

# 用于柔性电子器件的有机/无机薄膜 封装技术研究进展

冯尔鹏, 董茂进\*, 韩仙虎, 蔡宇宏, 冯煜东, 王毅,  
马敏, 王冠, 秦丽丽, 马凤英

(兰州空间技术物理研究所, 兰州 730010)

**摘要:** 有机/无机薄膜封装技术被广泛用于有机发光二极管 (OLED)、量子点显示及有机光伏等领域, 是一种新型的柔性封装技术。综述近年来有机/无机薄膜封装技术的发展趋势, 首先概述了传统硬质盖板封装方式与薄膜封装方式的发展及其优缺点。其次, 系统地总结了有机/无机薄膜的制备方法, 如原子层沉积、等离子体化学气相沉积等, 详细阐述了不同制备方法的原理及其应用。再次, 讨论了薄膜的微观缺陷、内应力, 以及材料界面工程对有机/无机薄膜封装性能的影响, 分析总结了有机/无机封装薄膜制备的技术要点, 如采用基底表面预处理、引入中性层、调节层间应力等方式获得优质的封装薄膜。最后, 探究了有机/无机封装薄膜的内在阻隔机理, 提出气体在有机/无机薄膜中的传输方式以努森扩散为主, 并总结了提高薄膜封装的策略, 即延长气体扩散路径、“主动”引入阻隔基团及薄膜表面改性。提出了未来薄膜封装技术面临的问题, 拟为柔性电子器件封装技术的发展提供一定参考。

**关键词:** 柔性电子; 有机/无机薄膜封装; 界面; 内应力; 阻隔机制

**中图分类号:** TB43; TN05 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)03-0101-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.03.010

## Research Progress of Organic/Inorganic Thin Film Packaging Technology for Flexible Electronic Devices

FENG Erpeng, DONG Maojin\*, HAN Xianhu, CAI Yuhong, FENG Yudong,  
WANG Yi, MA Min, WANG Guan, QIN Lili, MA Fengying

(Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730010, China)

**ABSTRACT:** Organic/inorganic film packaging technology is widely used in the fields of OLED, quantum dot display and organic photovoltaic. It is a new type of flexible packaging technology. The work aims to summarize the development trend of organic/inorganic film packaging technology in recent years. First of all, the development of traditional hard cover packaging methods and thin film packaging methods and its advantages and disadvantages were outlined. Secondly, the preparation methods of organic/inorganic thin films were systematically summarized, such as atomic layer deposition, plasma chemical

收稿日期: 2022-12-28; 修订日期: 2023-09-07

Received: 2022-12-28; Revised: 2023-09-07

基金项目: 中国航天科技集团自主研发项目 (JSKF202112140007)

Fund: Independent Research and Development Project of China Aerospace Science and Technology Corporation (JSKF202112140007)

引文格式: 冯尔鹏, 董茂进, 韩仙虎, 等. 用于柔性电子器件的有机/无机薄膜封装技术研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(3): 101-112.

FENG Erpeng, DONG Maojin, HAN Xianhu, et al. Research Progress of Organic/Inorganic Thin Film Packaging Technology for Flexible Electronic Devices[J]. Surface Technology, 2024, 53(3): 101-112.

\*通信作者 (Corresponding author)

vapor deposition, etc. Then, the principles and applications of different preparation methods were elaborated in detail. Once again, the effects of micro defects, internal stress, and material interface engineering on the packaging performance of organic/inorganic thin films were discussed. By analyzing and summarizing the technical points of preparing organic/inorganic packaging thin films, such as substrate surface pretreatment, introduction of neutral layers, and adjustment of interlayer stress, the high-quality packaging thin films were obtained. Finally, the intrinsic barrier mechanism of organic/inorganic packaging films was explored, and it was proposed that gas transport in organic/inorganic films was mainly through Nussenzon diffusion. Strategies to improve film packaging were summarized, including extending the gas diffusion path, actively introducing barrier groups, and modifying the film surface. This review presents the key challenges faced by future thin film packaging technology, which can provide certain reference value for the development of flexible electronic device packaging technology.

**KEY WORDS:** flexible electronics; organic/inorganic thin film packaging; interface; internal stress; barrier mechanism

近年来,随着显示技术的革新换代,OLED、电子纸及量子点膜等技术在显示面板领域得到了空前发展<sup>[1-2]</sup>。研究表明,OLED器件中的大多数有机功能材料对环境中的氧气、水蒸气及灰尘较敏感。氧气自身及氧化有机功能材料产生的羟基化合物均为淬灭剂,导致器件的量子发光效率发生衰退<sup>[3-4]</sup>。其次,氧气容易氧化空穴传输材料,使其传输能力降低,而水蒸气则降低了有机功能材料的导电能力,同时使化合物发生水解反应。此外,在OLED器件的电极沉积过程中,环境中的灰尘等杂质极易导致针孔、裂纹等缺陷,为氧气、水蒸气等提供传输通道,严重降低了柔性电子器件的稳定性。由此可见,必须制备阻隔水氧等气体扩散的屏障,即封装层,以延长柔性电子器件的使用寿命,实现产业化。

柔性电子器件的封装一直是提高其寿命和性能稳定性的关键手段。许多研究结果表明,在干燥无氧的制程环境中,OLED等电子器件的寿命比预期增加了1.5倍以上,经过有效封装后其寿命得到显著提高,在理想情况下可提高20倍左右。由此可见,封装已成为电子器件制程中的重要工艺环节<sup>[5-6]</sup>。

## 1 薄膜封装技术的研究进展

目前,国内外研究者已经尝试采用不同方法对OLED等电子器件进行封装,以阻隔空气、水氧等外部因素对器件内活泼功能材料的腐蚀氧化,减缓器件的衰退速率<sup>[7]</sup>。封装层能否承受外部应力和应变且并不失去原有特性显得至关重要。传统的封装方法为硬质盖板封装,在手套箱等低氧低水环境中,利用环氧树脂紫外固化胶将玻璃、金属等硬质盖板与基板黏结,将有机发光材料和活泼金属电极密封在内,以阻隔氧气、水汽和灰尘杂质,封装的具体结构如图1所示。

为了防止手套箱内残余微量水氧等气体,提前加入少量钙等干燥剂。传统的硬质盖板封装能够较好地隔绝水汽和氧气,但是环氧树脂紫外固化胶成为水氧等气体透过的主要通道,因此需要使用真空封蜡进行二次封装,以提高封装效果。随着电子器件向可曲折

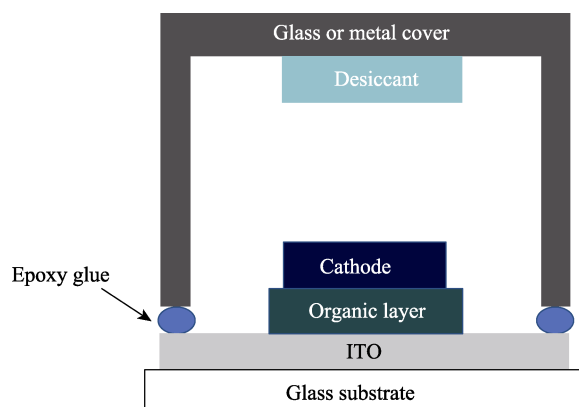


图1 传统盖板封装原理

Fig.1 Schematic diagram of traditional cover packaging

性、可卷绕性等柔性显示方面的发展,传统的硬质盖板封装已经无法满足器件的封装要求,薄膜封装技术的发展迎来了新的机遇。

如图2所示,薄膜封装利用真空蒸镀、原子层沉积、等离子增强化学气相沉积等技术<sup>[8-10]</sup>,制备薄膜保护层来代替盖板封装,实现阻隔水氧等气体的作用。薄膜封装技术能够满足柔性电子器件的可曲折性和可卷绕性,为柔性电子显示技术带来了突破性进展。薄膜封装使得电子器件的厚度和质量减半,提高了器件的轻便性。目前,薄膜封装技术主要包括无机薄膜封装、有机薄膜封装、有机/无机薄膜交替复合封装等。

