

卷对卷电子束蒸镀高阻隔膜研究进展

陈捷豪¹, 贺涛¹, 陈星宇¹, 马赛¹, 刘莹¹, 王江涌^{1,2}, 徐从康^{1,2*}

¹汕头大学物理系, 广东 汕头

²汕头大学半导体材料与器件中心, 广东 汕头

收稿日期: 2022年8月23日; 录用日期: 2022年9月20日; 发布日期: 2022年9月28日

摘要

卷对卷电子束蒸发作为优秀的高阻隔膜制备工艺技术, 兼顾了制备薄膜的致密性和高速成膜, 受到国外各大高阻隔膜产商的青睐, 然而, 国内的卷对卷电子束蒸发高阻隔膜产业尚未形成, 相关的研究也远落后于国外。本文对电子枪技术的发展、应用现状, 以及对卷对卷电子束蒸发技术进行了介绍, 并对卷对卷电子束制备高阻隔膜的关键技术工艺的现状进行了综述, 对国产卷对卷电子束蒸镀高阻隔膜的发展进行了展望。

关键词

电子束, 高阻隔膜, 卷对卷, 发展现状

Progress on Preparing High Barrier Films by Roll-To-Roll Electron Beam Evaporation

Jiehao Chen¹, Tao He¹, Xingyu Chen¹, Sai Ma¹, Ying Liu¹, Jiangyong Wang^{1,2}, Congkang Xu^{1,2*}

¹Department of Physics, Shantou University, Shantou Guangdong

²Center of Semiconductor Materials and Devices, Shantou University, Shantou Guangdong

Received: Aug. 23rd, 2022; accepted: Sep. 20th, 2022; published: Sep. 28th, 2022

Abstract

As an excellent technique for preparation of high barrier films, roll-to-roll electron beam evaporation has the advantages of film compactness and high-speed film formation, and is favored by the foreign producers of high barrier films. While the domestic manufacturer for high barrier films by roll-to-roll electron beam evaporation has not been well developed, and the relevant research lags

*通讯作者。

文章引用: 陈捷豪, 贺涛, 陈星宇, 马赛, 刘莹, 王江涌, 徐从康. 卷对卷电子束蒸镀高阻隔膜研究进展[J]. 材料科学, 2022, 12(9): 912-925. DOI: 10.12677/ms.2022.129102

behind foreign countries. In this paper, the development and application status of electron gun and the roll-to-roll electron beam evaporation technique are introduced. The key technical parts and the domestic roll-to-roll electron beam evaporation system for preparing high barrier films are reviewed and prospected.

Keywords

Electron Beam, High Barrier Film, Roll-to-Roll, 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

高阻隔膜通常指对气体或低分子量渗透物具有屏蔽作用、保护内容物不受外界影响的材料。高阻隔膜的应用范围相当广泛, 根据不同的水蒸气渗透率(WVTR)、氧气渗透率(OTR)等性能参数来满足多种应用场景(如图 1) [1], 从常规的食品药品包装[2] [3] [4]到太阳能电池封装, 以及正在兴起的柔性的 QLED、OLED 显示器的封装[1] [5] [6]。目前除了简单的食品包装阻隔膜外, 国内用的高阻隔膜大多从发达国家和地区进口, 如美国、德国、日本、韩国和中国台湾地区。由于市场巨大, 高阻隔膜的研发和生产已经成为学术界和工业界追逐的热点之一。

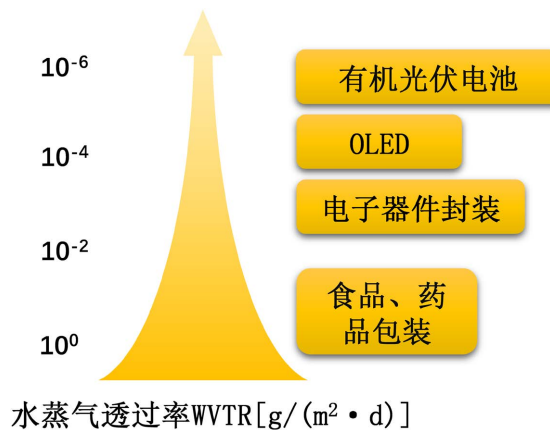


Figure 1. Barrier performance requirements for various applications

图 1. 各种应用场景的阻隔性能要求

在高阻隔膜的研发和制备中有许多技术路线, 如: 磁控溅射、等离子体增强化学气相沉积、电子束蒸发等。其中, 电子束蒸发工艺是一种使用电子枪作为蒸发源的物理气相沉积工艺, 由于蒸发功率大、形成薄膜的速度快而受到各大高阻隔膜生产厂商的重视。高阻隔膜的工业生产中, 卷对卷电子束蒸发镀膜结合了卷对卷技术和电子束蒸发工艺各自的优点, 形成的薄膜致密性好且生产速度特别快, 是目前大规模生产高阻隔膜的首选工艺。然而, 由于卷对卷电子束蒸发镀膜机的价格昂贵、投资成本高、技术壁垒高, 核心技术掌握在国外企业手中, 国内卷对卷电子束蒸发生产高阻隔膜的产业尚未形成。基于现状, 本文介绍了电子束蒸发技术、卷对卷电子束蒸发生产高阻隔膜技术发展、国内外现状及未来发展趋势。

2. 电子束技术

2.1. 电子束技术发展历史

电子束指的是朝一定方向运动的电子会集成束的高速电子流。在实际应用中，电子束通常是作为加热源对材料进行加热处理。

对于电子束的研究历史悠久，最早可以追溯到 19 世纪中后期，最开始是对阴极射线管进行研究[7]。而早在 1853 年，Becquerel 就开始了对于热电子发射的研究[8]。1879 年 Sir W. Crookes 用电子束将金属融化[9]，其在实验中发现铂阳极在被阴极射线管中的阴极射线轰击后会产生升温并熔化的现象。在 1897 年，J.J. Thompson 发现阴极射线管发射的阴极射线其实就是电子流[10]。在 1907 年，Marcello Von Pirani 成功完成了熔化难熔金属钽的实验，这是人们第一次真正利用电子束作为熔化工具[7] [9]。但是由于在当时该技术并没有什么工业需求，以及真空技术和电子光学的尚未成熟，这项技术在工业生产中并没有得到应用。二十年代后，随着对科学进一步探索，真空技术和电子光学技术的快速发展并逐步完善。Hans Busch [7] [11]在对磁场进行数学分析时，指出电子束与光遵循相同的光学定律，奠定了几何电子光学的基础。1938 年，出现了利用磁透镜聚焦系统对电子束进行聚焦[12]。K.H. Steigerwald 于 1948 年设计并发明了世界上首台利用电子束加工的装置，并在 1949 年首次利用电子束在钢板上完成打孔加工[7]。50 年代，电子束技术被成功地用来焊接，自此电子束技术开始被大规模应用于工业加工生产。进入六十年代，电子束熔化、焊接、钻孔和镀膜技术已经得到大力发展和普及应用。后来，随着自动化控制技术的发展，电子束技术又得到进一步的发展[13]。

