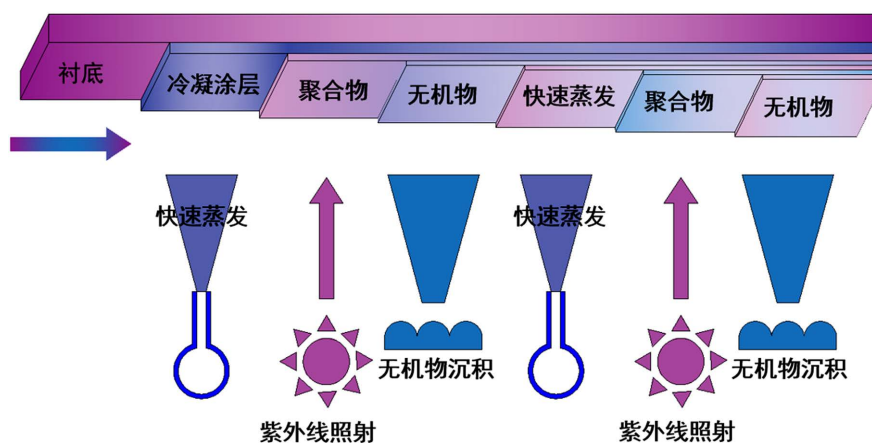


Figure 4. PML process diagram
图 4. PML 工艺图

3.2. 等离子体增强化学沉积工艺

等离子体增强化学沉积工艺可通过形成等离子体来增强反应物质的化学活性,有助于在衬底上进行化学反应沉积,该方法的化学反应不仅包含热化学反应,还包含复杂的等离子体化学反应,可在较低温度下形成固体膜[46]。从历史上看,等离子体处理材料是在 20 世纪 60 年代后期随着集成电路技术的出现

而真正开始的。1990 年中期, 电子行业在全球拥有 1.5 万亿美元的规模, 等离子体处理材料技术的应用使大多数其他产品得以发展。进一步的来看, 电子行业每年又受到来自半导体市场 1000~2000 亿美元的支撑, 而半导体市场以 400~500 亿美元的设备和材料行业为基础, 其中等离子体反应器的年销售额超过 20 亿美元[47], 如今这些数字仍然在不断增加。

PECVD 设备常用的等离子源有射频等离子源(Radio frequency, RF)、空心阴极高密度等离子源、感应耦合等离子源、微波等离子源和甚高频电源。不同等离子源的 PECVD 设备性能各有千秋, 等离子体激发频率对沉积薄膜的微观结构有很大的影响[48]: 例如在恒定的压力下射频功率的增加会引起等离子体能量的增强和减少等离子体在沉积前的碰撞几率, 而且高频等离子体的能量分布整体高于低频等离子体的能量分布[48] [49]。PECVD 的主要优点是沉积温度低, 对基体的结构和物理性质影响小; 膜的厚度及成分均匀性好; 膜组织致密、针孔少; 膜层的附着力强; 应用范围广, 可制备超高阻隔膜中的金属膜、无机膜和有机膜。

3.3. 原子层沉积工艺(Atomic layer deposition, ALD)

原子层沉积技术是一种基于有序、表面自饱和反应的化学气相薄膜沉积技术。原子层沉积与普通的化学沉积有相似之处, 但在原子层沉积过程中, 新一层原子膜的化学反应是直接与之前一层相关联的, 这种方式使每次反应只沉积一层原子。其原理是将反应前驱体交替地通入真空腔室, 并在基底上发生化学吸附和替代反应, 生长出致密的薄膜[28] [50] (如图 5), ALD 工艺通常使用两种或多种气体作为反应前驱体, 与 CVD 工艺一次性通入所有反应气体不同的是 ALD 技术通过单次通入一种反应气体, 短时间内反应气体充分吸附并扩散到基底上形成第一层吸附层, 后用惰性气体吹扫残余的第一种反应气体, 再通入第二种反应气体, 使其与衬底上第一层吸附材料进行反应形成新的吸附层, 该过程可根据反应的类型和要求, 通入不同的气体进行多次循环, 就这样循环往复来增加薄膜的厚度以及致密度。原子层沉积技术起源于上世纪六七十年代, 由前苏联科学家 Aleskovskii 和 Koltsov 首次报道, 由芬兰 Suntalo 博士发展并完善[51]。然而, 由于低的沉积速度, 在上世纪八十年代该技术也没有取得实质性的突破, 直到上世纪九十年代, 随着微电子和深亚微米芯片技术的发展, 推动着器件的尺寸不断降低, 集成度越来越高, 由此 ALD 技术进入了黄金发展阶段。进入 21 世纪后, 无论是基础领域上的研究还是实际应用, ALD 技术都受到人们越来越多的关注。

ALD 技术经过四十多年的发展, 沉积材料在不断丰富, 沉积方法也在不断地扩展和改进, 现如今在许多领域里具有不可估量的商业前景, 与其它先进的气相薄膜沉积技术相比, ALD 有几个明显的优点: 可以在控制薄膜厚度的情况下沉积, 材料不仅没有类似于针孔的缺陷, 而且膜层致密均匀; 在复杂的材料上也能保持相似的三维共形结构。但传统的热原子层沉积技术在发展过程中仍面临着一些挑战, 如原子层沉积前驱体往往都是金属有机化合物, 合适的前驱体种类较少而且价格昂贵; 传统热原子层沉积技术因需要长时间的惰性气体吹扫以保证阻隔薄膜随后的表面生长, 沉积速率较慢, 而且还不能沉积一些特殊金属的金属阻隔膜[8] [52] [53] [54] [55]。随着等离子体增强原子层沉积技术、空间式原子层沉积技术等新型原子层沉积技术的逐步出现并在一定程度上有效解决了传统热原子层沉积超高阻隔膜技术所面临的诸多难题[53] [54] [56] [57]。

等离子体增强原子层沉积(Plasma enhanced atomic layer deposition, PE-ALD)是作为一种能低温制备超高阻隔薄膜的技术, 近年来正受到工业界和学术界广泛的关注[52]。PE-ALD 技术是利用等离子体来代替反应前驱体进行的化学沉积。高活性物质的引入不仅在很大程度上提高了原子层沉积的速率, 而且还避免了热原子层沉积技术中的延迟成核现象的发生, 从而改善了薄膜质量。此外, 采用等离子体增强原子层沉积还可以拓宽前驱体种类和 ALD 温度瓶颈, 可以在温度敏感型衬底的表面沉积, 也使具有高活化能的反应前驱体沉积成为可能, 从而使原子层沉积技术能应用于更多的领域[53] [58] [59]。

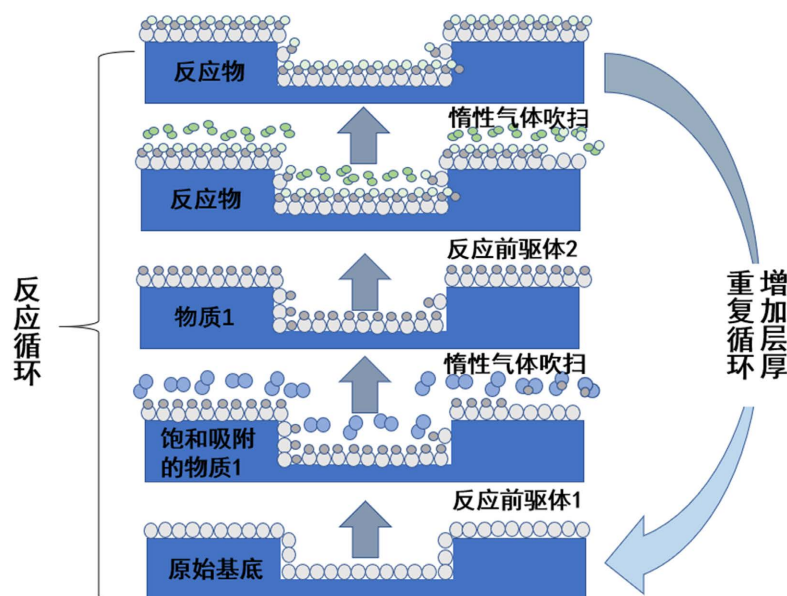


Figure 5. ALD process diagram
图 5. ALD 工艺图

传统的 ALD 工艺将不同前驱体以交替脉冲的形式通入到反应室内，由于中间需要长时间惰性气体清洗，沉积速率和生产能力受到了极大的限制。为了提高沉积速率、生产能力、推动原子层沉积技术工业化应用，人们设计出了空间式原子层沉积反应器。空间式原子层沉积工艺中前驱体在不同位置连续通入，使得传统 ALD 过程的反应在反应室的不同位置连续交替进行，从而在不牺牲原子层沉积薄膜质量的同时提高沉积速率。在工业规模化生产中空间式 ALD 特别适合薄膜太阳能电池和柔性电子器件的生产和封装。

