

研究进展

柔性高阻隔薄膜材料的研究现状

徐汾丽¹, 周美丽², 陈强¹

(1.北京印刷学院, 北京 102600; 2.山东工艺美术学院, 济南 250014)

摘要: **目的** 为柔性高阻隔薄膜的应用提供理论指导。**方法** 综述柔性高阻隔膜的应用现状及存在问题, 总结热蒸发、化学气相沉积、原子层沉积等制备柔性高阻隔薄膜的方法、原理、特点及应用, 展望高阻隔膜包装材料的发展前景。**结果** 高阻隔薄膜制备工艺趋向于单次制备, 采用等离子体辅助原子层沉积技术是制备超高阻隔薄膜的首选, 原子层沉积 (ALD) 和分子层沉积 (MLD) 结合也是获得超高阻隔薄膜的未来发展方向。**结论** 快速、高效地制备柔性高阻隔薄膜是包装工业的发展趋势。

关键词: 柔性高阻隔薄膜; 热蒸发; 化学气相沉积; 原子层沉积

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)17-0070-07

Research Status of Flexible High Barrier Film Materials

XU Fen-li¹, ZHOU Mei-li², CHEN Qiang¹

(1.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China;

2.Shandong University of Art & Design, Jinan 250014, China)

ABSTRACT: The work aims to provide the theoretical guidance for the application of the flexible high barrier films. The application status and existing problems of flexible high barrier film were summarized. The fabrication methods (such as thermal evaporation, chemical vapor deposition and atomic layer deposition (ALD)), principles, characteristics and application of the flexible high barrier films were summed up. The development prospect of the high barrier film packaging materials was forecasted. The preparation technology of high barrier film tended to be a single step. The use of plasma-assisted ALD technique was the first choice for the preparation of ultra-high barrier film. The combination of ALD and molecular layer deposition (MLD) was the future development direction to obtain the ultra-high barrier film. Rapid and efficient preparation of flexible high barrier film is the development trend in packaging industry.

KEY WORDS: flexible high barrier film; thermal evaporation; chemical vapor deposition; atomic layer deposition

在美国和欧洲, 包装工业分别是第三大和第七大产业。在我国, 随着国民生产水平的提高和我国对外贸易的增加, 包装工业发展迅速。2016 年我国包装总产值超过 1.9 万亿元, 年平均增长率为 11%~12%, 是仅次于美国的包装第二大国。预计 2017 年塑料包装市场需求量将达 69 亿个, 柔性显示器出货面积为 0.93 亿 m², 至少需要 1.40 亿 m² 的水汽阻隔膜。包装产业社会需求量大、科技含量高, 已经成为对社会经济发展具有重要影响力的支柱型产业^[1-3]。

随着包装工业的快速发展, 对食品、药品、太阳能

电池等封装材料的阻隔性要求也越来越高, 需要采用具有较好阻隔氧和水蒸气渗透的材料对产品进行包装, 以延长食品、药品等对环境敏感物品的保质期和货架寿命, 确保其在贮存、运输时可保质、保鲜^[4-5]。近年来, 阻隔膜在有机电致发光二极管 (OLED) 和锂电池封装方面也得到了飞速发展^[6-7]。

1 高阻隔膜的发展历程

第一代柔性阻隔膜材料以聚乙烯 (PE)、聚酯

收稿日期: 2017-04-16

基金项目: 国家自然科学基金 (11375031, 11505013); 北京市自然科学基金及重点基金 (4162024, KZ201510015014, KZ04190116009/001, KM201510015009, KM201510015002)

作者简介: 徐汾丽 (1991—), 女, 北京印刷学院硕士生, 主攻微波表面波等离子体制备高硬度类金刚石薄膜。

通讯作者: 陈强 (1963—), 男, 北京印刷学院教授, 主要研究方向为等离子体材料与诊断等。

(PET)、聚偏二氯乙烯(PVDC)等有机薄膜为代表,但这些材料自身的结构特性决定了其对水分子的阻隔能力有限^[8-10]。常用有机包装材料的阻隔性能见表 1,其中透氧率的测试条件为温度为 20℃,相对湿度为 85%,透视率的测试条件为温度为 40℃,相对湿度为 90%。例如,在相对湿度为 90%,恒温 40℃的条件下,20 μm PET 膜对水汽的阻隔能力仅为 37 g/(m²·d)。具有较好阻隔性能的 PVDC 阻隔膜,由于在加热或燃烧时会分解出 HCl 气体,对环境造成污染,在食品保鲜中禁止使用,其应用受到很大的限制。