电子束作为一种优秀的热加工技术，在工业生产里被人们所青睐并得到广泛的应用[14] [15] [16]。对电子束技术的应用主要集中在：电子束打孔技术[15] [17]、电子束焊接[15] [18]、电子束熔炼[19] [20]、电子束消毒灭菌[21] [22] [23] [24]、电子束显微技术[25] [26]、电子束物理气相沉积[27] [28] (电子束蒸发)。

2.2. 电子枪

电子枪是电子束蒸发设备的核心部件，典型的热阴极电子枪结构图如图 2 所示，大致可分成电子发射室和电子束聚焦室两部分，前者有灯丝、阴极、聚焦极和阳极，负责电子的激发、电子束的束流调节和初聚，后者中有光阑和电磁线圈组成聚焦透镜、偏转线圈，控制电子束的聚焦、偏转和束斑大小。具体的电子束的产生过程[13] [29]：在灯丝通电加热后，灯丝表面会激发电子，在电场作用下，灯丝发出热电子会轰击块状阴极使块状阴极表面激发产生电子，随后这些电子在高压场被加速并向着阳极移动，在聚焦室内经电磁线圈聚焦形成高能电子束，在偏转线圈的控制下对材料进行扫描。同时，为维持电子枪的正常工作，避免不必要的能量损耗，电子枪必须工作在高真空环境中[13]。

如果按照电子枪的阴极出射电子的方式进行分类，则可分为热阴极枪和冷阴极枪[30]，其中冷阴极枪又可以分成气体放电型[31] [32]和场致发射型[33] [34]；如果按照电子枪的电子激发方式[35] [36]进行分类，则可分为热电子发射[8]、光电子发射[8] [37]、场致电子发射[38]。其中，热电子发射一般是通过各种方式给块状阴极加热提供能量，使电子从块状阴极表面激发的电子出射方式，根据加热阴极的方式又分为直热式和间热式[39]。场致电子发射，其本质是靠电场降低阴极表面势垒，由于表面隧穿势垒，有一部分电流从金属中逸出[34]。气体放电电子枪是在电子枪的阴极室内注入工作气体，在高压电场的电离作用下发生辉光放电反应产生等离子体，等离子体通过电场加速而轰击块状阴极，产生二次电子，电子流在场的加速和聚焦作用下形成电子束。

除了根据电子枪阴极出射电子的方式进行分类之外，还可以根据电子枪枪体结构不同分为偏转枪(如 e 型枪、环形枪等)和轴向枪(直枪) [40]。这些电子枪根据应用的不同，在束流功率、加速电压、功率密度

和束流直径等方面存在很大差异,但大多数电子枪的设计原理相似,因为它们遵循的电子发射、束流产生和束流传播的基本物理和电子光学定律是相同的[41]。其中,偏转枪具有结构简单、成本低、维护难度低等优点,而且阴极灯丝基本上都设于结构体之内,受到良好的屏蔽[42],工作寿命较长。与偏转枪相比,轴向枪有个电子束聚焦室,可以使电子束进一步聚焦以得到更高的能量密度,不过轴向枪通常具有体积庞大、结构复杂、维修成本较高等缺点。基于不同电子枪的优缺点,在中小型电子束加工设备上普遍使用结构简单、成本低的偏转枪,而在大功率电子束加工设备大部分使用更高能量密度的轴向枪。

目前,电子枪供应商中有生产气体放电电子枪的俄罗斯的KV-TITAN公司,生产热阴极电子枪的德国的ALD公司和冯·阿登纳公司、日本电子株式会社等。其中大功率轴向电子枪的技术代表有德国的ALD公司的KSR800型电子枪以及冯·阿登纳公司EH800V型电子枪等,最大束流功率可达到800 kW。

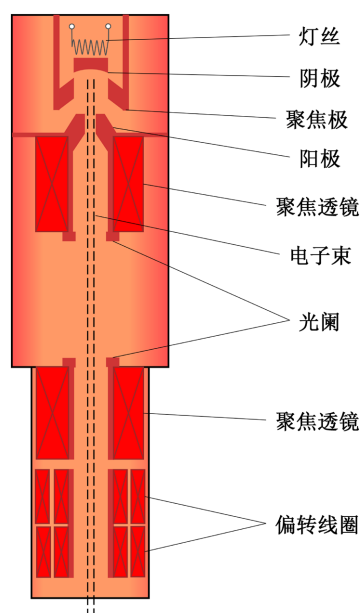


Figure 2. Schematic diagram of hot cathode electron gun
图 2. 热阴极电子枪结构图

2.3. 电子束蒸镀高阻隔膜的优势

电子束蒸镀是一种先进的物理气相沉积(PVD)镀膜技术。在真空条件下,高能电子束聚焦到坩埚里的待蒸发薄膜材料,被加热升温后气化或者升华成气体分子,然后沉积在基底上形成薄膜。作为在工业生产中涂层的制备方法之一,电子束蒸发通常除了用来制备耐磨涂层[43] [44] [45]、防腐涂层[46]、热障涂层[47] [48] [49]以外,还可以用来制备防水汽渗透的高阻隔膜。

高阻隔膜通常是由有机聚合物层上镀上无机阻隔层来改善水汽阻隔性能,为了获得高性能的高阻隔膜,许多无机材料如氧化铝(AlO_x) [50] [51] [52] [53]、氧化硅(SiO_x) [54] [55] [56]、氮化硅(SiN_x) [57] [58]、氧氮化硅(SiN_xO_y) [59] [60] [61]通过原子层沉积(ALD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、溅射和蒸镀(电子束和电阻式蒸发)等方法制备为无机阻隔层,由于这类无机材料层具有致密的化学结构,因此它们具有非常高的气体阻隔性能。其中,虽然溅射和原子层沉积等工艺能制备出阻隔性能更好、致密度更高的阻隔层[62],但普遍存在一个短板——薄膜制备速度太慢。而电子束蒸发镀膜技术有以下优点: 1) 电子束轰击热源的束流密度高,能获得远比电阻加热源更大的能量密度,可以使高熔点材料蒸发,并且能

有较高的蒸发速率, 蒸镀过程中通常以约为 20 kW/cm^2 [28] 或以上的功率密度的电子束轰击镀膜材料, 且功率能量利用率高, 电子束的能量转换效率可以达到 75% 以上[63]; 2) 由于被蒸发材料是置于水冷坩埚中, 因而可避免容器材料的蒸发, 以及容器材料和蒸发材料之间的反应, 这就使得镀膜的纯度得以提高; 3) 热量可直接加到蒸镀材料的表面, 因而热效率高, 热传导和热辐射的损失少, 所沉积的薄膜致密性有显著提高; 4) 电子束功率易于调节, 束斑尺寸和位置易于控制, 有利于精确控制膜厚和均匀性。此外, 真空蒸发镀膜的致命弊端, 那就是膜层和基体的结合力较差, 膜层容易脱落, 同时容易形成“针孔”。其镀膜致密性难以与溅射和 CVD 方式相比, 无法达到更高阻隔性能, 但电子束蒸发镀膜方式由于具有其它沉积方式难以比拟的高速沉积速率, 最高可达 1200 m/min 。这些工艺特点使得电子束蒸发制备的高阻隔膜的薄膜致密性好、成膜速度快, 加上使用电子束蒸发镀膜与其他沉积技术相比具有相对较低的生产成本、廉价原材料, 目前是包装领域氧化物阻隔膜制造的主流方式, 包装领域阻隔膜量产公司几乎全部使用此种方式生产氧化硅镀膜。