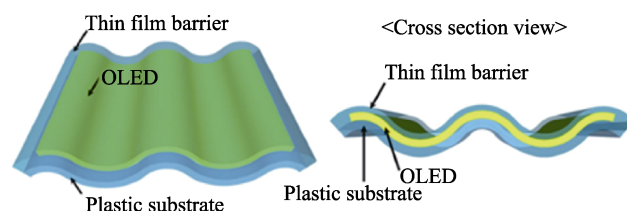


图2 薄膜封装示意图<sup>[8]</sup>

Fig.2 Schematic diagram of thin film packaging<sup>[8]</sup>

### 1.1 无机薄膜封装

柔性电子器件的封装质量主要取决于封装薄膜

的结构和性质。由于无机薄膜在形成过程中常伴随着针孔、裂纹等缺陷的出现,极大地减弱了其封装能力,因此选择缺陷少、表面平整致密及内应力小的薄膜材料显得至关重要。常见的无机薄膜封装材料主要有  $\text{SiN}_x$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  等<sup>[11-16]</sup>。其中,  $\text{SiN}_x$  薄膜具有显著的光学性能、高稳定性及良好的水氧阻隔性,广泛应用于电子器件封装领域。宋秋明等<sup>[17]</sup>利用低温等离子体增强化学气相沉积法研究了  $\text{SiN}_x$  薄膜的内应力,通过改变生长过程中  $\text{SiH}_4/\text{NH}_3$  的比例,获得了膜层内应力梯度变化的  $\text{SiN}_x$  薄膜,分析了薄膜内应力与生长参数之间的关系,获得了可应用于柔性 OLED 封装的  $\text{SiN}_x$  薄膜。周忠伟等<sup>[18]</sup>利用原子层沉积法 (ALD),在 80 °C 低温下制备了不同复合结构的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  双层无机阻隔薄膜,利用钙膜测试法测得其水汽传输率 (WVTR) 低至  $2.1 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。在高温、高湿条件下,采用无机叠层薄膜封装后 OLED 器件的寿命得到显著提高。阮崇鹏等<sup>[19]</sup>利用原子层沉积 (ALD) 技术,采用 2 种氧源前驱体,制备了水蒸气透过率达到  $10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  的氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 薄膜。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不耐高温,容易被水蒸气腐蚀,因此引入具有吸水功能的氧化镁 ( $\text{MgO}$ ) 制备了  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米叠层薄膜,其 WVTR 值降至  $10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  的单位量级,在高温、酸碱环境中封装的 OLED 器件的寿命可达 600 h 左右。

研究表明,尽管诸多研究者都利用无机薄膜制备了性能优异的阻隔膜,然而在柔性电子封装方面仍无法满足其曲折性、卷绕性要求。基于无机薄膜材料固有的脆性,在受到重复应力、应变时,容易出现针孔、裂纹及封装界面脱离等缺陷,使得封装效果欠佳<sup>[20]</sup>。此外,无机薄膜在高温下容易形成晶体,产生晶界,降低了其封装性能。

## 1.2 有机薄膜封装

有机薄膜具有易加工、成本低、弹性模量低等优点。由于有机物的分子量较大,分子基团之间的间距较大,降低了薄膜的均匀性,因此有机薄膜的水氧阻隔性能较差,单一有机薄膜封装的效果无法达到 OLED 等电子器件的封装要求。例如,叶丹琴等<sup>[21]</sup>利用真空化学气相沉积法,制备了聚对二甲苯 (Parylene-N) 和聚一氯对二甲苯 (Parylene-C) 2 种有机薄膜,研究了薄膜的阻隔性能。测试结果表明,其水蒸气透过率分别达到 22.8、4.1  $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,无法满足 OLED 等电子器件的封装要求。为了提高单层有机薄膜的阻氧阻水性能, Kim 等<sup>[22]</sup>采用双螺杆挤出机 (L40/D19, Bautek Co. Ltd., South Korea), 熔融复合制备了聚酮 (Polyketone) 与乙烯/乙烯醇 (EVOH) 共聚物,通过研究聚酮 (PK) 基质中 EVOH 域的曲折扩散路径及氢键相互作用,制备了阻氧、阻水性能优异的共混膜,且共混膜表现出优异的拉伸性能,断裂应变超过

300%, 在软包装领域具有一定的应用价值。

尽管研究者通过 2 种有机物复合制备出性能优异的有机薄膜,但是有机高分子材料中存在大量的亲水基团,遇水容易发生溶胀,致使分子间的距离增大,阻隔性能下降。其次,温度也是影响有机薄膜封装性能的主要因素,温度的升高致使有机高分子材料的结晶度、定向度降低,分子间距变大,密度降低,使得薄膜的阻隔性能降低。由此可见,单一有机薄膜无法满足柔性电子器件的封装要求。

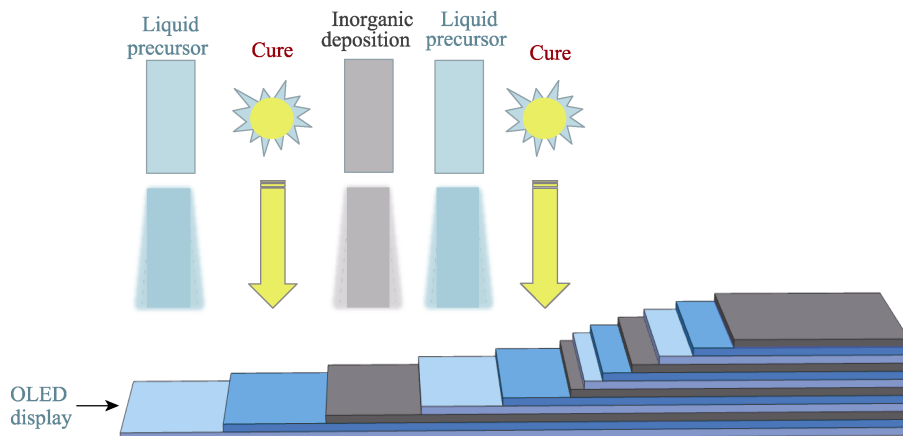
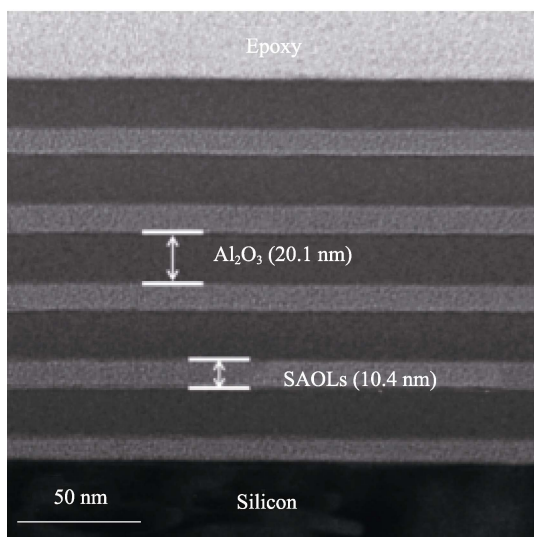
## 1.3 有机/无机薄膜封装

由于无机薄膜具有本身固有的脆性,以及它在结晶过程中易产生缺陷和晶界的缺点,因此采用无机薄膜无法达到理想的封装效果。在单独使用有机薄膜封装时,由于有机材料自身的水氧渗透率较大,聚合物分子间距较大,在封装时无法形成均匀连续的薄膜,因此研究者巧妙结合了有机、无机薄膜的自身优点,构筑了有机/无机薄膜结构,弥补了单一薄膜封装带来的缺陷,被认为是最具研究价值的一类封装技术。

有机/无机薄膜封装是最初由美国 Vitex Systems 公司设计开发的一种阻隔性能优异的封装方式<sup>[23]</sup>。具体制备流程:首先,利用真空闪蒸技术将有机物前驱体(如丙烯酸酯、Parylene-C 等)快速沉积至柔性聚合物基底上,前驱体液滴经过流平匀化并形成液膜后,再采用紫外固化技术使有机物前驱体发生交联反应,从而形成完整平滑的有机层;然后,利用原子层沉积、等离子化学气相沉积等技术将  $\text{SiN}_x$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等无机薄膜沉积在有机层上,形成有机/无机复合结构,即 Barix 层,具体工艺过程如图 3 所示。Vitex System 公司开发的有机无机复合层的厚度仅为 3  $\mu\text{m}$ ,完全满足柔性电子可曲折性要求,且其水氧阻隔性能达到  $10^{-6}$  级,满足电子器件的工作环境要求。