表 1 常用有机包装材料的阻隔性能
Tab.1 The barrier properties of commonly used packaging materials

种类	厚度/ μm	透氧率/ (cm ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹)	透湿率/ (g·m ⁻² ·d ⁻¹)
低密度聚乙烯 (LDPE)	25	4000	20
高密度聚乙烯 (HDPE)	25	600	10
聚酯(PET)	20	132	37
双向拉伸聚丙烯 (BOPP)	25	550	9
尼龙6(PA6)	25	60	300
聚偏二氯乙烯 (PVDC)	25	13 ~ 110	3 ~ 6

以铝箔、镀铝膜为阻隔层的第 2 代阻隔包装材料制备工艺简单,阻隔性能优异,但是铝箔需要具有一定的厚度,这增加了包装材料的成本。此外,铝箔在制袋时,折痕处易出现裂纹,影响其阻隔性。铝箔和镀铝膜不透明,包装的产品不能进行微波加热,限制了其应用的范围。

20 世纪 80 年代中期,日本三菱树脂先后以聚乙烯醇、PET、聚酰胺为基材,开始研究将蒸镀无机氧化硅用作阻隔层,开启第 3 代高阻隔膜研究的热潮,但由于技术及成本等原因,没有形成一定的市场规模^[11]。直到 2001 年,德国研发的 100 kW 大功率电子枪成功应用于氧化硅阻隔层的蒸发,使氧化物阻隔膜的应用得到了发展。近年来,英国 BOSTCH 公司推出热蒸发铝直接制备阻隔层的技术,使阻隔膜的生产速度大大提高,但氧化铝易水解,在水煮袋中的应用受到限制。

2007 年以后,高阻隔膜的研究与太阳能电池封装、量子点显示、OLED 等行业密切相关。水蒸气透过率小于 10⁻⁴ g/(m²·d)的超高阻隔膜主要应用于有机太阳能电池和量子点显示封装;透水率在 10⁻⁶ g/(m²·d)以下的阻隔膜主要用于 OLED 封装^[10, 12-16]。目前只有原子层沉积(ALD)技术可以在阻隔层为 20 ~ 100 nm 的范围内使 120 μm PET 的透水率达到

10⁻⁶ g/(m²·d)^[17]。

2 高阻隔膜的应用现状

在食品及药品应用领域,柔性高阻隔包装材料主要有纸(塑)铝和薄膜类高阻隔包装^[18]。纸(塑)铝高阻隔包装材料具有较好的阻隔性能^[19],在我国这类阻隔膜每年产量按 5% ~ 18% 的速率增加,2016 年产量约为 1500 万 t,主要应用于包装食品、果汁、牛奶等,但是铝箔的复合加工性能较差,易褶皱,会影响铝箔的阻隔性能。薄膜类高阻隔包装材料主要在日本和欧美国家应用较多,这类包装材料通过在薄膜表面沉积氧化物(如氧化硅、氧化铝)来提高薄膜的阻隔性能,该类薄膜具有使用方便和阻隔性能好等优点,但这类产品在市场上所占的份额较少,我国主要是从日本和德国进口这种阻隔膜应用于食品和药品包装,其中 SiO_x阻隔膜占进口量的 40% 以上。