目前, 蒸镀高阻隔膜材料的应用主要集中在日本和欧美国家, 以镀 AlO_x 和 SiO_x 为主的高阻隔膜市场由日本产商如凸版印刷、东丽、大日本印刷、三菱主导, 他们主要采用电子束蒸发或 PECVD 技术沉积阻隔层, 表 1 提供主要的高阻隔膜产商以及其主要的高阻隔膜产品。我国的高阻隔膜产业一直落后于国外, 关键技术问题受制于国外, 目前我国高阻隔膜主要从国外发展国家进口并应用于高端药品包装以及各种柔性电子封装, 其中氧化硅(SiO_x)阻隔膜占进口量的 40% 以上[64]。

Table 1. Dominant high barrier films manufacturers and their products

表 1. 主要的高阻隔膜产商以及其高阻隔膜产品[65]

高阻隔膜产商	产品
凸版印刷	GL BARRIER
东丽	Barrialex
大日本印刷	IB-Film
三菱	TECHBARRIER

3. 卷对卷电子束蒸发

卷对卷技术[66]由来已久, 早在 1934 年, 卷对卷技术就被用于在玻璃纸上镀金箔[67], 取代了手工敲打金箔的方法。卷对卷生产中, 薄且柔性的卷材如 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN (聚萘二甲酸乙二醇酯)、PI (聚酰亚胺)、金属箔等被用作衬底, 改变了以往片对片生产工艺中复杂繁琐的片材加工方式, 具有连续处理移动基材的特点, 大幅提高生产效率、降低生产成本。目前, 卷对卷镀膜机被用于各种大批量薄膜的生产, 如包装、隔热膜、透明阻隔膜和薄膜太阳能电池等。

大功率的电子枪应用为卷对卷镀膜机开辟了新的潜在市场。电子束蒸发工艺可以达到所有真空镀膜工艺中最高的镀膜速度。与溅射相比, 镀氧化物膜的速度可以提高几十倍或上百倍。从理论上讲, 能高速生产的卷对卷电子束蒸发是最经济的工艺。然而, 尽管它有潜力取代电阻式加热或感应加热镀膜机, 但与这些传统镀膜机相比, 该设备因投资成本高, 技术极其复杂及应用场景缺乏, 目前国内还很少有研发出该设备的研究机构或生产厂家。

一台卷对卷电子束镀膜设备(如图 3 所示), 从结构上看通常由卷绕室、前处理室、后处理室和镀膜室组成[68], 由于不同的工艺需要不同的工作压力才能达到最佳的效果, 所以所有的腔室都被隔开, 并且单独抽真空, 各腔室之间只留有狭小的狭缝给卷材的传输留出空间。由于高功率密度的需要, 通常

采用大功率的轴向型电子枪,早期国外也有通过使用多个小型偏转型电子枪并排放置[69]来覆盖整个聚合物基材的镀膜区域。电子枪内有电子束偏转系统,控制着蒸发表面电子束的大小、形状。出射的电子束被外部磁场系统弯曲[28] [70],一方面可以让电子束几乎垂直地射在蒸发材料上,避免由于电子束在靶面上的错位可能出现电子束击中枪电极、固体绝缘材料或真空腔壁,导致真空破坏、电子枪发生表面闪络高压击穿的现象[71];另一方面,磁场使产生的二次电子和反射电子弯曲,将其从镀膜蒸汽引向冷却的屏蔽区,避免蒸汽和离子进入电子枪的枪室内导致出现放电或不稳定的现象[28],同时保护衬底免受散射电子影响。

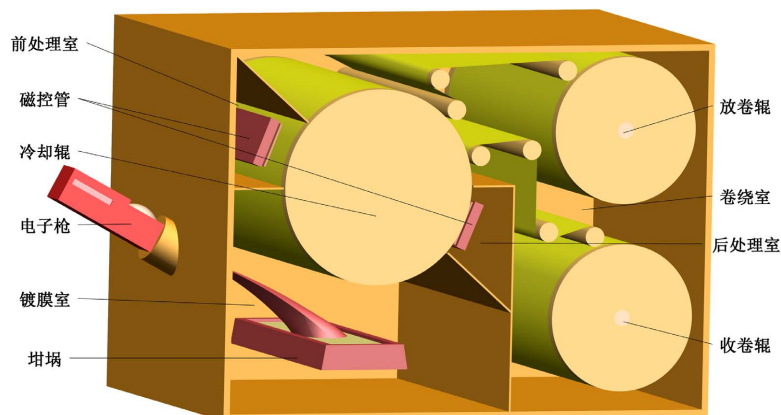


Figure 3. Schematic diagram of roll-to-roll electron beam evaporation coater
图 3. 卷对卷电子束蒸发镀膜机基本结构图

卷对卷电子束镀膜设备的工作过程如下[72] [73] [74]:通过大功率的电子枪发射的电子束的扫描,坩埚里的镀膜材料被加热升温导致熔化蒸发,或者升华成气体例如 ZnO (氧化锌),然后沉积在卷材上;电子枪按照程序控制电子束出射方向对装有待沉积材料的大型坩埚进行扫描,而基材以每分钟数百米的卷绕速度经过蒸镀区域。在处理过程中,处理室中的磁控管对基材进行处理以改善薄膜的性能,在预处理过程,磁控管用来产生等离子,以辅助电子束沉积。在后处理过程,还可以用于中和沉积薄膜的电荷。镀膜过程中,冷却辊需要对基材卷进行冷却,这是由于电子束蒸发的工艺特性,基材在经过蒸镀区域时会被加热(镀膜材料的冷凝热、来自坩埚的反向散射电子的热辐射、电子枪加热的蒸发材料发出的辐射)。

目前,国外大型卷对卷电子束蒸发镀膜机的代表有德国应用材料公司的 TopBeam 型镀膜机、冯·阿登纳公司的 FOBA 型镀膜机等。根据镀膜所用基材的宽幅大小的不同(如应用材料公司的 TopBeam2850S 型镀膜机的最大镀膜宽度达 2850 mm),这些大型镀膜机使用了一个或多个大功率的轴向型电子枪以覆盖整个蒸发区域,最快的卷绕速度可达到 1200 m/min。

国内的首台卷对卷电子束蒸发镀膜机(图 4)由汕头大学徐从康和王江涌教授领导的科研团队自主研发设计,用于制备药品包装的高阻隔膜,其有效镀膜区域宽 680 mm,卷绕速度最快可达到 700 m/min,已完成中试,产品在各项性能指标达到或接近国际先进水平,实现了国产卷对卷电子束蒸发镀膜机从“零”到“一”的突破(目前 1650 mm 宽幅的大型直枪卷对卷电子束蒸发镀膜机也正在研发之中),设备内部结构如图 5 所示。卷绕室与镀膜室隔开并独立抽真空,前者内有镀膜辊、收放卷辊和磁控管,工作过程中辊负责传输和冷却基材,磁控管用于对基材的清洗以及预处理;后者中的镀膜系统采用多个偏转型电子枪并排放置,在镀膜过程中,每个偏转枪按照扫描程序分别作用于环形坩埚对相应的镀膜材料进行蒸发,环形坩埚结构根据工艺需求进行旋转。