ALD 技术能够生产出高质量的产品，与其它先进的气相薄膜沉积技术相比，ALD 有几个明显的优点：薄膜可以在控制薄膜厚度的情况下沉积，它们不仅没有针孔，而且致密均匀，即使沉积在复杂的三维物体上也能保持正形(3D)结构。这些特征使 ALD 成为纳米技术，包括材料合成以及设备制造的方法。

3.4. 分子层沉积(Molecular layer deposition, MLD)

分子层沉积技术的发展和 ALD 技术的进步息息相关。ALD 在 20 世纪 60 年代和 70 年代被用来制造相当简单的无机材料。90 年代的时候 ALD 材料范围从无机拓展到有机，随后便有了分子层沉积作为 ALD 的一个分支，强调薄膜的生长是以分子实体去构建的[60]。在 21 世纪末，将 ALD 和 MLD 这两种技术被结合起来，用于制备一种新型材料——无机 - 有机杂化材料，这种技术是其他现有技术都无法取代的[61] [62] [63] [64]。

在 ALD/MLD 组合工艺中，有机分子共价键结合到金属原子上，形成无机 - 有机杂化聚合物，可以理解为通过金属作为有机连接体之间的连接物以形成类似于金属 - 有机框架(MOF)结构，是由基本相同长度的链或者是交替的二维(2D)无机和有机单分子膜的平面组成[65]。ALD/MLD 杂化薄膜可以应用于光电器件传感器、柔性电子、OPV 应用和保护涂料等领域，也可以通过简单退火或湿法蚀刻去除有机部分制备多孔结构的无机材料[66] [67]。

3.5. 磁控溅射工艺(Magnetron sputtering, MS)

溅射镀膜技术是指利用工作气体放电产生气体电离，其正离子在电场作用下高速轰击阴极靶体，把

靶材的原子轰击出来，击出阴极靶体原子或分子。在高真空环境下，小分子有着较高的平均自由程，经过较少的碰撞飞向被镀基体表面沉积成薄膜。现在溅射镀膜多指较为成熟的磁控溅射技术。磁控溅射是PVD的一种。磁控溅射再细分又可分为射频磁控溅射与直流磁控溅射，射频磁控溅射技术能直接溅射导电能力差或完全不导电的氧化物靶材，直接制备氧化物薄膜而不会出现靶中毒现象。但大多数氧化物靶材因刚性大，所以溅射速率较低。直流磁控溅射只能溅射导电性能较好的靶材，例如金属靶材、合金靶材和导电氧化物靶材，但其溅射速率快，适用于快速工业化生产。沉积氧化物阻隔膜时，为了兼备沉积速率，目前生产和研究主流多采用直流反应溅射的方法。通过在溅射过程中通入氧气或混合气体作为反应气体，溅射单质金属靶材或合金靶材制备氧化物薄膜。一般的溅射法可被用于制备金属、半导体、绝缘体等材料，且具有设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等优点，而上世纪70年代发展起来的磁控溅射工艺更是实现了高速、低温、低损伤的制造过程。磁控溅射是在二极溅射中增加一个平行于靶表面的封闭磁场，借助于靶表面上形成的正交电磁场，把二次电子束缚在靶表面的特定区域来增强电离效率，以此来增加离子密度和能量，从而实现高速率溅射的过程[68] [69] [70]。

磁控溅射可以在真空的环境沉积金属靶材形成金属阻隔膜。相比蒸发镀膜工艺，磁控溅射在合成超高阻隔膜方面更具有优势。因为高速热蒸发和电子束蒸发技术无法为超高阻隔膜中的阻挡层制备足够密度和质量的薄膜，而在制备薄膜过程中缺陷的产生原因是：高度局域化的加工过程中，当电弧能量引起的热应力超过靶材的动态抗拉强度时，靶材会发生机械断裂，最终导致碎片的层裂和弹射[71] [72] [73] [74] [75]。减少这种缺陷的方式不仅需要控制电弧密度，而且要控制电弧能量[76]，而磁控溅射是在低温、低损伤、高速下进行的，所以在制备超高阻隔膜上更具有优势和前景。

如今磁控溅射设备已经可以实现产业化，基于磁控溅射的卷对卷设备(Roll to Roll)就可以更高的速度在薄膜衬底上沉积超高阻隔膜，如图6是基于磁控溅射的卷对卷设备的工艺图。通过放料轴放出基底，通过辊轴，可调节镀膜速率，经过张力控制仪，这个系统可对放料轴和收料轴提供恒定的张力控制，以保证基底不会缠绕在一起，确保镀膜质量和薄膜的致密度。基底匀速经过镀膜辊，镀膜辊下方是溅射所需靶材，可实现多块靶材共溅射或溅射多层结构，镀膜辊中流有冷却水，以防止溅射时衬底温度过高，溅射完薄膜经由收料轴卷绕保存。基于磁控溅射的卷对卷所生产出来的薄膜致密性好，质量高，经过上千次弯曲(内、外)对薄膜水汽透过率的影响都不大，得益于此，通过此方法可实现大宽幅，连续化生产的工艺，应用于产业化。

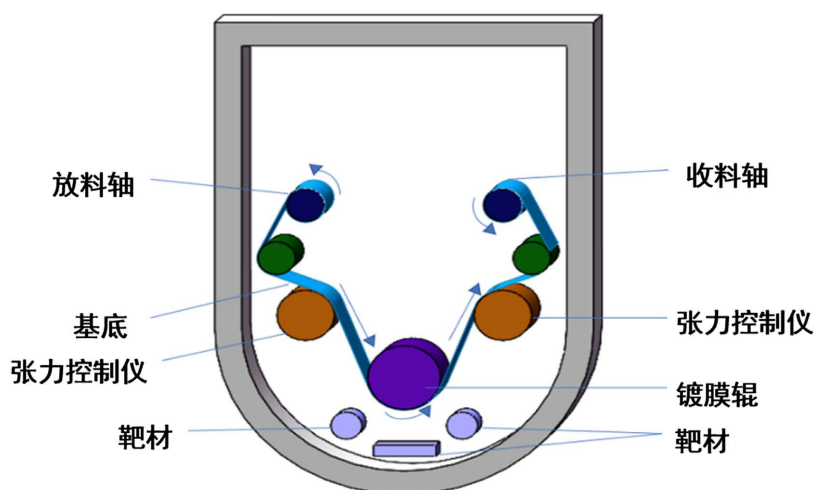


Figure 6. Roll to roll process diagram
图6. 卷对卷工艺图

3.6. 逐层自组装沉积工艺(Layer by layer self-assembly deposition, LBL)

传统的有机/无机复合材料是基于“曲折理论”通过填充无机材料制成的,无机材料的长径比值是有机-无机气体阻隔膜的一个重要的参数,这个值越高,阻隔性能越好[36]。而 LBL 组装制备超高阻隔膜的方法打破了上世纪对曲折理论的传统认识,从自由体积的角度提出了另一种设计思路,即自由体积是阻隔膜的另一个关键参数,当自由体积分数越高,气体分子会以更快的速度、更方便的路径在薄膜上扩散,因为自由体积是由有机聚合物表面和无机物之间的不相容性产生的,在有机-无机结构中很难消除。LBL 的沉积方法则可以解决这些问题,从而提高气体阻隔性能[43]。