基于 Barix 封装原理, Yoon 等<sup>[24]</sup>提出了一种新型纳米级有机/无机复合封装结构,利用分子层沉积和原子层沉积等方法在基底上分别制备了自组装有机层 (SAOLs) 和无机层  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 形成了周期性交替的有机/无机/有机结构,如图 4 所示。通过调节有机、无机层的相对厚度,来精准控制混合封装薄膜的弹性模量和内应力。结果表明,制备的 SAOLs / $\text{Al}_2\text{O}_3$  封装薄膜具有优异的机械柔韧性、良好的透光率 (>95%), 且其水汽透过率达到  $2.99 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。有机层的加入显著抑制了无机层中缺陷的形成,提高了阻隔膜的封装能力。

Weaver 等<sup>[25]</sup>利用真空闪蒸技术,将丙烯酸酯单体蒸发至厚度为 175  $\mu\text{m}$  的 PET 基底上,利用紫外光固化形成了高度交联的聚丙烯酸酯薄膜,随后在原子级平坦的聚合物薄膜上沉积一层厚度为 30 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 充当水氧屏障层。通过重复交替沉积,聚合

图3 Barix封装的结构示意图<sup>[23]</sup>Fig.3 Schematic diagram of the Barix packaging structure<sup>[23]</sup>图4 有机物 SAOLs 和无机物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  周期性交替封装结构<sup>[24]</sup>Fig.4 Periodic alternating packaging structure of organic SAOLs and inorganic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[24]</sup>

物层耦合了无机层中的缺陷、针孔,提高了封装性能,其 WVTR 值低至  $2.0 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,利用此薄膜封装 OLED 器件的使用寿命达到 3 800 h。

Park 等<sup>[26]</sup>提出了一种由 4-羟基苯硫酚(4MP)有机层与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  无机层构成的新型混合多层薄膜,4MP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  多层薄膜实现了优异的透光率( $>90\%$ )和超低的水蒸气透过率( $2.32 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )。在进行 1 000 次弯曲实验后,仍保持着优异的阻隔性能,原因是有机层抑制了无机层中缺陷的产生,且抵抗了无机层应变带来的裂纹等。理论上,有机/无机薄膜综合了 2 种材料的封装优点,能够显著提高电子器件的性能,但实际的封装效果与盖板封装存在一定差距,主要原因在于有机、无机薄膜制备中的方法和工艺等。研究表明,在薄膜沉积过程中,温度、压强、前驱体比例及衬底表面活性对所制备薄膜的致密度、结晶度及表面粗糙度等具有巨大的影响<sup>[27]</sup>。一般来说,在薄膜沉积中,轻微的温度变化会导致气体前驱体的

饱和蒸气压发生巨大变化,也会影响物质的质量传递及在气固界面的反应过程。其次,衬底表面结构与活性也会影响封装薄膜的质量,在沉积过程中优先选取表面光滑、无过多悬挂键、表面迁移势垒低且晶格结构适配的基底来沉积封装薄膜。

## 2 有机/无机薄膜的制备方法

致密、无缺陷、无针孔等一直是评价封装薄膜性质的关键所在。目前,主流的有机/无机薄膜制备方法包括原子层沉积法(ALD)、分子层沉积法(MLD)<sup>[28]</sup>、等离子增强化学气相沉积法(PECVD)、真空闪蒸技术、卷对卷沉积技术等<sup>[29]</sup>。许多研究者基于封装材料的特性,结合上述薄膜沉积方法,研究了有机/无机薄膜的封装特性。

### 2.1 原子层沉积法和分子层沉积法

原子层沉积技术(ALD)是通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应器,在衬底上发生化学吸附,并反应形成薄膜的一种技术<sup>[30]</sup>。原子层沉积技术主要有以下优点:可以通过控制反应周期来精确控制薄膜的厚度;沉积的薄膜连续均匀,缺陷较少;该技术是一种连续、自限制的表面反应。

原子层沉积薄膜的过程主要分为 4 步:将第 1 种反应前驱体以脉冲方式进入反应腔,并化学吸附在衬底表面;待表面吸附饱和后,用惰性气体将多余的反应前体吹洗出反应腔;将第 2 种反应前体以脉冲方式通入反应腔,并与衬底上的前体发生化学反应;待反应结束后,使用惰性气体将多余前驱体及副产物排出反应腔。具体过程如图 5 所示。

分子层沉积技术(MLD)与原子层沉积技术类似,也是一种自限制的表面反应制备薄膜的方法<sup>[31]</sup>。唯一区别是采用的反应气体不同,MLD 常利用乙二醇、二胺等来制备有机聚合物,如聚酰胺、聚酰亚胺等。该方法可以制备各种有机高聚物薄膜(如聚乙二醇铝有机薄膜等),其反应过程与 ALD 类似。例如,



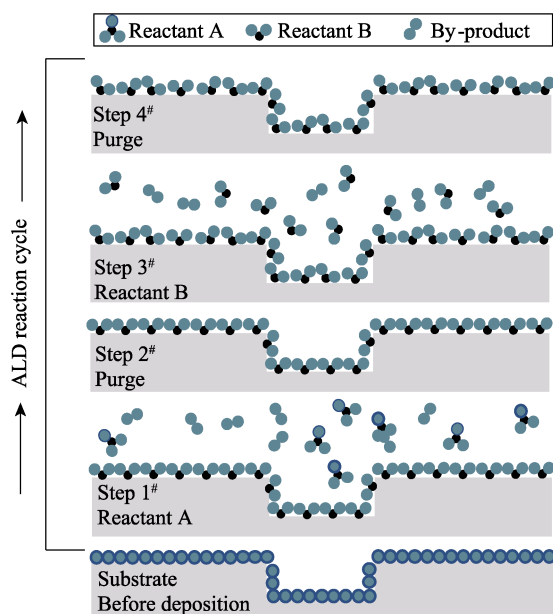


图 5 原子层沉积薄膜的过程示意图

Fig.5 Schematic diagram of the process of atomic layer deposition of thin films

Chen 等<sup>[32]</sup>结合原子层沉积和分子层沉积技术制备了具有  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$  交替结构的封装层, 其原子力显微镜表征如图 6 所示。其中, 采用原子层沉积技术制

备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜如图 6a 所示, 采用分子层沉积技术制备的新型铝基有机无机复合薄膜 (Alucone) 如图 6b 所示。可以看出, 采用 ALD 和 MLD 方法制备的薄膜表面致密光滑, 减少了无机材料的裂纹和针孔等关键缺陷。对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$  封装薄膜进行了纳米压痕测量和外载荷评估, 如图 6c~d 所示。结果表明, 复合薄膜的弹性模量和硬度分别为  $(64.77 \pm 10.65)$  GPa、 $(4.9 \pm 1.6)$  GPa, 相较于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜 (380 GPa) 得到显著降低, 增加了柔韧性, 其原因是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层在弯曲过程中起到了应力缓冲层的作用。为了验证薄膜的弯曲力学性能, 在弯曲半径  $r=12$  mm 下循环弯曲 200 次, 薄膜基本未受到损伤, 证明其力学性能优异。

利用  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$  封装薄膜对 OLED 器件进行了封装, 其 WVTR 值最低可达到  $1.44 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。研究发现, 适当厚度的有机层 Alucone 可以延长渗透路径, 弥补无机层缺陷, 从而提高薄膜的阻隔性能。

此外, Jinseon Park 等<sup>[21]</sup>利用 ALD 和 MLD 技术制备了无机层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和有机层 4-羟基苯硫酚 (4MP) 复合结构薄膜,  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\text{MP}$  多层封装薄膜具有优异的透光率和极低的水蒸气透过率, 并且在数千次弯折后仍能保持良好的性能。原因是, 在无机层阻隔的基础上, 有机层抑制了针孔和缺陷传输, 延长了传输路径,