Figure 4. The first roll-to-roll electron beam evaporation system in China
图 4. 国内首台卷对卷电子束蒸发镀膜机

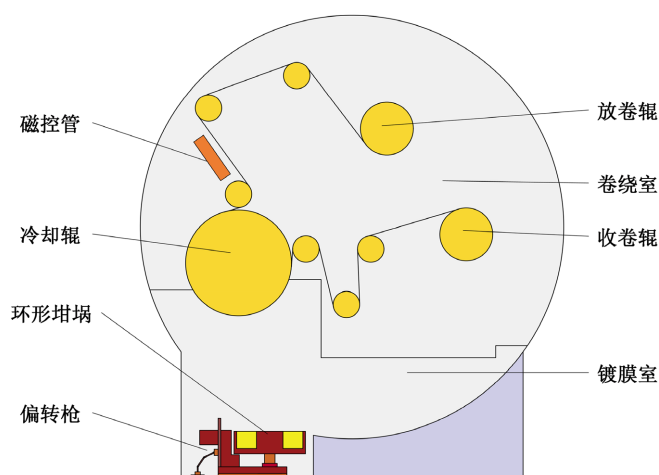


Figure 5. Schematic inner diagram of the first roll-to-roll electron beam evaporation system in China
图 5. 国内首台卷对卷电子束蒸发镀膜机内部示意图

4. 卷对卷电子束蒸镀高阻隔膜的现状

柔性高阻隔膜的卷对卷生产根据薄膜沉积工艺的不同有如卷对卷原子层沉积[75] [76]、磁控溅射[77] [78]、等离子增强化学沉积[79] [80]、电子束蒸发等。其中，卷对卷电子束蒸发技术在生产高阻隔膜上一般用来制备 SiO_x 膜、 AlO_x 膜或者其两者的混合膜[81]。由于这项工艺技术在高阻隔膜制备的优越性，许多国外厂商通过大型卷对卷电子束蒸发镀膜机生产高阻隔膜，其生产的高阻隔膜的性能指标水蒸气透过率(WVTR)通常在 $0.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 以下，迅速占据了整个蒸镀高阻隔膜市场。而由于国外卷对卷电子束蒸发镀膜机的价格昂贵、投资成本高，我国卷对卷电子束蒸发生产高阻隔膜的产业尚未形成。目前，本课题组研发的国内首台卷对卷电子束蒸发镀膜机在中试中，以超过 300 m/min 的生产速度制备出水蒸气透过率(WVTR)在 $0.6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ 以下的氧化硅(SiO_x)高阻隔膜，接近国外水平。

在具有高速、低成本生产、高生产效率等优势的同时，卷对卷电子束蒸镀高阻隔膜同样面临着一些问题和挑战。高阻隔膜的阻隔性能往往与薄膜附着力、薄膜内应力状态以及表面形貌和缺陷相关。在卷对卷镀膜沉积过程中，由于机械冲击、拉伸、弯曲等一系列卷对卷加工问题产生的损伤和缺陷往往是难以避免，再加上卷对卷电子束蒸镀的工艺特点，在高速卷绕下薄膜损伤会被放大，导致的结果是卷对卷电子束蒸镀高阻隔膜的阻隔性能难以进一步提升。热蒸发成膜存在普遍短板就是成膜蒸汽粒子的能量

较低,膜基结合较差,在镀膜过程中也需要通过一些手段进行改进。下面将综述介绍卷对卷电子束蒸发制备阻隔膜围绕着薄膜附着力、薄膜内应力状态以及表面形貌和缺陷进行阻隔性能改进的手段。

4.1. 基材预处理

用卷对卷电子束蒸发技术镀膜之前,对基材的预处理步骤非常重要。聚合物通常具有较低的表面能和较低的薄膜附着力,因此通常需要对聚合物表面进行处理,等离子体预处理可使聚合物基材表面形态和化学结构更利于附着[82][83],促进阻隔层与基材之间更好地粘附[84]。根据不同的压强条件可将等离子体处理区分为低压等离子体处理、高压等离子体处理和大气压等离子体处理(例如,电晕处理[85]可视为大气压等离子体处理的一种),其中,镀膜前基材的预处理通常用低压等离子体处理。

聚合物基材的表面形貌会受等离子处理的影响,等离子体可以去除表面不平整的峰,使粗糙的聚合物表面光滑[86],但在使用较为光滑的聚合物薄膜的情况下,粗糙化的情况更为常见,而且表面粗糙度会随着处理时间的延长而增加[87]。而基材的表面形态会影响沉积层的生长方式,过于光滑的表面会限制岛状生长,粗糙表面则会影响层状生长。在较短的等离子处理时间条件下,会使最终制备的阻隔层阻隔性能大幅提升;而在较长的预处理时间条件下,可能会使基材的表面粗糙度达到阻隔层厚度量级,而表面形貌的大幅变化会限制阻隔层在聚合物表面的生长,最终导致阻隔层阻隔性能丧失。也就是说,等离子体预处理在适当条件下可以增加表面能以改善阻隔层性能,一旦处理过度可能会导致聚合物基材表面过于粗糙导致阻隔失效[87]。

另外,等离子处理还具有清洗基材的作用,通过高能等离子体轰击基材,可以去除松散结合到表面的低分子量物质(如低聚物和聚合物添加剂)以及一些污染物[69]。如果留在聚合物表面上的污染物被沉积后,污染物在卷绕过程中脱落,这将会在膜层留下针孔等缺陷,影响阻隔性能。

等离子体不仅可以应用在镀膜前对基材的预处理,而且在后处理阶段,等离子还可以通过对阻隔层的轰击导致阻隔层最外层原子层的致密化,这可以有效提高阻隔层的阻隔能力[52]。表 2 展示了在卷对卷电阻式蒸发技术中薄膜在不同处理条件下的阻隔性能比较。

Table 2. Barrier performance under different treatment conditions

表 2. 不同处理条件下的阻隔性能比较[52]

薄膜	处理方式	OTR	WVTR
BOPP	无	≈500	≈4.5
BOPP + AlO _x	无处理	0.89 ± 0.01	2.19 ± 0.06
	预处理	0.83 ± 0.30	0.56 ± 0.07
	预处理、后处理	0.60 ± 0.14	0.45 ± 0.11

(BOPP: 双向拉伸聚丙烯; OTR: 氧气透过率; WVTR: 水蒸气透过率。)

4.2. 等离子辅助沉积

为了获得更好的镀膜质量,可以通过等离子体辅助来改进。早在上世纪 70 年代,就有研究指出等离子体中的高能离子在薄膜形成中起着重要的作用[88]。在利用电子束蒸发制备阻隔膜的同时用等离子体辅助技术可进一步地提升薄膜的阻隔性能。等离子辅助沉积原理如图 6 所示:在电子束轰击坩埚内镀膜的同时,安装于坩埚上方的空心阴极电子枪通过电离通入的工作气体,在蒸发源坩埚与沉积处冷却辊之间形成一处均匀分布的等离子体,在镀膜过程中,等离子体可以起到轰击衬底表面、增加粒子能量、与蒸发粒子产生反应等作用。