LBL 可沉积特定聚合物、量子点、纳米粒子、生物分子等,在互补性相互作用下(静电相互作用、氢键结合,配位键和、共价结合等)交替沉积形成的多层复合膜[5]。其中一种典型的方法是利用静电引力将极性基质交替浸入相反电荷的水溶液或悬浮液中,相比于聚合物多层工艺的方法,逐层自组装沉积薄膜厚度更薄,而且 LBL 组装体的纳米结构和性能非常依赖于组分的分子量[77]、化学反应[78]、离子强度和 PH 值[79]。控制纳米有机层沉积的一种方法叫 LB (Langmuir-blodgett, LB),该方法能在水表面控制有机层以单层的形式沉积在固体表面。但缺点是:一、由于空间限制不够牢固,沉积层频繁重排;二、适用于该技术的分子种类选择有限。但是这些缺点可以在 LBL 组装的设计中通过使用相反电荷的物质来克服[80] [81] [82] [83]。虽然 LBL 涂层最初应用于平面基板,但现如今在小的非平面表面上的 LBL 多层沉积也是可能的[84]。另外, Dou 等人报道了通过 XAl 层状双金属氢氧化物(X = Mg, Ni, Zn, Co)和聚丙烯酸的 LBL 自组装方法合成超高阻隔膜,研究表明层状双金属氢氧化物的长径比值高,而且化学吸附的二氧化碳可以填充有机-无机层的自由体积,进而抑制渗透扩散[85]。

4. 超高阻隔膜的检测

高阻隔膜的测试方法主要是 WVTR 的测试方法。目前 WVTR 的测试主流采用称重法、传感器法和钙腐蚀方法进行测试。目前称重法和传感器法较为成熟且标准化,成为主要的商业标准测试方法。而钙腐蚀方法因测试精度高而广泛应用于科学研究。

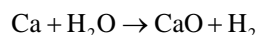
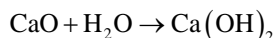
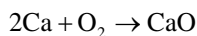
称重法主要依据美国 ASTM E96 测试标准,主要测试方法是用待测薄膜样品密封盛有液态水的容器密封,测试容器、液态水和封装薄膜的重初始重量,再周期性的循环测量其总重量的变化。由于水蒸气挥发并通过封装薄膜扩散渗透,最终导致总重量随时间逐渐下降。待重量变化呈现线性变化时,再代入以下公式即可以计算出薄膜的 WVTR:

$$WVTR = \Delta m/t/s$$

其中 Δm (g)是总重量的变化, t (day)是单位时间, s (m^2)是测试面积, WVTR ($g \cdot m^{-2} \cdot day^{-1}$)是 WVTR。该方法简单方便,但测试精度较差。

传感器法分为红外传感器和电解传感器。传感器法均采用标准膜进行标定,且标准膜数据皆依据称重法仪器,而称重法仪器校准是依靠标准砝码,采用统一标准检定。两者都是通过将薄膜样品固定在特定恒温腔体中,水蒸气供应系统在薄膜一侧提供一个设定的水蒸气湿度环境(20%~90%),另一侧经过吹扫校零之后,通过干燥氮气将渗透通过薄膜的水蒸气带到传感器位置进行测量。红外传感器法水蒸气从高湿度腔通过样品渗透到低湿度腔,由载气传送到红外检测器。红外检测器通过检测水蒸气对红外的吸收,计算转化为水蒸气的透过量。电解传感器是指干燥氮气带入的水蒸气在接触探测器电极后电解为氢气和氧气,通过计算电解电流可以得出单位面积单位时间内样品水蒸气的透过量。该方法目前应用于商业化的检测仪器公司主要有美国的 MOCON 公司和国内的 Labthink 公司。传感器法是当前较为成熟且标准化的测试方法。

除此之外目前还有一种钙腐蚀测试方法，因其测试精度较高，可测试量程较高，一般可而多应用于科学研究中。钙腐蚀的方法是基于水蒸气与 Ca 金属薄膜的反应设计的一套测试方法。Ca 与水蒸气反应的过程如下式所示：



现有研究指出在室温下 Ca 仅与 H₂O 反应，与 O₂ 的反应很少(<5%)，故目前的测量系统只针对 WVTR 的测量。当 Ca 与水蒸气反应时，形成表面的氧化物层，则 Ca 薄膜中的 Ca 层厚度逐层减少。通过蒸镀的方式制备一层与测试面积大小相等的 Ca 薄膜，用待测阻隔膜进行封装，再将样品放置于恒温恒湿箱中进行腐蚀。Ca 层厚度的变化代表着渗透通过阻隔膜的水蒸气的量的变化。Ca 层厚度的变化目前主要通过两种方式间接测得，分别是电学测试和光学测试。目前较为常见的是使用电学测试的方法，我们已知导电材料的电导与其长度和横截面积有关，当 Ca 层厚度减小，相当于横截面积减小，因而可以根据以下公式推导 WVTR：

$$1/R = \delta \frac{bh}{l}$$

$$\text{WVTR} = -\delta \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Ca})} \rho \frac{l}{b} \frac{d\left(\frac{1}{R}\right)}{dt}$$

其中 ρ 是 Ca 薄膜密度； $M(\text{H}_2\text{O})$ 是 H₂O 摩尔质量； $M(\text{Ca})$ 是 Ca 摩尔质量； δ 是 Ca 层电阻率； l 是 Ca 薄膜长度； b 是 Ca 薄膜宽度； h 是 Ca 薄膜厚度； t 是测量时间。电学测试方法结构如图 7。

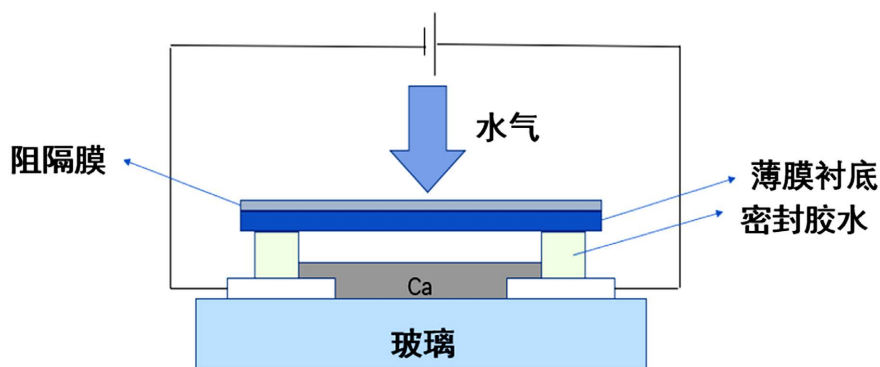


Figure 7. Schematic diagram of electrical testing structure for calcium testing
图 7. 钙腐蚀电学测试结构示意图

5. 超高阻隔膜的应用

5.1. 有机发光二极管

OLED 对水蒸汽和氧气都比较敏感，而大部分柔性衬底的水、氧透过率均比较高。当水汽和氧气进入到器件内部时，会影响阴极与发光层之间的粘附性、使有机膜层内部发生化学反应。这些都会导致器件的光电特性急剧衰退，造成器件迅速老化、变黑、失效。人们普遍认为有机物的寿命超过 10,000 小时的 OLED

器件需要封装的水蒸气透过率和氧气透过率应分别小于等于 $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 和 $10^{-3} \text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ [86], 相比于食品包装行业的封装标准低近 100 万倍。