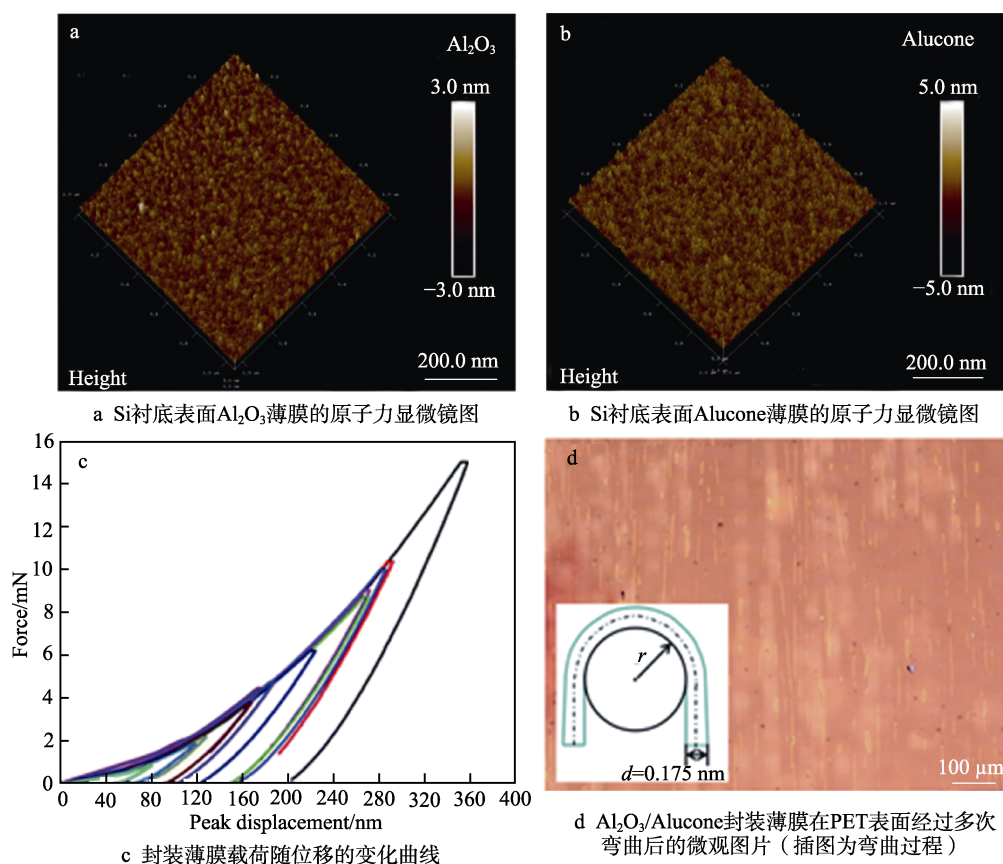
图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$  封装薄膜的结构和性能<sup>[32]</sup>

Fig.6 Structure and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$  encapsulated films<sup>[32]</sup>: a) atomic force microscopy image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film prepared on Si substrate surface; b) atomic force microscopy image of Alucone film prepared on Si substrate surface; c) profile of encapsulated film load with displacement; d) microscopic picture of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$  encapsulated film after multiple bending on the PET surface, illustrate as a schematic diagram of the bending process

并抵抗了力学应变,为柔性电子器件提供了优异的保护作用,延长了其使用寿命。

## 2.2 等离子体增强化学气相沉积法与真空闪蒸技术

等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)通过外部增加电场,使其作用于系统内参与反应的气体,使气体电离,进而发生辉光放电效应,通过高能量的等离子体来激活化学反应,实现薄膜的沉积。PECVD技术具有以下优点:反应所需的温度较低;工作气压

相对较低,反应物的平均自由程较短,能够精准控制成膜厚度和均匀性。例如,Cho等<sup>[33]</sup>利用等离子体增强化学气相沉积技术,在厚度100 μm的PET和厚度为500 μm的Si(100)晶片衬底上制备了a-SiN<sub>x</sub>:H薄膜,其沉积设备及过程示意图如图7a所示。在低温下,通过改变NH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>的流量比,制备了不同的a-SiN<sub>x</sub>:H薄膜。研究发现,当流量比 $R$ 较大时,制备的a-SiN<sub>x</sub>:H薄膜表面致密(如图7b所示),且a-SiN<sub>x</sub>:H薄膜具有良好的阻隔性能、柔韧性,其拉伸应力较小。

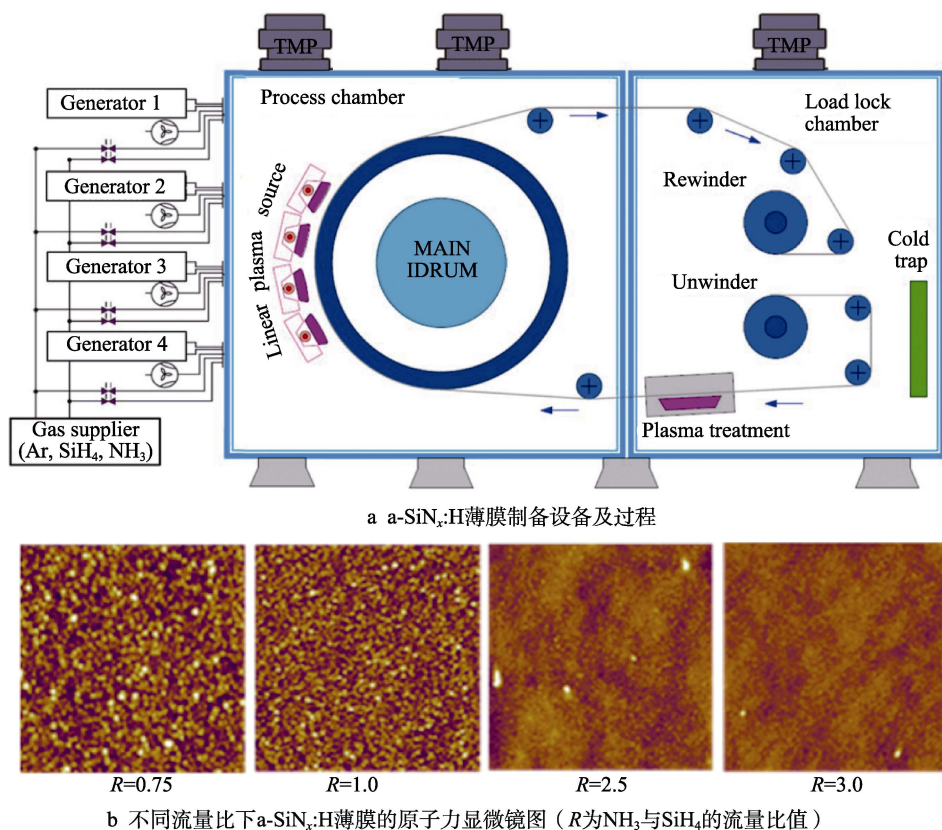


图7 等离子增强化学气相沉积法制备a-SiN<sub>x</sub>:H薄膜<sup>[33]</sup>

Fig.7 Preparation of a-SiN<sub>x</sub>:H thin films by plasma-enhanced chemical vapor deposition<sup>[33]</sup>: a) a-SiN<sub>x</sub>:H thin film preparation equipment and process diagram; b) atomic force microscope image of a-SiN<sub>x</sub>:H thin film at different flow ratios, where  $R$  is the flow ratio of NH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub>

真空闪蒸技术指液体在真空环境中过热并快速挥发成蒸气的一种技术。美国Vitex Systems公司首次利用真空闪蒸技术在基底上成功沉积了丙烯酸酯薄膜<sup>[34]</sup>。由于这种技术采用的前驱体材料的利用率较低,设备维护成本较高,腔室内部容易残留杂质颗粒,因此对柔性电子器件的寿命存在潜在威胁。

## 2.3 卷对卷沉积技术

卷对卷沉积技术指结合原子层沉积或等离子体增强化学气相沉积等技术,在PET、PI等柔性基底上批量生产所需薄膜的技术。清华大学伍晖等<sup>[35]</sup>开发了高速旋转卷对卷装置(图8),通过控制纳米颗粒的生长过程,成功实现了金属单质、合金及氧化物等多种

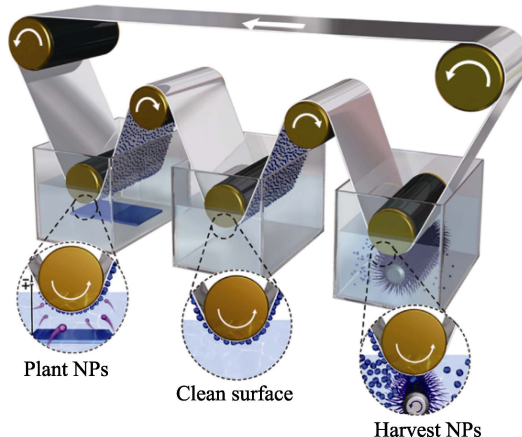


图8 高速卷对卷薄膜制备装置<sup>[35]</sup>

Fig.8 High-speed roll-to-roll thin film preparation device<sup>[35]</sup>

材质的制备。该技术提供了一种可控、可规模化、绿色、低成本制备薄膜产品的新方法。

Jagadeesan 等<sup>[36]</sup>利用卷对卷大气原子层沉积技术(R2R-AALD)和电动流体雾化(EHDA)技术在 PET 基底上制备了一种新型的 SiO<sub>2</sub>/PVDF 多层阻挡薄膜。其中, 无机层 SiO<sub>2</sub> 与有机层 PVDF 的形貌如