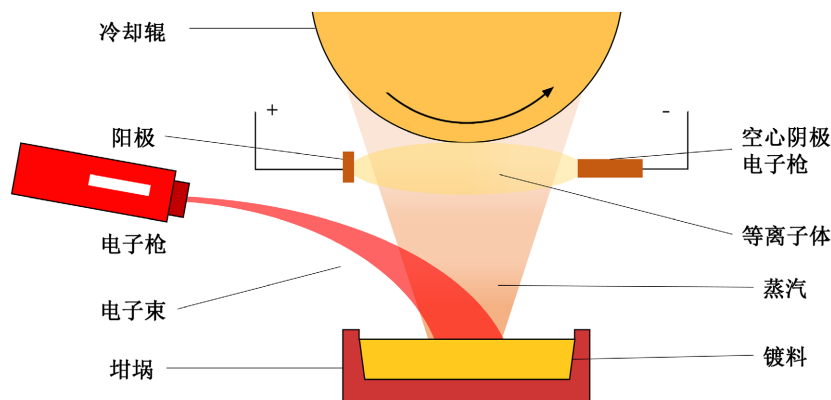


Figure 6. Schematic diagram of plasma-assisted electron beam evaporation

图 6. 等离子辅助电子束蒸发原理图

薄膜中的本征应力与内部的微观结构有关。通常通过热蒸发形成的薄膜内部具有很多缺陷，处于低原子密度的状态，薄膜的内应力状态往往处于拉伸应力状态。当借助离子束沉积热蒸发薄膜时，离子束通过轰击基材使得微结构开始致密化，应力状态被转化为压缩应力状态[88] [89] [90]。显著的原子压缩导致密度大大增加，有利于制备致密的高阻隔膜、防腐蚀涂层、耐磨涂层等[90]。

通常通过电子束蒸发的蒸汽粒子能量较低且薄膜的生长速率快，会导致了成膜分子在基底上的迁移时间短，难以到达能量最低位置。而具有较高能量的离子会在沉积过程中与蒸汽粒子碰撞把能量传递给蒸汽粒子，增强沉积原子的迁移能力，减轻材料在沉积过程中的阴影效应。并且高能粒子还有助于去除任何附着不良的原子或置换原子以填充空隙[91]，使膜层更加致密。

此外，等离子辅助沉积工艺还可以用于材料的反应沉积过程中。有些材料分子在蒸发时会发生部分解离，当沉积一种可解离的化合物时，沉积膜通常缺乏气体元素。例如，蒸镀的二氧化硅(SiO_2)的薄膜会缺乏氧元素，从而产生一种具有褐色的 SiO_{2-x} 薄膜。这种蒸发过程中气体成分的损失可以通过使用反应性蒸发或活化反应性蒸发进行补偿。在沉积环境中通过用低压反应性气体或反应性气体等离子体、离子束对沉积材料连续地轰击并为之反应的薄膜沉积方式称为反应沉积[92]。通常可以通过往系统里注入反应性气体[93]，由此可以通过反应沉积处理将蒸汽与离化的气体(如氧气、氮气)反应转化为化合物，通过控制并改变膜层的化学组成成分，制备出化学计量比稳定的高阻隔膜。例如，德国应用材料公司可用于制备透明阻隔膜的 TopBeam 系统，通过电子束蒸发 Al，并通入大量氧气与之发生反应，可以在卷绕速度超过 700 m/min 时沉积形成厚度为 25 nm AlO_x 的膜层[67]。

4.3. 阻隔膜厚度控制

对于不同的沉积材料的阻隔膜通常存在一个临界厚度[69]，低于这个厚度，阻隔性能就会迅速下降，而高于这个厚度的薄膜会有很少或没有阻隔性能，这可能是由于随着薄膜厚度的增加到一定值后，薄膜应力累积导致薄膜产生裂纹等缺陷[94]。因此膜厚的测量至关重要，而大多数的膜厚测量方法都是在镀膜过程完成后进行的[95]。而在卷对卷镀膜系统中，在线测量膜厚通常的方法是测量某些参数，并使用校准图或转换系数将测量值转换为厚度。这类测量的例子包括：测量透射率并将其转换为光密度，然后将其转换为厚度[96]；测量导电薄膜的电阻值或电容值并将测量值转换为厚度[97]。另外还可以通过薄膜的密度和质量转换为厚度，但由于薄膜不太可能达到百分之百的密度，因此通过密度转换可能会产生误差[98]。卷对卷电子束镀膜系统的在线测厚通常利用测量膜层的透过率来计算出薄膜的厚度，系统根据厚度的变化改变蒸镀功率以控制薄膜厚度均匀性。

5. 展望

与众多高阻隔膜制备工艺相比,卷对卷电子束技术在高阻隔膜制备上有着诸多优势。目前利用卷对卷电子束蒸镀高阻隔膜已成为国外高阻隔膜行业的重要工艺,而国内对高阻隔膜生产工艺的研究起步晚,其中对卷对卷电子束蒸发技术的研究几乎是空白。面对大量应用于高阻隔材料生产加工的仪器设备都严重依赖于进口的局面,国产卷对卷电子束蒸发镀膜机的开发迫在眉睫,而在这一方面,我们仍面临着众多的技术难题,如核心部件电子枪的开发、基材处理工艺等,国内行业要想摆脱目前国外垄断的局面,就必须加快核心技术的研发,实现零的突破。

总之,将大功率电子枪与卷对卷工艺相结合、配合各种阻隔性能改进手段的卷对卷电子束蒸镀技术,是今后国内高阻隔膜行业的发展方向。相信随着不断更新的市场需求和高阻隔膜生产工艺的快速发展,国产卷对卷电子束蒸镀高阻隔膜的研发将得到极大的发展与普及。