在过去, 刚性 OLED 是用氧化钡(BaO)或氧化钙(CaO)干燥剂进行玻璃盖封装的, 能够起到一定阻隔水气的目的。但是玻璃的易碎特性限制了其在柔性 OLED 中的应用, 因为柔性 OLED 需要柔性封装, 为了解决这一问题, 人们研究并提出了多种封装技术。随后阻隔箔层压技术替代玻璃盖封装技术, 这个方法可以在玻璃或柔性基板上用阻挡箔层压顶部进行封装。通常, 阻隔箔材采用超薄玻璃(厚度小于 50 μm), 金属箔和石墨烯, 可以通过卷对卷工艺(Roll to Roll)实现此过程, 这种工艺只适用于平行表面来制造有机阻挡箔层。现如今, 薄膜封装技术(Thin film encapsulation technology, TFE)已经成为可以取代玻璃封装的一种实用型制备柔性的超薄超高阻隔膜技术, 大量数据表明具有足够密度和质量的薄膜能够消除边缘渗透, 保护 OLED 免受外部环境的影响从而提高 OLED 寿命。已经有很多物理气相沉积和化学气相沉积的方法用于制备封装阻隔膜, 然而, 由于 OLED 直接封装沉积技术必须低温情况下沉积($<150^\circ\text{C}$), 再加上热蒸发沉积的薄膜附着力差, 热蒸发沉积并不适用于 TFE, 另外温度较高的 CVD 工艺也与 OLED 不兼容[87]。美国的 VITE 科技公司开发了一种名为“Barix”的多层 TFE 的有机-无机杂化阻隔膜材料合成工艺, 该工艺是先通过蒸发丙烯酸酯前体, 在基材上通过闪蒸技术沉积液体单体膜(聚丙烯酸酯), 因为这层膜是液体的, 所以可以填充 OLED 基板表面的缺陷然后进行 UV 固化[88]。这样可以使得表面的粗糙度小于 1 nm, 然后再在平滑表面上反应溅射沉积阻隔材料, 如此有机膜和无机膜循环沉积几次, 通过沉积多层有机/无机层所得的产品即可达到超高阻隔性[3]。有机层的存在使无机层的缺陷彼此不关联, 这种结构提供了更复杂的材料内部扩散路径, 提高了阻隔性能, 而且还改善了材料的柔韧性。此外, 受 Barix 方法的启发, 还提出了将 S-H 复合物有机层、含硅有机层, 铝基有机层应用于制备有机-无机复合薄膜, 增进阻隔性能和材料的柔韧性[89] [90] [91]。

由于金属层具有很高的延展性和导热性, 因此在薄膜封装的过程中插入金属膜可以为薄膜提供一定的柔韧性, 提高封装材料的散热性能。然而, 金属层也具有导电性和高度不透明性。为了解决这个问题, 引出了介电层-金属-介电层(DMD)结构, 即在介电层之间嵌入半透明金属膜[92] [93] [94] [95]。通过调整介电层的厚度, 可以通过使用防反射涂层获得可见光区域的高透射率。内部金属层的厚度太厚也会在封装阻隔膜和电极之间产生寄生电路, 所以想得到一种透明而柔韧的封装技术, 每层的厚度需要优化。Kwon 等人尝试使用 DMD 结构, 在 Al_2O_3 薄膜之间插入 15 nm 厚的 Ag 薄膜来开发含有金属的柔性薄膜封装技术[96]。在最优化的厚度的情况下测得水蒸气渗透率为 $8.70 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$, 而且在 0.41% 弯曲应变和大于 60% 透射率下具有良好的机械可靠性。实验表明金属薄膜具有高导热性和良好的柔韧性, 含有金属的薄膜封装技术有助于 OLED 的散热, 提高柔韧性。

PECVD 技术适用于低温沉积, 但该技术存在针孔密度和晶界问题, 这些问题都将影响阻隔性能。在这些薄膜制备方法中, ALD 技术能够在自限反应的基础上沉积纳米尺度的超薄薄膜, 并且具有致密化程度较高、膜厚和均匀性可精确控制、无针孔薄膜的特点[97]。Meyer 等人利用原子沉积制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 作为超高气体阻隔膜的纳米无机层, 以改善针孔缺陷带来不利影响[4] [98]。此外, 还报告了类似的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 无机纳米层这一结构[99], 然而, 更多的研究表明, 随着 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米无机层厚度的增加, 会导致膜层分层和开裂的现象[100]。随后报道了通过 PECVD 或 MLD 方法将缓冲层插入聚合物层和无机层之间, 以减少由弹性失配引起的残余应力, 从而改善膜层分层和开裂的问题[101]。值得一提的是, 相比于 PVD 技术而言, ALD 的阻隔性能要比电子束蒸发技术高超两个数量级[94] [99]。这无疑奠定了未来利用 ALD 发展超高阻隔膜的方向。

然而, 为缩短 OLED 阻隔膜生产工序和时间、降低生产成本、改善沉积速率慢的缺点, 空间原子层

技术成为越来越多科研工作者研发关注的方法[102]。这种方法是在惰性气体气氛中形成阻隔膜,这种工艺能够显著提高生产效率。中国武汉星光和 TCL 通过 PECVD 和 S-ALD 的相结合的方法第一次实现了蓝色 OLED 集成化生产,器件由玻璃衬底/ITO(Ag)/发射层/Mg(Ag)/ZnSe/LiF 组成,顶部的 ZnSe/LiF 叠层作为覆盖层以增加光输出。然后在 OLED 上直接沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ 复合封装阻隔膜。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ 阻挡层具有很长的滞后时间和优异的水气阻挡性能[102]。此外, S-ALD 方法的沉积速率比传统 ALD 方法提高了 2 个数量级。

5.2. 特殊包装领域

在常见食品和药品包装中对阻隔性能的要求一般是一到三个数量级。对于特殊食品的包装材料,比如一些高温灭菌食品的包装材料则需要用到超高阻隔包装材料。超高阻隔包装材料可以让低酸性食品($\text{pH} < 4.5$)在室温下有超过一年的保质期[103],但是在热处理杀菌过程中,薄膜的金属氧化层可能会产生裂纹,增加氧气和水分的渗透性。因此,有必要开发应用于食品包装的超高阻隔膜,在能够承受热处理的影响的同时,不会对其性能产生重大变化[104]。目前主要有 PVDC、EVOH、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乙烯醇(PVA)、硅系铝系蒸镀薄膜、聚酰胺等传统的包装材料[105],温度对这些材料的阻隔性能影响很大。而金属氧化物(MO)涂层的聚合物薄膜有很高的水氧阻隔能力,而且材料便于加工和微波加热,但不足的是加热的过程中水氧阻隔能力下降,因此, Ashutos Parhi 等人分析了在热处理前后薄膜缺陷产生的变化和由此导致的对水氧阻隔效率的影响,合成具有超高阻隔性能的三层氧化铝涂覆的 PET 薄膜,可替代铝箔包装,用于延长保质期的灭菌产品[41]。

超高阻隔膜在军事工业和战略物资运输存储的上也有举足轻重的地位。例如弹药中的火药敏感材料如果受潮等容易导致失效;再比如雷达或者红外遥感中的一些精密部件易潮生锈则会导致整个设备失灵。对于这些情况,国标要求包装材料的水蒸气渗透率最高不能超过 $3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$, 否则达不到产品至少 20 年存储的要求[106]。

5.3. 有机光伏电池

在过去的二十年中, OPVs 因其灵活性、可大规模印刷、重量轻以及在各种产品中的潜在用途等优势而引起了全世界的关注。随着新型活性聚合物和电极材料的逐步发展,单结和串联非富勒烯 OSCs (NF-OSCs)的效率分别为 15% [107]和 17% [108],且器件面积一般小于 0.05 cm^2 。目前,这项新兴技术正处于商业化前的发展阶段,在实现商业化之前,重点研究解决如何提高效率、设备的耐久性问题[109]。由于 OPV 器件的性能对氧和水分高度敏感,因为氧和水分会导致界面不稳定,活性聚合物和其他层的永久性物理或化学变化,使器件寿命缩短[110] [111]。OPV 器件的辐照可导致更复杂的降解机制,例如金属电极和其他沉积层的氧化和脱层[112]。为了达到足够的商业应用寿命,OPV 需要低渗透性的封装材料来阻隔外部环境,特别是对氧气和水的低透过率。此外,阻隔材料应具有一些与有机器件匹配的特征,如透明性、灵活性和低成本加工的特点。有研究表明,用 WVTR 为 $10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 的阻隔材料封装有机太阳能电池足以达到数千小时的寿命[113]。与薄膜太阳能电池相比, OLED 的阻隔要求实际上没有那么严格,封装材料的 WVTR 已被确定为低至 $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ [114]。

有机太阳能封装薄膜阻隔性能的测试可以用质谱和同位素标记的联用仪器进行检测(如图 8 [115])。该装置有两个腔室,中间被待测材料隔开。第一个腔室是为了产生恒定的环境并维持一定相对湿度的氘水(D_2O),第二个腔室通过高真空抽真空使氘水浓度基本为零。使用同位素标记是为了更好的分析检测。通过材料渗透过来的同位素可以用质谱进行分析计算转换,最终确定阻隔膜的渗透率[115]。