图 9a~b 所示。可知, SiO<sub>2</sub> 无机层表面均匀致密, PVDF 有机层表面平整、无缺陷。SiO<sub>2</sub>/PVDF 叠层结构截面如图 9c 所示, 可知 SiO<sub>2</sub> 无机层的厚度为 70 nm, PVDF 有机层的厚度为 450 nm, 且有机层与无机层复合较好。通过对叠层结构阻隔膜进行透水率测试可知, 其水蒸气透过率达到  $0.9 \times 10^{-2} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

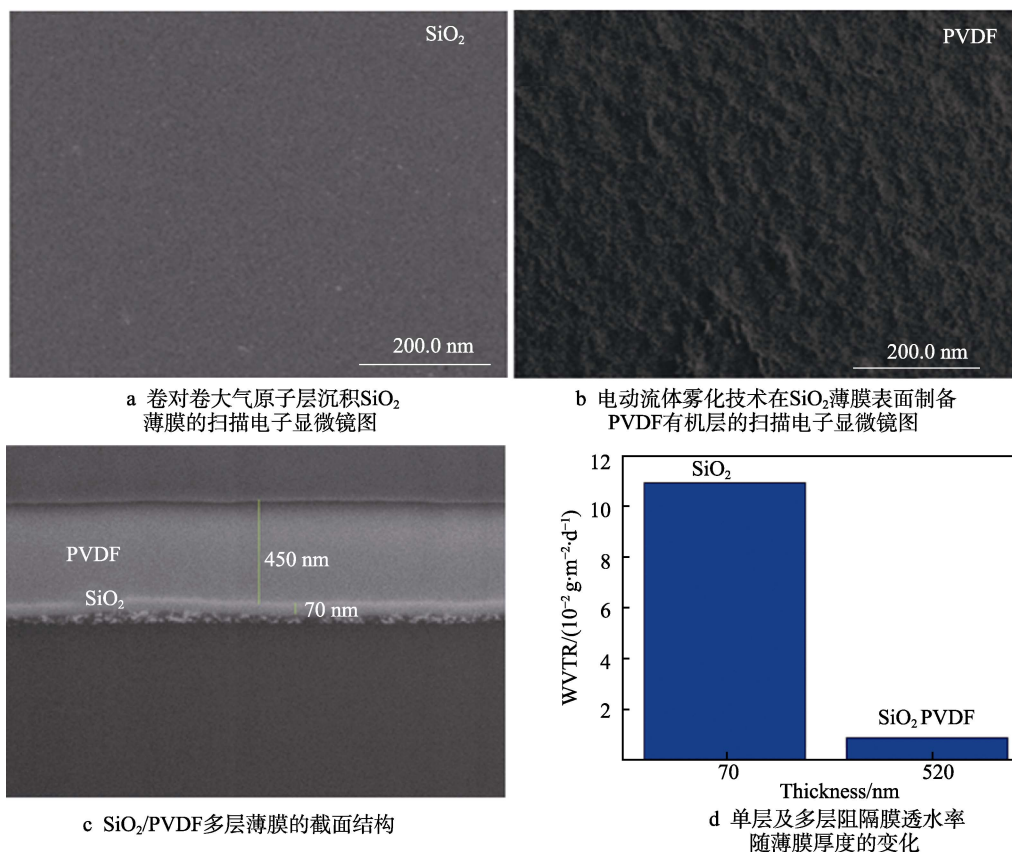


图 9 卷对卷大气原子层沉积技术制备 SiO<sub>2</sub>/PVDF 多层阻挡薄膜<sup>[36]</sup>

Fig.9 Preparation of SiO<sub>2</sub>/PVDF multilayer barrier thin film by roll-to-roll atmospheric atomic layer deposition technology<sup>[36]</sup>: a) scanning electron microscopy (SEM) of SiO<sub>2</sub> film deposited by roll-to-roll atmospheric atomic layer deposition; b) scanning electron microscopy (SEM) of PVDF organic layer prepared on SiO<sub>2</sub> film surface by electro hydrodynamic atomization (EHDA) technique; c) cross-section structure diagram of SiO<sub>2</sub>/PVDF multilayer films; d) the change of water permeability of single and multilayer barrier films with the thickness of the films

卷对卷沉积技术可以实现高阻隔膜的大规模连续生产, 是柔性电子产品薄膜封装产业化发展的主要途径。然而, 在生产中该技术仍存在很多工艺问题尚待解决, 例如, 必须保持超高洁净环境, 减少基底表面的静电吸附; 设备的卷绕辊与阻隔膜表面接触, 易导致阻隔膜与基底脱离, 出现大量缺陷, 严重影响其阻隔性能; 卷绕张力对薄膜产品的影响较大, 张力过大会使薄膜因应变而出现裂纹, 张力过小则基膜与传动辊会发生相对滑动, 容易产生褶皱等缺陷; 基底上膜层在幅宽方向的均匀性问题。以上亟待解决的工艺问题制约着高阻隔膜的产业化发展。

## 2.4 其他技术

制备薄膜的其他主流技术包括热蒸镀、磁控溅射等物理气相沉积法。热蒸镀主要是通过真空加热使前

驱体变为气态, 并沉积在各种衬底上, 它是一种相变转化的物理过程。磁控溅射技术主要通过高能粒子撞击靶材, 使得靶材中的分子或原子获得动能, 从而发生溅射, 并在基底上沉积形成薄膜。这 2 种薄膜沉积技术都发生在高温环境下, 无法应用于有机/无机薄膜的沉积。此外, 采用磁控溅射沉积薄膜时, 靶材原子具有非常大的动能, 在轰击基底时易发热, 导致聚合物基底分子链蠕动, 使得薄膜出现褶皱等现象, 不适于制备封装薄膜。

## 3 影响有机/无机薄膜封装性能的内在因素

### 3.1 缺陷

在有机/无机薄膜沉积制备过程中, 受到温度、



压强、生长速率等因素的影响,内部总会产生缺陷,为水、氧等气体提供传输通道,影响了封装薄膜的性能。薄膜的内部缺陷主要分为微米缺陷和纳米缺陷2种。封装薄膜的阻隔作用与缺陷的结构尺寸和分布密度有关,也与渗透气体的分子和原子尺寸有关。一般来说,根据薄膜缺陷的尺寸分为以下3种:微米缺陷,尺寸大于1 nm,如应力裂纹、针孔等;纳米缺陷,尺寸为0.3~1 nm;晶界,尺寸为0.2~0.3 nm<sup>[37]</sup>。缺陷尺寸示意图如图10所示。

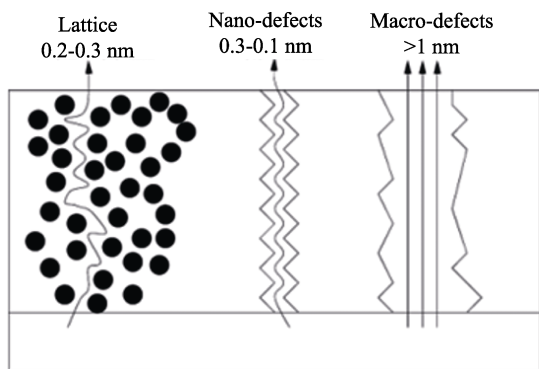


图10 缺陷尺寸示意图<sup>[37]</sup>  
Fig.10 Schematic diagram of defect size<sup>[37]</sup>

Gruniger 等<sup>[38]</sup>通过建立数学模型,全面研究了SiO<sub>x</sub>阻隔膜缺陷对气体渗透的影响,包括缺陷形状、缺陷相互作用等。通过研究缺陷的尺寸参数可知,在给定缺陷总数量的前提下,小而致密的缺陷对阻隔性能的影响最大。由于SiO<sub>x</sub>缺陷的平均尺寸为1~2 μm,因此在聚合物层厚度约为2 μm时最优。此外,研究结果证明,有机/无机/有机夹层结构是最优的封装方式。