参考文献

- [1] Georgiou, D. and Logothetidis, S. (2015) High-Barrier Films for Flexible Organic Electronic Devices. In: Logothetidis, S., *Handbook of Flexible Organic Electronics*, Woodhead Publishing, Sawston, 123-142. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-035-4.00005-1>
- [2] Yun, X. and Dong, T. (2017) Fabrication of High-Barrier Plastics and Its Application in Food Packaging. In: Grumezescu, A.M., Eds., *Food Packaging*, Academic Press, Cambridge, MA, 147-184. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804302-8.00005-4>
- [3] Czeremuskin, G., Latrèche, M., Wertheimer, M.R., et al. (2001) Ultrathin Silicon-Compound Barrier Coatings for Polymeric Packaging Materials: An Industrial Perspective. *Plasmas and Polymers*, **6**, 107-120. <https://doi.org/10.1023/A:1011308919705>
- [4] Fereydoon, M. and Ebnesajjad, S. (2013) Development of High-Barrier Film for Food Packaging. In: Ebnesajjad, S., Ed., *Plastic Films in Food Packaging*, William Andrew, Norwich, 71-92. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3112-1.00005-3>
- [5] Logothetidis, S., Laskarakis, A., Georgiou, D., et al. (2010) Ultra High Barrier Materials for Encapsulation of Flexible Organic Electronics. *The European Physical Journal—Applied Physics*, **51**, Article No. 33203. <https://doi.org/10.1051/epjap/2010102>
- [6] Rim, Y.S., Bae, S.H., Chen, H., et al. (2016) Recent Progress in Materials and Devices toward Printable and Flexible Sensors. *Advanced Materials*, **28**, 4415-4440. <https://doi.org/10.1002/adma.201505118>
- [7] Steigerwald, K., Sayegh, G., Powers, D., et al. (2007) An International History of Electron Beam Welding. Pro-beam.
- [8] Mccarthy, P.T., Reifenberger, R.G. and Fisher, T.S. (2014) Thermionic and Photo-Excited Electron Emission for Energy-Conversion Processes. *Frontiers in Energy Research*, **2**, 3-46. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00054>
- [9] Wglowski, M.S., Bacha, S. and Phillips, A. (2016) Electron Beam Welding—Techniques and Trends—Review. *Vacuum*, **130**, 73-92. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.05.004>
- [10] Ron, J.S. (1997) J.J. Thomson and the Discovery of the Electron. *Europhysics News*, **28**, 42-43. <https://doi.org/10.1007/s00770-997-0042-4>
- [11] Busch, H. (1926) Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde. *Annalen der Physik*, **386**, 974-993. <https://doi.org/10.1002/andp.19263862507>
- [12] Oatley, C.W. (1982) The Early History of the Scanning Electron Microscope. *Journal of Applied Physics*, **53**, R1-R13. <https://doi.org/10.1063/1.331666>
- [13] 张以忱. 电子枪与离子束技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [14] 宋宣梅, 李少林, 钟庆华. 电子束技术在工业领域的应用[J]. 广西机械, 2003(1): 17-21.
- [15] Kim, J., Lee, W.J. and Park, H.W. (2016) The State of the Art in the Electron Beam Manufacturing Processes. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **17**, 1575-1585. <https://doi.org/10.1007/s12541-016-0184-8>
- [16] 陈元芳, 鲜杨, 金铁玉, 等. 电子束加工技术及其应用[J]. 现代制造工程, 2009(8): 153-156.
- [17] Kim, H., Lee, M. and Kim, K. (2011) Theoretical and Experimental Study of Nanopore Drilling by a Focused Electron Beam in Transmission Electron Microscopy. *Nanotechnology*, **22**, Article ID: 275303.

- <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/27/275303>
- [18] Patterson, T., Hochanadel, J., Sutton, S., *et al.* (2021) A Review of High Energy Density Beam Processes for Welding and Additive Manufacturing Applications. *Welding in the World*, **65**, 1235-1306. <https://doi.org/10.1007/s40194-021-01116-0>
- [19] Zhang, L.C., Liu, Y., Li, S., *et al.* (2018) Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review. *Advanced Engineering Materials*, **20**, Article ID: 1700842. <https://doi.org/10.1002/adem.201700842>
- [20] Körner, C. (2016) Additive Manufacturing of Metallic Components by Selective Electron Beam Melting—A Review. *International Materials Reviews*, **61**, 361-377. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1176289>
- [21] 邓桥, 陈昭斌. 高能电子束在医疗卫生用品消毒中的应用[J]. 中国消毒学杂志, 2018, 35(12): 943-945.
- [22] Pillai, S.D. and Shayanfar, S. (2018) Electron Beam Processing of Fresh Produce—A Critical Review. *Radiation Physics and Chemistry*, **143**, 85-88.
- [23] Tahergorabi, R., Matak, K.E. and Jaczynski, J. (2012) Application of Electron Beam to Inactivate Salmonella in Food: Recent Developments. *Food Research International*, **45**, 685-694. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.02.003>
- [24] Hossain, K., Maruthi, Y.A., Das, N.L., *et al.* (2018) Irradiation of Wastewater with Electron Beam Is a Key to Sustainable Smart/Green Cities: A Review. *Applied Water Science*, **8**, Article No. 6. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0645-6>
- [25] Venables, J.A. and Liu, J. (2015) High Spatial Resolution Studies of Surfaces and Small Particles Using Electron Beam Techniques. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **143**, 205-218. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.05.008>
- [26] Kizilyaprak, C., Daraspe, J. and Humbel, B.M. (2014) Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy in Biology. *Microscopy and Microanalysis*, **19**, 874-875. <https://doi.org/10.1017/S1431927613006363>
- [27] 赖奇, 李俊翰, 吴恩辉, 崔晏, 李亮, 廖先杰. 电子束气相沉积的研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(4): 76-81.
- [28] Dikshit, B. and Bhatia, M. (2010) Studies on Electron Beam Vapour Generation in PVD Processes. *BARC Newsletter*, **314**, 10-19.
- [29] 赵玉清. 电子束离子束技术[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2002.
- [30] 李育贤, 杨丽春. 电子束冷床炉熔炼炉大功率冷阴极电子枪对比分析[J]. 金属世界, 2015(6): 49-55.
- [31] Denbnovetsky, S.V., Melnyk, V.G., Melnyk, I.V., *et al.* (2004) Obtaining of Powerful Electron Beams in High Voltage Glow Discharges with Cold Cathodes. *XXIst International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*, Yalta, 27 September-1 October 2004, 533-536.
- [32] Denbnovetsky, S.V., Felba, J., Melnik, V.I., *et al.* (1997) Model of Beam Formation in a Glow Discharge Electron Gun with a Cold Cathode. *Applied Surface Science*, **111**, 288-294. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00761-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00761-1)
- [33] Crewe, A.V., Eggenberger, D.N., Wall, J., *et al.* (1968) Electron Gun Using a Field Emission Source. *Review of Scientific Instruments*, **39**, 576-583. <https://doi.org/10.1063/1.1683435>
- [34] Nation, J.A., Schachter, L., Mako, F.M., *et al.* (2002) Advances in Cold Cathode Physics and Technology. *Proceedings of the IEEE*, **87**, 865-889. <https://doi.org/10.1109/5.757258>
- [35] Jensen, K.L. (2007) General Formulation of Thermal, Field, and Photoinduced Electron Emission. *Journal of Applied Physics*, **102**, Article ID: 024911. <https://doi.org/10.1063/1.2752122>
- [36] Jensen, K.L. (2007) Electron Emission Physics. *Advances in Imaging and Electron Physics*, **149**, 1-46. [https://doi.org/10.1016/S1076-5670\(07\)49001-2](https://doi.org/10.1016/S1076-5670(07)49001-2)
- [37] Sinclair, C. (2006) DC Photoemission Electron Guns as ERL Sources. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **557**, 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.10.053>
- [38] Gomer, R. (1994) Field Emission, Field Ionization, and Field Desorption. *Surface Science*, **299**, 129-152. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90651-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90651-3)
- [39] Iqbal, M., Chaudhary, M.A., Rafiq, M., *et al.* (2003) An Indirectly Heated Electron Beam Emitter Assembly. *Review of Scientific Instruments*, **74**, 1196-1199. <https://doi.org/10.1063/1.1535735>
- [40] 叶志镇, 吕建国, 吕斌. 半导体薄膜技术与物理[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2014.
- [41] Masood, K., Iqbal, M. and Zakaullah, M. (2008) Emission Characteristics of the Thermionic Electron Beam Sources Developed at EBSDL. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **584**, 9-24. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.09.049>
- [42] Dikshit, B. and Bhatia, M.S. (2010) A Novel 270 Bent-Axial-Type Electron Gun and Positioning of Its Electron Beam Spot on the Target. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **57**, 939-945. <https://doi.org/10.1109/TED.2010.2040663>