现如今 OPV 材料的研发和工艺的改进在不断地创新和进步中,用单层阻隔膜是不能达到 OPV 低渗

透要求的，最常见的高性能有机薄膜太阳能阻隔膜是有机-无机杂化多层膜。在众多薄膜太阳能封装的方法中，有一种新颖的封装方法可以解决紫外线老化的问题：它通过有机网状交联和双层封装相结合的方法将聚合物中被蒸发出来的 CeO_2 薄膜紧紧地包裹住，避免聚合物被紫外线照射分解[89]。这种封装方法可以在较低的温和无溶剂的条件下使用，方便灵活，便于拓展和应用。此外还有其他抗紫外线的有机无机杂化材料被相继报道[116]。也有文献报道将 LBL 沉积技术运用到制备多层超高阻隔膜工艺上，并进一步运用到有机光伏器件的封装上。更深一步研究数据表明自组装的 Nafion 膜覆在 Surlyn 离子交联聚合物后可有效降低水蒸气的透过率至 $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ，并且在温度为 65°C ，相对湿度为 85% 的条件下将器件的寿命提高 22 倍[117]。与此同时还强调了在用于 OPV 设备之前对封装材料进行系统干燥的重要性，因为即使是封装膜中残留的微量水分 ($>20 \text{ ppm}$) 也会明显的降低 OSC 的使用寿命。相比传统的气相沉积，湿法工艺也被证明能够运用到提高有机光伏的气体阻隔性能中，HC Weerasinghe 等人研究了一种多层气体阻隔材料，该材料依赖于低成本的湿法工艺，并且可提高光照下 OSC 的稳定性，在 450 小时内将效率损失限制在 10% 左右[118]。为了达到有机太阳能电池封装所需的高阻隔性能，目前为止最好的解决方案是采用多层交替致密的无机/有机多层结构(如 300 纳米厚的二氧化硅和 1 微米有机层多层交替堆叠)，有机层的存在可以增加气体扩散路径的曲折性以获得更佳阻隔性能[119]。如表 1 为由 CVD 的工艺制造出来的薄膜太阳能的封装阻隔膜。

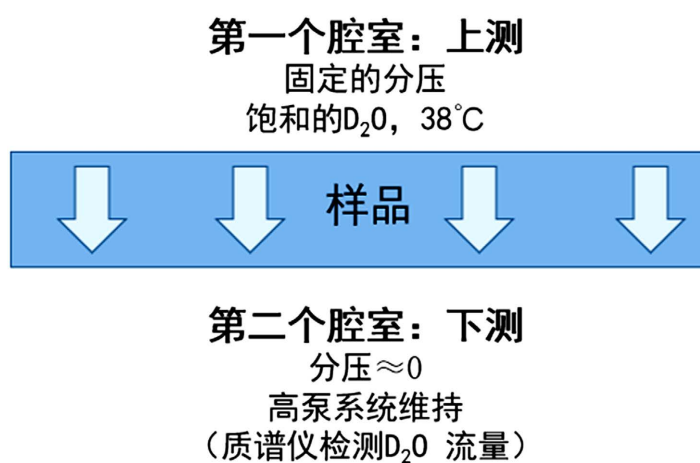


Figure 8. Schematic diagram of osmometer

图 8. 渗透计的示意图

Table 1. Solar film packaging barrier film manufactured by CVD process

表 1. 由 CVD 工艺制造的太阳能薄膜封装阻隔膜

Material	Thickness (nm)	WVTR ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	Transparency (%)	Life time (h)	References
SiN_x	340	5×10^{-6}			[120]
有机/无机多层膜	1500	3.6×10^{-6}	90	3600	[121]
$\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$	100	1×10^{-2}	90	7000	[122]

6. 结束语

近年来，随着超高阻隔膜生产工艺的兴起和发展，相应的研究领域会不断取得新的成就。超高阻隔膜也会随着不同行业，特别是柔性电子产品的升级发展有更高的要求，也会在其它新型领域有所

建树,越来越多的科研成果和新型合成工艺将投入到市场中去。提高高阻隔膜阻隔性能可从设备入手,在更低的成本下优化设备的质量、精度,使其可制造出更致密、效果更优良的超高阻隔膜;亦或是优化超高阻隔膜的结构,在目前使用最为广泛的有机/无机相结合的基础上改善超高阻隔膜的结构,研究出韧性相对较好,且阻隔性能优秀的无机层材料,以及有较好阻隔性能的有机层材料,在此基础上超高阻隔膜这个领域在我国必将得到更好的发展。目前所做的大量工作和努力是优化工艺、降低生产成本、提升阻隔性能来满足未来市场发展需求,相信在不久的将来,超高阻隔膜产业会大规模的普及和应用化生产。

基金项目

科技部国际合作交流项目(11-4),国家自然科学基金委员会中-以(NSFC-ISF),国际合作交流项目(51511140420),国家自然科学基金委员会面上项目(11274218)。

参考文献

- [1] Meyer, J., Catal, R. and Gavara, R. (2003) Structural Characteristics Defining High Barrier Polymeric materials. *Materials Science & Technology*, **20**, 1-7. <https://doi.org/10.1179/026708304225010442>
- [2] Amberg-Schwab, S., Hoffmann, M., Bader, H., et al. (1998) Inorganic-Organic Polymers with Barrier Properties for Water Vapor, Oxygen and Flavors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**, 141-146. <https://doi.org/10.1023/A:1008628029870>
- [3] 吴常良, 李茜茜, 李丽, 等. 超高阻隔膜制备工艺现状及市场发展[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(5): 543-548.
- [4] Meyer, J., Görrn, P., Bertram, F., et al. (2009) Al₂O₃/ZrO₂ Nanolaminates as Ultrahigh Gas-Diffusion Barriers—A Strategy for Reliable Encapsulation of Organic Electronics. *Advanced Materials*, **21**, 1845-1849. <https://doi.org/10.1002/adma.200803440>
- [5] 程慰. 高阻隔膜材料研究进展[J]. 科技与企业, 2016(7): 230-231.
- [6] Reddy, N.R., Armstrong, D.J., Rhodhamel, E.J., et al. (1991) Shelf-Life Extension and Safety Concerns about Fresh Fishery Products Packaged under Modified Atmospheres: A Review. *Journal of Food Safety*, **12**, 87-118. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4565.1991.tb00069.x>
- [7] 齐凤阳, 陈强, 刘福平. Roll-to-roll MPECVD 中氧气浓度对氧化硅薄膜性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(9): 841-844.
- [8] Lange, J. and Wyser, Y. (2003) Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging—A Review. *Packaging Technology & Science*, **16**, 149-158. <https://doi.org/10.1002/pts.621>
- [9] 谢小英. 精密涂布技术的发展状况[J]. 影像技术, 2017, 29(1): 4-7.
- [10] Thellen, C., Schirmer, S., Ratto, J.A., et al. (2009) Co-Extrusion of Multilayer Poly(m-xylylene adipimide) Nanocomposite Films for High Oxygen Barrier Packaging Applications. *Journal of Membrane Science*, **340**, 45-51. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.011>
- [11] Kotal, M., Thakur, A.K. and Bhowmick, A.K. (2013) Polyaniline-Carbon Nanofiber Composite by Chemical Grafting Approach and Its Supercapacitor Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 8374-8386. <https://doi.org/10.1021/am4014049>
- [12] 李东升, 吕功煊. 制备导电聚合物-半导体纳米颗粒自组装膜[J]. 物理化学学报, 2001, 16(3): 252-256.
- [13] Qi, Z.D., Saito, T., Fan, Y., et al. (2012) Multifunctional Coating Films by Layer-by-Layer Deposition of Cellulose and Chitin Nanofibril. *Biomacromolecules*, **13**, 553-558. <https://doi.org/10.1021/bm201659b>
- [14] Cui, Y.B., Kumar, S., Balakantha, K.R., et al. (2015) Gas Barrier Properties of Polymer/Clay Nanocomposites. *RSC Advances*, **5**, 63669-63690. <https://doi.org/10.1039/C5RA10333A>
- [15] 黄鸿宏, 黄洪填, 黄剑彬, 等. 真空镀膜综述[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(6): 22-24.
- [16] 顾春生. 真空镀膜在高阻隔性包装材料上的应用[J]. 塑料包装, 2014, 24(3): 31-35.
- [17] 北京北仪创新真空技术有限责任公司, 沈阳真空技术研究所. 真空蒸发镀膜设备[S]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 9 p.
- [18] 陈素君, 陈月增. 真空蒸发镀膜设备性能的改进[J]. 真空, 2008, 45(6): 40-43.