### 3.2 应力

薄膜应力通常分为热应力和本征应力。热应力一般由薄膜与衬底之间热膨胀系数存在差别引起,本征应力由薄膜生长过程中的非平衡性和微观结构引起。在制备过程中,低温、高能粒子轰击及杂质原子的掺入,使得薄膜应力无法避免。薄膜应力限制了实际应用,当薄膜中的拉应力过大时,就会引起薄膜自身断裂。当薄膜中的压应力过大时,就会引起薄膜自身起皱,影响薄膜与衬底之间的附着力,从而发生脱层现象。

在阻隔膜沉积过程中,静电作用使基底表面吸附杂质小颗粒,在颗粒附近容易产生局部应力集中,导致阻隔膜破裂,为水、氧提供通道,导致器件发生故障。为了解决薄膜沉积过程中的颗粒污染,常采用有机聚合物涂覆层来最小化颗粒污染。在实际应用过程中,无机层与有机层之间的弹性失配会产生裂纹。由于无法避免颗粒污染,因此具有残余拉伸应力的无机层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>会随着有机层厚度的增加而加速开裂。针对此问题,Bulusu 等<sup>[39]</sup>在无机层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与有机层CYTOP之间沉积了一层具有压缩应力的SiN<sub>x</sub>层,平衡了薄膜中的应力,有效解决了有机/无机薄膜的开裂问题。

有机/无机薄膜封装是应用最广的柔性电子封装方式。由于长期承受外部弯曲,因此无机层不可避免地会出现应变裂纹。如图11所示,Cordero 等<sup>[40]</sup>建立了薄膜不同开裂情况的模型,研究表明,有机聚合层的厚度会影响弯曲时的临界应变程度。如果有有机层太薄,则无法阻止裂纹在有机/无机界面上的传播。如果有有机层太厚,则裂纹可在任意无机层中形成。由此作者认为,当有机层具有中等厚度时,涂层可以承受最大应变。

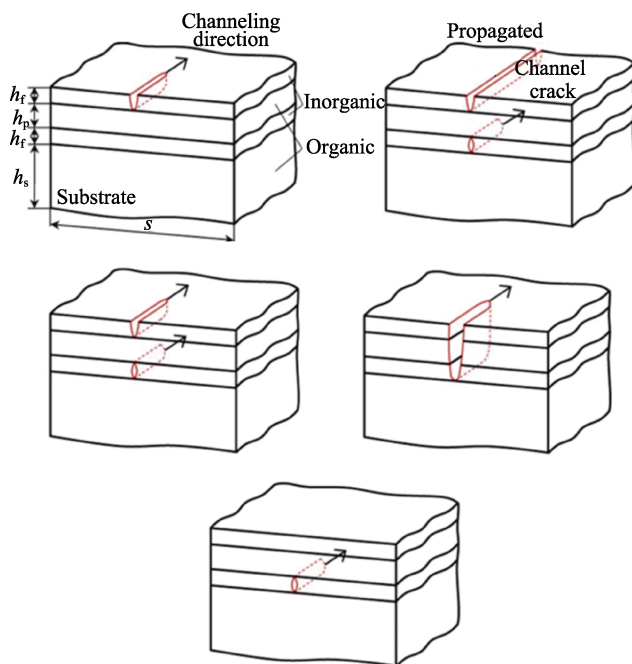


图11 薄膜不同开裂情况的模型<sup>[40]</sup>  
Fig.11 Different case models of film cracking<sup>[40]</sup>

此外,研究者利用低温等离子增强化学气相沉积法制备了SiN<sub>x</sub>封装薄膜, SiN<sub>x</sub>封装薄膜产生裂纹的主要原因是弯曲附加应力和膜层内应力的共同作用。为了获得最优的SiN<sub>x</sub>封装薄膜制备工艺,通过改变生长过程中SiH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>的比例,获得了膜层内应力从张应力向压应力梯度变化的规律,为后续封装薄膜的研究奠定了基础。

### 3.3 薄膜分层现象

有机/无机薄膜封装是柔性电子领域常用的封装方式。分层失效是复合薄膜面临的问题,因为有机层与无机层之间存在弹性失配,导致受到外部应力应变时薄膜出现了分层现象。例如,在柔性显示领域,一般采用PET等柔性基底,无机封装层与PET基底之间的晶格结构失配,从而产生层间剪切应力,使无机层与基底表面出现了分层现象<sup>[41]</sup>。其次,在沉积制备过程中,由于基底表面的局部污染,导致无机层出现缺陷,使得薄膜脱落,因此在制备无机层前应在基底表面涂覆一层有机层进行平坦化处理,从而降低无机层的缺陷密度。

影响有机/无机薄膜封装的内在因素主要有缺



陷、应力、表面分层等 3 种, 温度、相对湿度、沉积速率、基底等都是诱因, 使得薄膜内部及薄膜与基底之间出现了缺陷及分层现象。为了提高薄膜封装的质量, 常采用以下措施, 增强薄膜与基底之间的附着, 减少薄膜内部缺陷。

- 1) 对基底表面进行电晕等预处理, 提高薄膜黏附力。
- 2) 引入中性层, 降低薄膜弯曲时的应变, 防止分层。
- 3) 探索新工艺, 使封装薄膜内部的缺陷密度减小。
- 4) 合理选择具有张应力和压应力的封装薄膜, 调节层间的应力分布, 消除薄膜内部的残余应力。

## 4 气体扩散原理与薄膜封装策略

### 4.1 气体扩散原理

气体对膜层的渗透扩散一般存在 4 种形式, 即表面扩散、努森扩散、层流、分子筛分。在一元材料体系中, 由于不存在材料和介质分子的表面能问题, 因此气体分子的扩散常遵循菲克定律<sup>[42]</sup>, 见式 (1)。

$$\varphi = D_f \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

式中:  $\varphi$  为渗透量;  $D_f$  为扩散系数;  $A$  为允许扩散的横截面积;  $C$  为介质分子的浓度;  $x$  为扩散层厚度;  $dc/dx$  为浓度梯度。

菲克定律描述了物质从高浓度向低浓度扩散的现象, 如图 12 所示。当存在浓度梯度时 ( $C_1 > C_2$ ), 气体分子在浓度梯度的驱动下, 通过吸附、溶解、扩散、解吸附过程, 从高浓度渗透至低浓度。

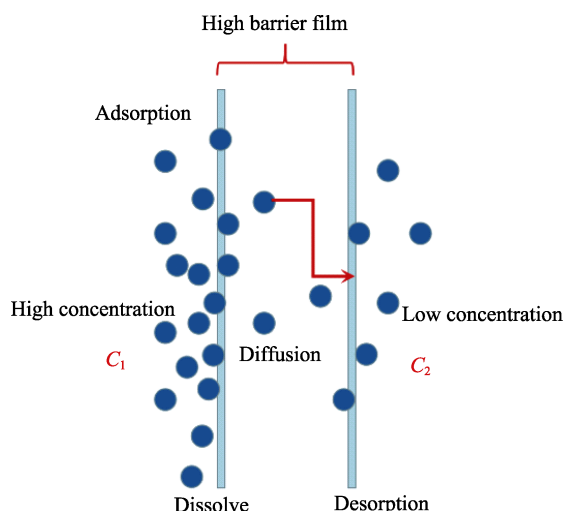


图 12 溶解扩散示意图

Fig.12 Schematic diagram of dissolution diffusion

有机/无机薄膜属于二元材料体系, 封装阻隔膜中的缺陷一般为纳米级缺陷, 其尺寸在 0.3~1 nm 之间。在标准状况下, 空气等气体的平均自由程为  $6.9 \times 10^{-8}$  m, 显然气体的平均自由程远大于膜层的微

孔直径, 根据  $K_n = \lambda/d_p$  可知 (其中  $K_n$  为努森因子,  $\lambda$  为气体平均自由程,  $d_p$  为微孔直径),  $K_n$  远大于 1, 气体分子在有机/无机薄膜中的扩散渗透主要遵循努森扩散<sup>[43]</sup>。由于无法避免有机/无机薄膜中的纳米缺陷, 因此应尽可能延长气体分子通过纳米缺陷的路径, 以降低气态分子的活化能, 增强有机/无机薄膜的阻隔性。

### 4.2 薄膜封装策略

#### 4.2.1 路径延长机制

一般来说, 阻隔性能与薄膜的缺陷尺寸和分布有关, 根据薄膜材料的缺陷尺寸可分为微米级缺陷、纳米级缺陷、晶格。微米缺陷一般包括应力裂纹和针孔等, 尺寸在 1 nm 以上。纳米缺陷由薄膜沉积中热力学非平衡状态所致, 尺寸在 0.3~1 nm 之间, 纳米缺陷在薄膜中是必然存在的, 决定了薄膜阻隔性的好坏。晶格尺寸一般在 0.2~0.3 nm 之间, 在 500 °C 以上时阻隔膜性能由晶格的尺寸决定。