- [43] Wolfe, D.E. and Singh, J. (2000) Titanium Carbide Coatings Deposited by Reactive Ion Beam-Assisted, Electron Beam-Physical Vapor Deposition. *Surface and Coatings Technology*, **124**, 142-153. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00644-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00644-1)
- [44] Wolfe, D.E. and Singh, J. (1999) Microstructural Evolution of Titanium Nitride (TiN) Coatings Produced by Reactive Ion Beam-Assisted, Electron Beam Physical Vapor Deposition (RIBA, EB-PVD). *Journal of Materials Science*, **34**, 2997-3006. <https://doi.org/10.1023/A:1004668325924>
- [45] Singh, J., Quli, F., Wolfe, D.E., et al. (1999) An Overview: Electron Beam-Physical Vapor Deposition Technology—Present and Future Applications. Applied Research Laboratory, Pennsylvania State University, State College, PA.
- [46] Schiller, S., Metzner, C. and Zywitzki, O. (2000) New Coatings on Metal Sheets and Strips Produced Using EB PVD Technologies. *Surface and Coatings Technology*, **125**, 240-245. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00567-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00567-8)
- [47] Gong, S. and Wu, Q. (2011) Processing, Microstructures and Properties of Thermal Barrier Coatings by Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD). In: Xu, H. and Guo, H. Eds., *Thermal Barrier Coatings*, Woodhead Publishing, Sawston, 115-131. <https://doi.org/10.1533/9780857090829.2.115>
- [48] Kulkarni, A., Goland, A., Herman, H., et al. (2006) Advanced Neutron and X-Ray Techniques for Insights into the Microstructure of EB-PVD Thermal Barrier Coatings. *Materials Science and Engineering A*, **426**, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.070>
- [49] 李晓海, 陈贵清, 韩杰才, 等. EB-PVD 法制备微层材料的研究[J]. 宇航材料工艺, 2005, 35(6): 13-16.
- [50] Groner, M.D., George, S.M., Mclean, R.S., et al. (2006) Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Al₂O₃ Atomic Layer Deposition. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 051907. <https://doi.org/10.1063/1.2168489>
- [51] Henry, B.M., Erlat, A.G., Mcguigan, A., et al. (2001) Characterization of Transparent Aluminium Oxide and Indium Tin Oxide Layers on Polymer Substrates. *Thin Solid Films*, **382**, 194-201. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01769-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01769-7)
- [52] Struller, C.F., Kelly, P.J., Copeland, N.J. (2014) Aluminum Oxide Barrier Coatings on Polymer Films for Food Packaging Applications. *Surface and Coatings Technology*, **241**, 130-137. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.011>
- [53] Struller, C., Kelly, P., Copeland, N., et al. (2012) Aluminum Oxide Barrier Layers on Polymer Web. *AIMCAL Fall Technical Conference*, 21-24 October 2012, Myrtle Beach, 1-12.
- [54] Iwamori, S., Gotoh, Y. and Moorthi, K. (2003) Silicon Oxide Gas Barrier Films Deposited by Reactive Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, **166**, 24-30. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00769-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00769-7)
- [55] Grüniger, A., Bieder, A., Sonnenfeld, A., et al. (2006) Influence of Film Structure and Composition on Diffusion Barrier Performance of SiO_x Thin Films Deposited by PECVD. *Surface and Coatings Technology*, **200**, 4564-4571. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.044>
- [56] Kwak, S., Jun, J. and Jung, E.S. (2009) Gas Barrier Film with a Compositional Gradient Interface Prepared by Plasma Modification of an Organic/Inorganic Hybrid Sol-Gel Coat. *Langmuir*, **25**, 8051-8055. <https://doi.org/10.1021/la900547b>
- [57] Chen, T., Wu, D., Wu, C., et al. (2006) Effects of Plasma Pretreatment on Silicon Nitride Barrier Films on Polycarbonate Substrates. *Thin Solid Films*, **514**, 188-192. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.02.039>
- [58] Lee, J.S., Sahu, B.B. and Han, J.G. (2016) Simple Realization of Efficient Barrier Performance of a Single Layer Silicon Nitride Film via Plasma Chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 32198-32209. <https://doi.org/10.1039/C6CP06722K>
- [59] Himmler, A., Fahland, M. and Linß, V. (2017) Roll-to-Roll Deposition of Silicon Oxynitride Layers on Polymer Films Using a Rotatable Dual Magnetron System. *Surface and Coatings Technology*, **336**, 123-127. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.032>
- [60] Liu, C.C. and Chang, L.S. (2015) Gas Permeation Properties of Silicon Oxynitride Thin Films Deposited on Polyether Sulfone by Radio Frequency Magnetron Reactive Sputtering in Various N₂ Contents in Atmosphere. *Thin Solid Films*, **594**, 35-39. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.004>
- [61] Shi, Y., He, L., Guang, F., et al. (2019) A Review: Preparation, Performance, and Applications of Silicon Oxynitride Film. *Micromachines*, **10**, Article 552. <https://doi.org/10.3390/mi10080552>
- [62] Hirvikorpi, T., Vaehae-Nissi, M., Harlin, A., et al. (2010) Comparison of Some Coating Techniques to Fabricate Barrier Layers on Packaging Materials. *Thin Solid Films*, **518**, 5463-5466. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.04.018>
- [63] 齐海波, 林峰, 颜永年, 等. 电子束在快速制造领域的应用[J]. 新技术新工艺, 2004(11): 54-56.
- [64] 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.
- [65] Struller, C., Kelly, P. and Copeland, N. (2019) Conversion of Aluminium Oxide Coated Films for Food Packaging Applications—From a Single Layer Material to a Complete Pouch. *Food Packaging and Shelf Life*, **20**, Article ID:

100309. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100309>
- [66] Park, J., Shin, K. and Lee, C. (2016) Roll-to-Roll Coating Technology and Its Applications: A Review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **17**, 537-550. <https://doi.org/10.1007/s12541-016-0067-z>
- [67] Ludwig, R., Kukla, R. and Josephson, E. (2005) Vacuum Web Coating—State of the Art and Potential for Electronics. *Proceedings of the IEEE*, **93**, 1483-1490. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2005.851489>
- [68] Reinhold, E., List, M., Neumann, H., *et al.* (2004) High Speed EB-PVD Web Coating—A New Coater Concept for New Applications. *Proceedings of the Annual Technical Conference—Society of Vacuum Coaters*, **47**, 625-631.
- [69] Bishop, C.A. (2015) Roll-to-Roll Vacuum Deposition of Barrier Coatings, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Hoboken. <https://doi.org/10.1002/9781118946183>
- [70] Reinhold, E. and Faber, J. (2011) Large Area Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) and Plasma Activated Electron Beam (EB) Evaporation—Status and Prospects. *Surface and Coatings Technology*, **206**, 1653-1659. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.022>
- [71] Harris, J.R. (2017) A Tutorial on Vacuum Surface Flashover. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **46**, 1872-1880.
- [72] Kukla, R., Ludwig, R. and Meinel, J. (1996) Overview on Modern Vacuum Web Coating Technology. *Surface & Coatings Technology*, **86-87**, 753-761. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03067-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03067-8)
- [73] Lievens, H. (1995) Wide Web Coating of Complex Materials. *Surface & Coatings Technology*, **76-77**, 744-753. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02612-6](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02612-6)
- [74] 高德铨. 电子束卷绕真空镀膜技术概况[J]. 包装前沿, 2018(1): 98-100.
- [75] Maydannik, P.S., Kääriäinen, T.O., Lahtinen, K., *et al.* (2014) Roll-to-Roll Atomic Layer Deposition Process for Flexible Electronics Encapsulation Applications. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces*, **32**, Article ID: 051603. <https://doi.org/10.1116/1.4893428>
- [76] Poodt, P., Knaapen, R., Illiberi, A., *et al.* (2012) Low Temperature and Roll-to-Roll Spatial Atomic Layer Deposition for Flexible Electronics. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, Films*, **30**, Article ID: 01A142. <https://doi.org/10.1116/1.3667113>
- [77] Bang, S.-H., Hwang, N.-M. and Kim, H.-L. (2016) Permeation Barrier Properties of Silicon Oxide Films Deposited on Polyethylene Terephthalate (PET) Substrate Using Roll-to-Roll Reactive Magnetron Sputtering System. *Microelectronic Engineering*, **166**, 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.09.007>
- [78] Kim, S.H., Kim, M., Lee, J.H., *et al.* (2018) Moisture Barrier Films Containing Plasma Polymer Fluorocarbon/Inorganic Multilayers Fabricated via Continuous Roll-to-Roll Sputtering. *Plasma Processes and Polymers*, **15**, Article ID: 1700221. <https://doi.org/10.1002/ppap.201700221>
- [79] Cho, T.-Y., Lee, W.-J., Lee, S.-J., *et al.* (2018) Moisture Barrier and Bending Properties of Silicon Nitride Films Prepared by Roll-to-Roll Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Thin Solid Films*, **660**, 101-107. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.06.003>
- [80] Cho, S.K., Cho, T.Y., Lee, W.J., *et al.* (2019) Gas Barrier and Mechanical Properties of a Single-Layer Silicon Oxide Film Prepared by Roll-to-Roll PECVD System. *Plasma Processes and Polymers*, **16**, Article ID: 1800170. <https://doi.org/10.1002/ppap.201800170>
- [81] 高德铨. 用电子束蒸发镀 SiO₂-Al₂O₃ 混合透明阻隔膜[J]. 包装前沿, 2019(3): 9-10.
- [82] Liston, E.M., Martinu, L.M. and Wertheimer, M. (1993) Plasma Surface Modification of Polymers for Improved Adhesion—A Critical Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **7**, 1091-1127. <https://doi.org/10.1163/156856193X00600>
- [83] Leroux, F., Campagne, C., Perwuelz, A., *et al.* (2009) Atmospheric Air Plasma Treatment of Polyester Textile Materials. Textile Structure Influence on Surface Oxidation and Silicon Resin Adhesion. *Surface and Coatings Technology*, **203**, 3178-3183. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.045>
- [84] Egitto, F.D. and Matienzo, L.J. (1994) Plasma Modification of Polymer Surfaces for Adhesion Improvement. *IBM Journal of Research and Development*, **38**, 423-439. <https://doi.org/10.1147/rd.384.0423>
- [85] Chang, J.-S., Lawless, P.A. and Yamamoto, T. (1991) Corona Discharge Processes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **19**, 1152-1166. <https://doi.org/10.1109/27.125038>
- [86] Bichler, C., Kerbstadt, T., Langowski, H.C., *et al.* (1999) Plasma-Modified Interfaces between Polypropylene Films and Vacuum Roll-to-Roll Coated Thin Barrier Layers. *Surface and Coatings Technology*, **112**, 373-378. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00780-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00780-4)
- [87] Bahre, H., Bahroun, K., Behm, H., *et al.* (2013) Surface Pre-Treatment for Barrier Coatings on Polyethylene Terephthalate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**, Article ID: 084012. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/8/084012>
- [88] Hirvonen, J.K. (1991) Ion Beam Assisted Thin Film Deposition. *Materials Science Reports*, **6**, 215-274.

- [https://doi.org/10.1016/0920-2307\(91\)90008-B](https://doi.org/10.1016/0920-2307(91)90008-B)
- [89] 张传鑫, 宋广平, 孙跃, 等. 电子束物理气相沉积技术研究进展[J]. 材料导报: 纳米与新材料专辑, 2012, 26(2): 124-126.
- [90] Hirvonen, J.K. (1989) Ion Beam Processing for Surface Modification. *Materials Science and Engineering: A*, **116**, 167-175. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90142-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90142-1)
- [91] Smidt, F. (1990) Use of Ion Beam Assisted Deposition to Modify the Microstructure and Properties of Thin Films. *International Materials Reviews*, **35**, 61-128. <https://doi.org/10.1179/095066090790323975>
- [92] Mattox, D.M. (2000) Physical Vapor Deposition (PVD) Processes. *Metal Finishing*, **98**, 410-423. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(00\)80350-5](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(00)80350-5)
- [93] Farhan, M.S., Zalnezhad, E., Bushroa, A.R., *et al.* (2013) Electrical and Optical Properties of Indium-Tin Oxide (ITO) Films by Ion-Assisted Deposition (IAD) at Room Temperature. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **14**, 1465-1469. <https://doi.org/10.1007/s12541-013-0197-5>
- [94] Kwon, J.H., Jeong, E.G., Jeon, Y., *et al.* (2018) Design of Highly Water-Resistant, Impermeable, and Flexible Thin-Film Encapsulation Based on Inorganic/Organic Hybrid Layers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 3251-3261. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11930>
- [95] Piegari, A. and Masetti, E. (1985) Thin Film Thickness Measurement: A Comparison of Various Techniques. *Thin Solid Films*, **124**, 249-257. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(85\)90273-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(85)90273-1)
- [96] Vak, D., Weerasinghe, H., Ramamurthy, J., *et al.* (2016) Reverse Gravure Coating for Roll-to-Roll Production of Organic Photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **149**, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.015>
- [97] Seong, J., Kim, S., *et al.* (2015) Online Noncontact Thickness Measurement of Printed Conductive Silver Patterns in Roll-to-Roll Gravure Printing. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **16**, 2265-2270. <https://doi.org/10.1007/s12541-015-0291-y>
- [98] Fukugami, N., Nishino, H., Yanaka, M.A., *et al.* (1999) Density Measurement of Thin Glass Layers for Gas Barrier Films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **17**, 1840-1842. <https://doi.org/10.1116/1.581901>