- [19] 牛燕辉. 化学气相沉积技术的研究与应用进展[J]. 科技风, 2020, 33(13): 161.
- [20] 王豫, 水恒勇. 化学气相沉积制膜技术的应用与发展[J]. 热处理, 2001, 22(4): 1-4.
- [21] 张菁. 化学气相沉积技术发展趋势[J]. 表面技术, 1996, 25(2): 1-58.
- [22] 牛燕辉. 化学气相沉积技术的研究与应用进展[J]. 科技风, 2020, 33(13): 161.
- [23] Gerald, L. (1996) Preparation of Device-Quality SiO₂ Thin Films by Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD): Applications in Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) Devices. *Advanced Materials for Optics & Electronics*, **2**, 55-72. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0712\(199603\)6:2<55::AID-AMO226>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0712(199603)6:2<55::AID-AMO226>3.0.CO;2-J)
- [24] Li, Y.S., Shimada, S., Kiyono, H., *et al.* (2006) Synthesis of Ti-Al-Si-N Nanocomposite Films Using Liquid Injection PECVD from Alkoxide Precursors. *Acta Materialia*, **54**, 2041-2048. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.034>
- [25] Jung, C.K., Dong, C.L., Mungi, P., *et al.* (2003) Hydrogenated Amorphous and Crystalline SiC Thin Films Grown by RF-PECVD and Thermal MOCVD, Comparative Study of Structural and Optical Properties. *Surface and Coatings Technology*, **171**, 46-50. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00234-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00234-2)
- [26] Mochalov, L., Kudryashov, M., Logunov, A., *et al.* (2017) Structural and Optical Properties of Arsenic Sulfide Films Synthesized by a Novel PECVD-Based Approach. *Superlattices and Microstructures*, **111**, 1104-1112. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.08.007>
- [27] Philippe, S., Céline, V., Agnès, G., *et al.* (2010) Growth and Modification of Organosilicon Films in PECVD and Remote Afterglow Reactors. *Plasma Processes and Polymers*, **3**, 100-109. <https://doi.org/10.1002/ppap.200500154>
- [28] 徐汾丽, 周美丽, 陈强. 柔性高阻隔薄膜材料的研究现状[J]. 包装工程, 2017, 38(17): 70-76.
- [29] 梁宁. 有机电致发光器件封装方法的研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2012.
- [30] Topolniak, I., Chapel, A., Gaume, J., *et al.* (2017) Applications of Polymer Nanocomposites as Encapsulants for Solar Cells and LEDs: Impact of Photodegradation on Barrier and Optical Properties. *Polymer Degradation and Stability*, **145**, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.06.013>
- [31] Lorenza, M., Nicole, M., Rutherford, R.J., *et al.* (2006) Barix Multilayer Barrier Technology for Organic Solar Cells. *SPIE Proceedings*, Volume 6334, 63340M.
- [32] Schulz, S.C. (2006) Multifunctional Multilayer Optical Film. US, US7151532 B2.
- [33] Yan, M., Kim, T.W., Erlat, A.G., *et al.* (2005) A Transparent, High Barrier, and High Heat Substrate for Organic Electronics. *Proceedings of the IEEE*, **93**, 1468-1477. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2005.851483>
- [34] Lungenschmied, C., Dennler, G., Czeremuszkin, G., *et al.* (2006) Flexible Encapsulation for Organic Solar Cells. *Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering*, **6197**, 1-8. <https://doi.org/10.1117/12.662829>
- [35] Priolo, M.A., Holder, K.M., Guin, T., *et al.* (2015) Recent Advances in Gas Barrier Thin Films via Layer-by-Layer Assembly of Polymers and Platelets. *Macromolecular Rapid Communications*, **36**, 866-879. <https://doi.org/10.1002/marc.201500055>
- [36] Falla, W.R., Mulski, M. and Cussler, E.L. (1996) Estimating Diffusion through Flake-Filled Membranes. *Journal of Membrane Science*, **119**, 129-138. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00106-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00106-8)
- [37] Erlat, A.G., Spontak, R.J., Clarke, R.P., *et al.* (1999) SiO_x Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates: Morphology and Gas Transport Considerations. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 6047-6055. <https://doi.org/10.1021/jp990737e>
- [38] Weaver, M.S., Michalski, L.A., Rajan, K., *et al.* (2002) Organic Light-Emitting Devices with Extended Operating Lifetimes on Plastic Substrates. *Applied Physics Letters*, **81**, 2929-2931. <https://doi.org/10.1063/1.1514831>
- [39] Affinito, J.D., Gross, M.E., Coronado, C.A., *et al.* (1996) A New Method for Fabricating Transparent Barrier Layers. *Thin Solid Films*, **290**, 63-67. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09202-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09202-4)
- [40] Hanika, M., Langowski, H.C. and Peukert, W. (2003) Simulation and Verification of Defect-Dominated Permeation Mechanisms in Multiple Structures of Inorganic and Polymeric Barrier Layers. *Society of Vacuum Coaters 46th Annual Technical Conference*, Garching, 592-599.
- [41] Parhi, A., Tang, J. and Sablani, S.S. (2020) Functionality of Ultra-High Barrier Metal Oxide-Coated Polymer Films for In-Package, Thermally Sterilized Food Products. *Food Packaging and Shelf Life*, **25**, Article ID: 100514. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100514>
- [42] Zhou, S.Y., Yang, B., Li, Y., *et al.* (2017) Realization of Ultra-High Barrier to Water Vapor by 3D-Interconnection of Super-Hydrophobic Graphene Layers in Polylactide Films. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 14377-14386. <https://doi.org/10.1039/C7TA03901H>
- [43] Ammala, A., Pas, S.J., Lawrence, K.A., *et al.* (2008) Poly(m-xylene adipamide)-montmorillonite Nanocomposites: Effect of Organo-Modifier Structure on Free Volume and Oxygen Barrier Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **18**,