虽然可以通过工艺手段等尽量减少微米缺陷, 但是纳米缺陷在薄膜制备中不可避免, 因此应尽可能延长气体分子透过纳米缺陷的路径。将 2 种或 2 种以上阻隔性能不同的薄膜沉积在一起, 制成多层复合薄膜, 如图 13 所示。有机/无机薄膜叠层结构属于多层复合薄膜, 气体分子或原子通过有机/无机薄膜时, 需要穿过有机层、无机层及有机无机界面, 延长了气体分子的传输路径。在传输过程中, 气体分子与薄膜侧壁的碰撞能量存在损失, 使得气体分子的动能减少, 降低了气体分子的扩散率, 提高了封装膜的阻隔性能。

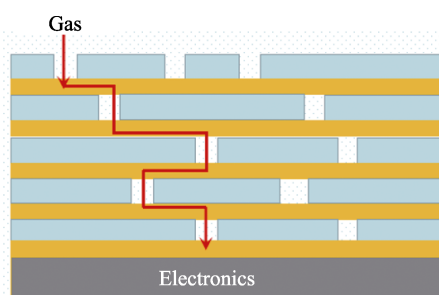


图 13 路径延长机制示意图

Fig.13 Schematic diagram of the path extension mechanism

#### 4.2.2 主动引入阻隔基团

水蒸气、氧气等在透过膜层时与膜基材料发生化学反应是提高薄膜阻隔性能的另一策略。无机/有机叠层封装薄膜中的  $C=C$ 、 $C=O$ 、 $O=C=O$  与氧气发生反应, 从而阻止氧气通过封装材料, 充当了吸氧剂的作用<sup>[44]</sup>。此外, 可在无机/有机叠层封装薄膜中引入亲水型氧化物 (如  $CaO$  等<sup>[45]</sup>), 以吸收渗透过程

中的水蒸气等。MgO 薄膜是一种具有吸水性能的功能薄膜,在无机/有机叠层结构中,选择 MgO 薄膜充当无机层,可极大地提高封装膜的水汽阻隔性能<sup>[46]</sup>。

SiO<sub>x</sub> 薄膜是一种致密、缺陷少且阻隔性较好的薄膜。H<sub>2</sub>O 分子在透过 SiO<sub>x</sub> 薄膜时与之发生化学反应,并产生了阻隔效果,如图 14 所示。

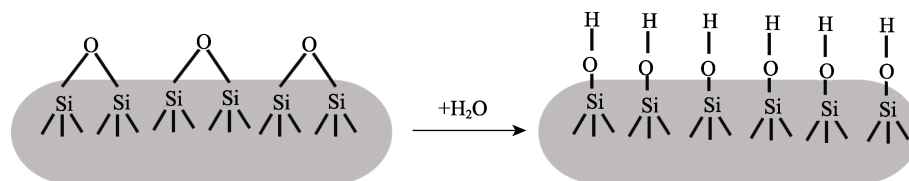


图 14 主动引入阻隔基团  
Fig.14 Active introduction of barrier groups

#### 4.2.3 薄膜表面改性

有机/无机薄膜内部缺陷、界面附着性及内部残余应力是影响薄膜封装阻隔性能的关键因素。在实际制备过程中,利用电晕处理、等离子体活化、激光处理、碱性水解等工艺<sup>[47-49]</sup>对基材表面进行改性,降低原子在基膜表面的迁移势垒,增强前驱体在基膜表面的成核能力,减少材料内部的缺陷及应力,提高薄膜的附着性,从而提高封装薄膜的阻隔性能。

## 5 结语

随着电子器件逐渐向柔性化、高集成化、多功能化方向发展,对封装薄膜的内应力、形变及阻隔性提出了新的要求<sup>[50]</sup>。传统封装工艺(如刚性玻璃、金属盖封等)已无法满足柔性电子器件的发展要求,高质量的薄膜封装对柔性电子技术的发展尤为重要<sup>[51]</sup>。有机/无机薄膜封装是当前最先进的柔性封装方式,可以良好地阻止水氧等气体与器件的电子、空穴传输层发生化学反应,避免器件失效<sup>[52]</sup>。文中系统地梳理了薄膜封装技术的最新研究进展,介绍了各种有机/无机薄膜沉积方法(如原子层与分子层沉积、PECVD、卷对卷沉积技术等),讨论了无机薄膜、有机薄膜及无机-有机薄膜封装的优缺点。系统讨论了缺陷、内部残余应力及界面分层效应对有机/无机薄膜封装的影响。为了提高薄膜封装的性能,阐述了气体分子在介质材料中的溶解-扩散机制,提出水蒸气、氧气等在二元及以上封装材料中扩散遵循努森扩散,并概括性地提出了 3 种提高薄膜封装性能的策略:路径延长机制、主动引入阻隔基团、提高封装薄膜质量。文中研究为有机/无机薄膜封装技术的发展提供了参考。未来,柔性电子器件的封装将持续向薄膜封装技术发展,如何提高薄膜封装性能将成为一个持续性的研究热点,优化封装薄膜制备工艺、研究不同相材料之间界面效应,以及封装薄膜与基底之间的力学附着性能将成为未来薄膜封装技术的研究热点。

#### 参考文献:

[1] KIM S Y, KIM K Y, TAK Y H, et al. Dark Spot Formation

Mechanism in Organic Light Emitting Diodes[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(13): 132108.1-132108.3.  
[2] SCHAER M, NÜESCH F, BERNER D, et al. Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes[J]. Advanced Functional Materials, 2001, 11(2): 116-121.  
[3] BURROWS P E, BULOVIĆ V, FORREST S R, et al. Reliability and Degradation of Organic Light Emitting Devices[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(23): 2922-2924.  
[4] ALIVISATOS A P, JOHNSON K P, PENG X G, et al. Organization of 'Nanocrystal Molecules' Using DNA[J]. Nature, 1996, 382: 609-611.  
[5] SUN F B, DUAN Y, YANG Y Q, et al. Fabrication of Tunable [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Alucone] Thin-Film Encapsulations for Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes with High Performance Optical and Barrier Properties[J]. Organic Electronics, 2014, 15(10): 2546-2552.  
[6] PARK M, OH S, KIM H, et al. Gas Diffusion Barrier Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Alucone Films Formed Using Trimethylaluminum, Water and Ethylene Glycol for Organic Light Emitting Diode Encapsulation[J]. Thin Solid Films, 2013, 546: 153-156.  
[7] HAN Y C, JANG C, KIM K J, et al. The Encapsulation of an Organic Light-Emitting Diode Using Organic-Inorganic Hybrid Materials and MgO[J]. Organic Electronics, 2011, 12(4): 609-613.  
[8] NAKAYAMA H, ITO M. Super H<sub>2</sub>O-Barrier Film Using Cat-CVD (HWCVD)-Grown SiCN for Film-Based Electronics[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(14): 4483-4486.  
[9] SPEE D, VAN DER WERF K, RATH J, et al. Excellent Organic/Inorganic Transparent Thin Film Moisture Barrier Entirely Made by Hot Wire CVD at 100 °C[J]. Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2012, 6(4): 151-153.  
[10] KIM S S, KIM H S, LEE J G, et al. Ultra-High Precision Inkjet Printing Technology for Display[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2018, 49(1): 839-842.  
[11] LEE S, HAN J H, LEE S H, et al. Review of Organic/Inorganic Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition for a Flexible OLED Display[J]. JOM, 2019,