- 911-916. <https://doi.org/10.1039/b712875d>
- [44] Phillips, R.W. (1990) Optically Variable Films, Pigments, and Inks. *Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering*, **1323**, 98-109. <https://doi.org/10.1117/12.22377>
- [45] Chehura, E., Jarzebinska, R., Costa, E., *et al.* (2015) Multiplexed Fibre Optic Sensors for Monitoring Resin Infusion, Flow and Cure in Composite Material Processing. *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering*, **6200**, Article ID: 919005.
- [46] 冯杰. 等. 离子体增强化学气相沉积中中性气体流动对容性耦合等离子体放电特性影响的研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [47] Sřahel, P., Šřira, M., Navrátil, Z., *et al.* (2005) Plasma Treatment of Polymers to Improve Adhesion. *Materials Engineering*, **40**, 139-174.
- [48] Juneja, S. and Kumar, S. (2020) Effect of Power on Crystallinity and Opto-Electronic Properties of Silicon Thin Films Grown Using VHF PECVD Process. *Silicon*, **12**, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00697-7>
- [49] Howling, A.A., Dorier, J.L., Hollenstein, C., *et al.* (1992) Frequency Effects in Silane Plasmas for Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **10**, 1080-1085. <https://doi.org/10.1116/1.578205>
- [50] Puurunen, R.L. (2015) A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola's Atomic Layer Epitaxy. *Chemical Vapor Deposition*, **20**, 332-344. <https://doi.org/10.1002/cvde.201402012>
- [51] 莫秋燕, 杨永亮. 原子层沉积技术在光学薄膜制备中的应用综述[J]. 科学技术创新, 2018, 21(7): 191-192.
- [52] 刘新坤. 等. 离子体增强原子层沉积技术研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2012.
- [53] Profijt, H.B., Potts, S.E., Sanden, M.C., *et al.* (2011) Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, **29**, Article ID: 050801. <https://doi.org/10.1116/1.3609974>
- [54] Longrie, D., Deduytsche, D. and Detavernier, C. (2014) Reactor Concepts for Atomic Layer Deposition on Agitated Particles: A Review. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, **32**, Article ID: 010802. <https://doi.org/10.1116/1.4851676>
- [55] McCormick, J.A., Cloutier, B.L., Weimer, A.W., *et al.* (2007) Rotary Reactor for Atomic Layer Deposition on Large Quantities of Nanoparticles. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, **25**, 67-74. <https://doi.org/10.1116/1.2393299>
- [56] Paul, P., *et al.* (2012) Spatial Atomic Layer Deposition: A Route towards Further Industrialization of Atomic Layer Deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology, A. Vacuum, Surfaces, and Films*, **30**, Article ID: 010802. <https://doi.org/10.1116/1.3670745>
- [57] Duan, C.L., Liu, X., Shan, B., *et al.* (2015) Fluidized Bed Coupled Rotary Reactor for Nanoparticles Coating via Atomic Layer Deposition. *Review of Scientific Instruments*, **86**, 3727. <https://doi.org/10.1063/1.4926349>
- [58] 苗虎, 李刘合, 旷小聪. 原子层沉积技术发展概况[J]. 真空, 2018, 55(4): 51-58.
- [59] Van, B.H., Wiggers, F.B., Gupta, A., *et al.* (2015) Initial Growth, Refractive Index, and Crystallinity of Thermal and Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition AlN Films. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, **33**, 01A111. <https://doi.org/10.1116/1.4898434>
- [60] Yoshimura, T., Tatsuura, S. and Sotoyama, W. (1991) Polymer Films Formed with Monolayer Growth Steps by Molecular Layer Deposition. *Applied Physics Letters*, **59**, 482-484. <https://doi.org/10.1063/1.105415>
- [61] Lee, B.H., Min, K.R., Choi, S.Y., *et al.* (2007) Rapid Vapor-Phase Fabrication of Organic-Inorganic Hybrid Superlattices with Monolayer Precision. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 16034-16041. <https://doi.org/10.1021/ja075664o>
- [62] Smirnov, V.M., Zemtsova, E.G., Belikov, A.A., *et al.* (2007) Chemical Design of Quasi-One-Dimensional Organoiron Nanostructures Fixed on an Inorganic Matrix and Study of Their Magnetic Properties. *Doklady Physical Chemistry*, **413**, 95-98. <https://doi.org/10.1134/S0012501607040069>
- [63] Brown, J.J., Hall, R.A., Kladitis, P.E., *et al.* (2013) Molecular Layer Deposition on Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, **7**, 7812. <https://doi.org/10.1021/nn402733g>
- [64] Klepper, K.B., Nilsen, O. and Fjellvg, H. (2010) Deposition of Thin Films of Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Aromatic Carboxylic Acids by Atomic Layer Deposition. *Dalton Transactions*, **39**, 11628-11635. <https://doi.org/10.1039/c0dt00817f>
- [65] Sundberg, P. and Karppinen, M. (2014) Organic and Inorganic-Organic Thin Film Structures by Molecular Layer Deposition: A Review. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **5**, 1104-1136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.123>

- [66] Liang, X., Yu, M., Li, J., *et al.* (2009) Ultra-Thin Microporous-Mesoporous Metal Oxide Films Prepared by Molecular Layer Deposition (MLD). *Chemical Communications*, **14**, 7140-7142. <https://doi.org/10.1039/b911888h>
- [67] Seghete, D., Davidson, B.D., Hall, R.A., *et al.* (2009) Sacrificial Layers for Air Gaps in NEMS Using Alucone Molecular Layer Deposition. *Sensors and Actuators A: Physical*, **155**, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2008.12.016>
- [68] Kelly, P.J. and Arnell, R.D. (2000) Magnetron Sputtering: A Review of Recent Developments and Applications. *Vacuum*, **56**, 159-172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [69] Aba, B., Fjgs, B., Jp, A., *et al.* (2018) On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications. *Procedia Manufacturing*, **17**, 746-757. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.10.125>
- [70] Depla, D., Strijckmans, K., Dulmaa, A., *et al.* (2019) Modeling Reactive Magnetron Sputtering: Opportunities and Challenges. *Thin Solid Films*, **688**, Article ID: 137326. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.045>
- [71] Wickersham, C.E., Poole, J.E. and Fan, J.S. (2002) Arc Generation from Sputtering Plasma-Dielectric Inclusion Interactions. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, **20**, 833-838. <https://doi.org/10.1116/1.1468655>
- [72] Juttner, B. (1987) Characterization of the Cathode Spot. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **15**, 474-480. <https://doi.org/10.1109/TPS.1987.4316740>
- [73] Wickersham Jr., C., Poole, J.E., Fan, J.S., *et al.* (2001) Video Analysis of Inclusion Induced Macroparticle Emission from Aluminum Sputtering Targets. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **19**, 2741-2750. <https://doi.org/10.1116/1.1403718>
- [74] Daalder, J.E. (1976) Components of Cathode Erosion in Vacuum Arcs. *Journal of Physics D Applied Physics*, **9**, 2379. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/9/16/009>
- [75] Morrison, N.A., Stolley, T., Hermanns, U., *et al.* (2015) An Overview of Process and Product Requirements for Next Generation Thin Film Electronics, Advanced Touch Panel Devices, and Ultra High Barriers. *Proceedings of the IEEE*, **103**, 518-534. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2015.2408052>
- [76] Anders, A. (2006) Physics of Arcing, and Implications to Sputter Deposition. *Thin Solid Films*, **502**, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.228>
- [77] Perez-Blanco, M., Hammons, J.R. and Danner, R.P. (2010) Measurement of the Solubility and Diffusivity of Blowing Agents in Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, **116**, 2359-2365. <https://doi.org/10.1002/app.31740>
- [78] Yang, Y.H., Malek, F.A. and Grunlan, J.C. (2010) Influence of Deposition Time on Layer-by-Layer Growth of Clay-Based Thin Films. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 8501-8509. <https://doi.org/10.1021/ie100499x>
- [79] Priolo, M.A., Gamboa, D. and Grunlan, J.C. (2010) Transparent Clay-Polymer Nano Brick Wall Assemblies with Tailorable Oxygen Barrier. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 312-320. <https://doi.org/10.1021/am900820k>
- [80] Iler, R.K. (1966) Multilayers of Colloidal Particles. *Journal of Colloid & Interface Science*, **21**, 569-594. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(66\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(66)90018-3)
- [81] Imai, N., Sekiguchi, M., Kano, M., *et al.* (1995) Evaporation Method of Forming Transparent Barrier Film. US, US5378506 A. 1995-01-03.
- [82] Decher, G. and Hong, J.-D. (1991) Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process, 1 Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles on Charged Surfaces. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, **46**, 321-327. <https://doi.org/10.1002/masy.19910460145>
- [83] Decher, G. and Hong, J.D. (1991) Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: I. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **95**, 1430-1434. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19910951122>
- [84] Keller, S.W., Johnson, S.A., Brigham, E.S., *et al.* (1995) Photoinduced Charge Separation in Multilayer Thin Films Grown by Sequential Adsorption of Polyelectrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 12879-12880. <https://doi.org/10.1021/ja00156a034>
- [85] Dou, Y., Pan, T., Xu, S., *et al.* (2015) Transparent, Ultrahigh-Gas-Barrier Films with a Brick-Mortar-Sand Structure. *Angewandte Chemie International Edition*, **127**, 9809-9814. <https://doi.org/10.1002/ange.201503797>
- [86] Lewis, J.S. and Weaver, M.S. (2004) Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **10**, 45-57. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2004.824072>
- [87] Wong, W. and Salleo, A. (2009) Flexible Electronics: Materials and Applications. Springer Publishing Company, Incorporated, Berlin, 215-256. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74363-9>
- [88] Fahlteich, J., Steiner, C., Schiller, N., *et al.* (2016) Roll-to-Roll Thin Film Coating on Fluoropolymer Webs—Status, Challenges and Applications. *Surface & Coatings Technology*, **314**, 160-168.

- [89] Chen, G.X., Weng, Y.L., Sun, F., *et al.* (2019) Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Al₂O₃/Alucone Nanolaminates for OLED Encapsulation. *RSC Advances*, **9**, 20884-20891. <https://doi.org/10.1039/C9RA02111F>
- [90] Kwon, J.H., Jeon, Y., Kim, D.-G., *et al.* (2019) Low-Temperature and Corrosion-Resistant Gas Diffusion Multibarrier with UV and Heat Rejection Capability—A Strategy to Ensure Reliability of Organic Electronics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 16776-16784. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02268>
- [91] Jeong, E.G., Kwon, S., Han, J.H., *et al.* (2017) A Mechanically Enhanced Hybrid Nano-Stratified Barrier with a Defect Suppression Mechanism for Highly Reliable Flexible OLEDs. *Nanoscale*, **9**, 6370-6379. <https://doi.org/10.1039/C7NR01166K>
- [92] Yang, D.Y., Lee, S.-M., Jang, W.J., *et al.* (2014) Flexible Organic Light-Emitting Diodes with ZnS/Ag/ZnO/Ag/WO₃ Multilayer Electrode as a Transparent Anode. *Organic Electronics*, **15**, 2468-2475. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.06.021>
- [93] Liu, X., Cai, X., Mao, J., *et al.* (2001) ZnS/Ag/ZnS Nano-Multilayer Films for Transparent Electrodes in Flat Display Application. *Applied Surface Science*, **183**, 103-110. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00570-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00570-0)
- [94] Han, Y.C., Jang, C., Kim, K., *et al.* (2011) The Encapsulation of an Organic Light-Emitting Diode Using Organic-Inorganic Hybrid Materials and MgO. *Organic Electronics*, **12**, 609-613. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.01.007>
- [95] Han, J.H., Kim, D.-Y., Kim, D., *et al.* (2016) Highly Conductive and Flexible Color Filter Electrode Using Multilayer Film Structure. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 29341. <https://doi.org/10.1038/srep29341>
- [96] Jeong, H.K., Seungyeop, C., Yong, M.J., *et al.* (2017) Functional Design of Dielectric-Metal-Dielectric-Based Thin-Film Encapsulation with Heat Transfer and Flexibility for Flexible Displays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 27062-27072. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06076>
- [97] George, S.M. (2010) Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, **110**, 111-131. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>
- [98] Meyer, J., Schmidt, H., Kowalsky, W., *et al.* (2010) The Origin of Low Water Vapor Transmission Rates through Al₂O₃/ZrO₂ Nanolaminate Gas-Diffusion Barriers Grown by Atomic Layer Deposition. *Applied Physics Letters*, **96**, 117. <https://doi.org/10.1063/1.3455324>
- [99] Kim, L.H., Kim, K., Park, S., *et al.* (2014) Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminate Thin Film Encapsulation for Organic Thin Film Transistors via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 6731-6738. <https://doi.org/10.1021/am500458d>
- [100] Behrendt, A., Meyer, J., van de Weijer, P., *et al.* (2016) Stress Management in Thin-Film Gas-Permeation Barriers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 4056. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11499>
- [101] Yoon, K.H., Kim, H.S., Han, K.S., *et al.* (2017) Extremely High Barrier Performance of Organic-Inorganic Nanolaminated Thin Films for Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 5399-5408. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15404>
- [102] Wang, X., Li, Y., Lin, J., *et al.* (2017) Modular Injector Integrated Linear Apparatus with Motion Profile Optimization for Spatial Atomic Layer Deposition. *Review of Scientific Instruments*, **88**, Article ID: 115108. <https://doi.org/10.1063/1.4991048>
- [103] Tang, J.M. (2015) Unlocking Potentials of Microwaves for Food Safety and Quality. *Journal of Food Science*, **80**, 1776-1793. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12959>
- [104] Patel, J., Al-Ghamdi, S., Zhang, H., *et al.* (2019) Determining Shelf Life of Ready-to-Eat Macaroni and Cheese in High Barrier and Oxygen Scavenger Packaging Sterilized via Microwave-Assisted Thermal Sterilization. *Food and Bioprocess Technology*, **12**, 1516-1526. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02310-1>
- [105] 曹华, 刘全校, 曹国荣, 等. 环保型高阻隔包装材料的制备及国内的研究进展[J]. 北京印刷学院学报, 2008, 29(4): 21-27.
- [106] 向贤伟, 黄杰. 高阻隔材料的研究进展及其在军品包装中的应用[J]. 广州化工, 2016, 44(14): 35-90.
- [107] Yuan, J., Zhang, Y.Q., Zhou, L.Y., *et al.* (2019) Single-Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused-Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. *Joule*, **3**, 1140-1151. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>
- [108] Meng, L., Zhang, Y., Wan, X., *et al.* (2018) Organic and Solution-Processed Tandem Solar Cells with 17.3% Efficiency. *Science*, **361**, 1094-1098. <https://doi.org/10.1126/science.aat2612>
- [109] Jørgensen, M., Norrman, K. and Krebs, F.C. (2008) Stability/Degradation of Polymer Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, 686-714. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.005>
- [110] Jrgensen, M., Norrman, K., Gevorgyan, S.A., *et al.* (2012) Stability of Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, **24**, 580-612. <https://doi.org/10.1002/adma.201104187>
- [111] Suren, A., *et al.* (2013) Interlaboratory Outdoor Stability Studies of Flexible Roll-To-Roll Coated Organic Photovoltaic

- Modules: Stability over 10,000 h. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **116**, 187-196.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.04.024>
- [112] Vitali, C., *et al.* (2012) Cohesion and Device Reliability in Organic Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **99**, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.035>
- [113] Klumbies, H., Karl, M., Hermenau, M., *et al.* (2014) Water Ingress into and Climate Dependent Lifetime of Organic Photovoltaic Cells Investigated by Calcium Corrosion Tests. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **120**, 685-690.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.10.023>
- [114] Burrows, P.E., Graff, G.L., Gross, M.E., *et al.* (2001) Gas Permeation and Lifetime Tests on Polymer-Based Barrier Coatings. *Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering*, **4105**, 75-83.
<https://doi.org/10.1117/12.416878>
- [115] Cros, S., Bettignies, R.D., Berson, S., *et al.* (2011) Definition of Encapsulation Barrier Requirements: A Method Applied to Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95**, 65-69.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.035>
- [116] Chen, C.M., Chung, M.H., Hsieh, T.E., *et al.* (2008) Synthesis, Thermal Characterization, and Gas Barrier Properties of UV Curable Organic/Inorganic Hybrid Nanocomposites with Metal Alloys and Their Application for Encapsulation of Organic Solar Cells. *Composites Science & Technology*, **68**, 3041-3046.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06.028>
- [117] Seethamraju, S., Rao, A.D., Ramamurthy, P.C., *et al.* (2014) Layer-by-Layer Assembly of Nafion on Surlyn with Ultrahigh Water Vapor Barrier. *Langmuir*, **30**, 14606-14611. <https://doi.org/10.1021/la503302f>
- [118] Weerasinghe, H.C., *et al.* (2015) Influence of Moisture Out-Gassing from Encapsulant Materials on the Lifetime of Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **132**, 485-491.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.09.030>
- [119] Gaume, J., Taviot-Gueho, C., Stéphane, C., *et al.* (2012) Optimization of PVA Clay Nanocomposite for Ultra-Barrier Multilayer Encapsulation of Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **99**, 240-249.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.12.005>
- [120] Spee, D., Werf, K.V.D., Rath, J., *et al.* (2012) Excellent Organic/Inorganic Transparent Thin Film Moisture Barrier Entirely Made by Hot Wire CVD at 100 °C. *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, **6**, 151-153.
<https://doi.org/10.1002/pssr.201206035>
- [121] Li, Y.-S., Tsai, C.-H., Kao, S.-H., *et al.* (2013) Single-Layer Organic-Inorganic-Hybrid Thin-Film Encapsulation for Organic Solar Cells. *Journal of Physics D—Applied Physics*, **46**, 5502.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/43/435502>
- [122] Chen, T.N., Wu, D.S., Wu, C.C., *et al.* (2006) High-Performance Transparent Barrier Films of SiO_x/SiN_x Stacks on Flexible Polymer Substrates. *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, F244-F248.
<https://doi.org/10.1149/1.2335592>