- 71(1): 197-211.
- [12] ERLAT A G, HENRY B M, INGRAM J J, et al. Characterisation of Aluminium Oxynitride Gas Barrier Films[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 388(1/2): 78-86.
- [13] SILVA S A S, CZEREMUSZKIN G, LATRECHE M, et al. Defect-Permeation Correlation for Ultrathin Transparent Barrier Coatings on Polymers[J]. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 2000, 18(1): 149-157.
- [14] YAMASHITA K, MORI T, MIZUTANI T. Encapsulation of Organic Light-Emitting Diode Using Thermal Chemical-Vapour-Deposition Polymer Film[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34(5): 740-743.
- [15] CARCIA P F, MCLEAN R S, GRONER M D, et al. Gas Diffusion Ultrabarriers on Polymer Substrates Using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Atomic Layer Deposition and SiN Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(2): 23533-23536.
- [16] SILVA S A S, LATRECHE M, CZEREMUSZKIN G, et al. Transparent Barrier Coatings on Polyethylene Terephthalate by Single- and Dual-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 1998, 16(6): 3190-3198.
- [17] 宋秋明, 贾浩, 张礼博, 等. 低温等离子体增强化学气相沉积工艺生长  $\text{SiN}_x$  薄膜的内应力研究[C]// 第三届粤港澳大湾区真空科技创新发展论坛暨 2019 年广东省真空学会学术年会论文集, 2019: 77.
- SONG Q M, JIA H, ZHANG L B, et al. Study on Internal Stress of  $\text{SiN}_x$  Thin Films Grown by Low Temperature Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[C]// The 3rd Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Vacuum Technology Innovation and Development Forum & Collected Papers of Academic Annual Conference of Guangdong Vacuum Society in 2019, 2019: 77.
- [18] 周忠伟, 李民, 徐苗, 等. 原子层沉积方法制备低温多层  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合封装薄膜的研究[J]. *液晶与显示*, 2016, 31(6): 532-539.
- ZHOU Z W, LI M, XU M, et al. Low-Temperature Multi-Layer  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  Composite Encapsulation Thin Film by Atomic Layer Deposition[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(6): 532-539.
- [19] 阮崇鹏. 基于有机发光二极管的薄膜封装技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 7.
- RUAN C P. The Study of Thin-Film Encapsulation Based on Organic Light-Emitting Diodes[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017: 7.
- [20] LEWIS J S, WEAVER M S. Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2004, 10(1): 45-57.
- [21] 叶丹琴, 杨利营, 印寿根. 聚对二甲苯类薄膜用于有机电致发光器件的封装[J]. *光电子 激光*, 2009, 20(1): 24-27.
- YE D Q, YANG L Y, YIN S G. Encapsulation of Organic Light-Emitting Devices by Parylene Films[J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2009, 20(1): 24-27.
- [22] KIM J, OH S, CHO S M, et al. Oxygen Barrier Properties of Polyketone/EVOH Blend Films and Their Resistance to Moisture[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(47): 49537-49543.
- [23] FEHSE K, MEERHEIM R, WALZER K, et al. Lifetime of Organic Light Emitting Diodes on Polymer Anodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(8): 312-318.
- [24] YOON K H, KIM H S, HAN K S, et al. Extremely High Barrier Performance of Organic-Inorganic Nanolaminated Thin Films for Organic Light-Emitting Diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5399-5408.
- [25] WEAVER M S, MICHALSKI L A, RAJAN K, et al. Organic Light-Emitting Devices with Extended Operating Lifetimes on Plastic Substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(16): 2929.
- [26] PARK J, SETH J, CHO S, et al. Hybrid Multilayered Films Comprising Organic Monolayers and Inorganic Nanolayers for Excellent Flexible Encapsulation Films[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144109.
- [27] MAVUKKANDY M O, MCBRIDE S A, WARSINGER D M, et al. Thin Film Deposition Techniques for Polymeric Membranes-a Review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 610: 118258.
- [28] TSENG M H, SU D Y, CHEN G L, et al. Nano- Laminated Metal Oxides/Polyamide Stretchable Moisture- and Gas-Barrier Films by Integrated Atomic/Molecular Layer Deposition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(23): 27392-27399.
- [29] CHO S K, CHO T Y, LEE W J, et al. Gas Barrier and Mechanical Properties of a Single-Layer Silicon Oxide Film Prepared by Roll-to-Roll PECVD System[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2019, 16(4): 170-178.
- [30] JOHANSSON P, TEISALA H, LAHTINEN K, et al. Protecting an Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide Barrier Coating on a Flexible Polymer Substrate[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 621: 151-155.
- [31] LOSCUTOFF P W, LEE H B R, BENT S F. Deposition of Ultrathin Polythiourea Films by Molecular Layer Deposition[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(19): 5563-5569.
- [32] CHEN G X, WENG Y L, SUN F, et al. Low-Temperature Atomic Layer Deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alucone}$  Nanolaminates for OLED Encapsulation[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(36): 20884-20891.
- [33] CHO S K, CHO T Y, LEE W J, et al. Structural and Gas Barrier Properties of Hydrogenated Silicon Nitride Thin Films Prepared by Roll-to-Roll Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. *Vacuum*, 2021, 188: 110167.
- [34] ROSENBLUM M P, CHU X, LIN S, et al. Transparent, Flexible Ultra-barrier Films for Thin-film PV and OLED lighting[C]// Soc of Vac Coaters 53rd Annu Tech Conf

- Proc, 2010: 599-603.
- [35] HUANG Y, YANG C, LANG J L, et al. Metal Nanoparticle Harvesting by Continuous Rotating Electrodeposition and Separation[J]. *Matter*, 2020, 3(4): 1294-1307.
- [36] JAGADEESAN S, LIM J H, CHOI K H, et al. Hybrid Multilayer Thin-Film Fabrication by Atmospheric Deposition Process for Enhancing the Barrier Performance[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 15(6): 1391-1399.
- [37] ROBERTS A P, HENRY B M, SUTTON A P, et al. Gas Permeation in Silicon-Oxide/Polymer ( $\text{SiO}_x/\text{PET}$ ) Barrier Films: Role of the Oxide Lattice, Nano-Defects and Macro-Defects[J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 208(1/2): 75-88.
- [38] GRÜNIGER A, RUDOLF VON ROHR P. Influence of Defects in  $\text{SiO}_x$  Thin Films on Their Barrier Properties[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 459(1/2): 308-312.
- [39] BULUSU A, SINGH A, WANG C Y, et al. Engineering the Mechanical Properties of UltrabARRIER Films Grown by Atomic Layer Deposition for the Encapsulation of Printed Electronics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(8): 10194.
- [40] CORDERO N, YOON J, SUO Z G. Channel Cracks in a Hermetic Coating Consisting of Organic and Inorganic Layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(11): 111910.
- [41] PARK Y T, KIM S, HAM S B, et al. Folding-Stability Criteria of Thin-Film Encapsulation Layers for Foldable Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 710: 138277.
- [42] TYRRELL H J V. The Origin and Present Status of Fick's Diffusion Law[J]. *Journal of Chemical Education*, 1964, 41(7): 397.
- [43] WILSKI S, JARITZ M, KLEINES L, et al. Quantification of Dominant Diffusion Processes through Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition-Coated Plastics by Combining Two Complementary Methods for Porosity Analysis[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2020, 53(32): 325305.
- [44] QIN H Y, LIU C, PENG C, et al. Rapid-Deposited High-Performance Submicron Encapsulation Film with in Situ Plasma Oxidized Al Layer Inserted[J]. *Applied Physics Express*, 2022, 15(4): 046503.
- [45] VAN DE WEIJER P, BOUTEN P C P, UNNIKRISHNAN S, et al. High-Performance Thin-Film Encapsulation for Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Organic Electronics*, 2017, 44: 94-98.
- [46] KANG K S, JEONG S Y, JEONG E G, et al. Reliable High Temperature, High Humidity Flexible Thin Film Encapsulation Using  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  Nanolaminates for Flexible OLEDs[J]. *Nano Research*, 2020, 13(10): 2716-2725.
- [47] LAAB C, HOAB C, GMAB C, et al. Effect of Plasma Treatment on the Surface Properties of Polylactic Acid Films-Science Direct[J]. *Polymer Testing*, 2021, 96: 107097.
- [48] YOOZBASHIZADEH M, CHARTOSIAS M, VICTORINO C, et al. Investigation on the Effect of Process Parameters in Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Carbon Fiber Reinforced Polymer Surfaces for Bonding[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2019, 34(6): 660-669.
- [49] KONDOH E. Influence of Plasma Surface Treatment of Polyimide on the Microstructure of Aluminum Thin Films[J]. *Coatings*, 2022, 12(3): 334.
- [50] STEINMANN V, MORO L. Encapsulation Requirements to Enable Stable Organic Ultra-Thin and Stretchable Devices[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(13): 1925-1936.
- [51] YU D, YANG Y Q, CHEN Z, et al. Recent Progress on Thin-Film Encapsulation Technologies for Organic Electronic Devices[J]. *Optics Communications*, 2016, 362: 43-49.
- [52] SEO S W, CHAE H, JOON SEO S, et al. Extremely Bendable Thin-Film Encapsulation of Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(16): 023533.