在有机电子器件的封装方面,高阻隔膜包装材料主要用于保护产品免受外界水蒸气的侵蚀,延长产品的寿命。对材料的阻隔性能要求,其中水蒸气透过率的测试条件为温度为 40℃,相对湿度为 90%,氧气透过率的测试条件为温度为 20℃,相对湿度为 85%。一般要求电子产品封装材料的水蒸气透过率和氧气透过率分别低于 10⁻¹ g/(m²·d)和 1 cm³/(m²·d)。在太阳能电池封装方面,要求材料的阻隔性低于 10⁻⁴ g/(m²·d),高阻隔膜材料不仅能保护产品免受外界水蒸气的侵蚀,还可以增加电池的抗冲击性能^[20]。目前有机电子器件和太阳能电池封装用的薄膜为多层复合高阻隔薄膜。普遍采用的结构依次为等离子体增强化学气相沉积(PECVD)无机层、刮涂 UV 有机层、PECVD 无机层。

OLED 封装时要隔绝氧和水^[12, 21-23],以保障器件的发光效率并延长使用寿命,要求材料的阻隔性低于 10⁻⁶ g/(m²·d),目前采用多层复合薄膜技术制备高阻隔薄膜,如美国 BarixTM 公司采用 12 层复合薄膜制备高阻隔层的研究已经成功应用于 OLED 的封装,使 OLED 的寿命达到 800 h。采用 ALD 制备单层高阻隔薄膜在 OLED 中的应用发展较快,如热 ALD 沉积 20 ~ 100 nm 氧化铝可以使 120 μm PET 的水蒸气透过率低于 10⁻⁴ g/(m²·d)^[24],roll-to-roll 大气压原子层沉积在 PET 基底沉积 20 ~ 40 nm Al₂O₃ 膜或者 SiO_x 膜的水蒸气透过率低于 10⁻⁵ g/(m²·d),美国 Kline 公司预测,到 2021 年 OLED 的封装将达到 260 亿美元。

3 高阻隔膜的制备方法及其存在问题

目前,柔性高阻隔薄膜的生产方法主要有复合技术、表面处理技术和母料改性等^[25-26]。

3.1 多层复合技术

多层复合技术是将2种或几种阻隔性能不同的薄膜复合到一起,从而满足不同阻隔性能要求的方法^[27]。主要分为共挤复合、湿复合和干式复合。共挤复合薄膜通常由3~4种聚合物共挤到一起,市场上也出现了7层、9层甚至更多层数的共挤复合^[28-30]。多层共挤复合膜占包装膜总产量的1/3以上,而我国比例还不足10%,年产量仅5万t左右。多层共挤机头设计复杂,生产成本较高,薄膜之间的互熔等都是需要解决的问题。干式复合中,薄膜之间需要涂布复合胶,在定型过程中经过干燥除去水分或溶剂,容易污染环境,且成本较高。湿法复合时,复合剂中含有溶剂或水,通过基材的多孔性,如纸、开孔性泡沫塑料等,使溶剂或水被孔隙吸收而挥发。湿法复合只能在多孔性或能吸收溶剂和水的基材上应用,不适合塑料薄膜。

多层复合法制备的阻隔薄膜综合了各种膜的优点,常用结构依次为受力层、阻隔层、热封层、剥离层等,如PET/PVDC/PE, BOPP/PVDC/EVA等^[31]。采用多层结构虽然可以提高薄膜的阻隔性,但是膜层间易出现气泡、开裂等现象,阻隔性受到影响,而且对设备要求相对较高,增加了成本^[6, 32-34]。

3.2 表面处理技术

表面处理主要有表面涂覆和表面等离子体处理技术。表面等离子体处理技术包括物理气相沉积(PVD)、PECVD、等离子体辅助原子层沉积(PA-ALD)等。

3.2.1 表面涂覆法

表面涂覆是在塑料制品的表面涂上一层具有高阻隔性能的有机或无机材料,以提高材料的表面性能,目前应用最多的是K膜。将制备好的PVDC溶液,辊涂或刮涂于表面清洁的基材表面,经干燥处理,即可在材料表面形成一层阻隔薄膜。该方法可以在形状复杂的基材表面形成涂层^[35-36]。表面涂覆法的约束条件较少,应用很广泛^[37]。

3.2.2 表面等离子体处理技术

表面等离子体处理技术是利用等离子体中电子温度高、离子温度低、环境温度低的特点,在较低温度下实现普通条件不能实现的反应,制备各类高性能薄膜^[38]。表面等离子体处理技术主要包括物理气相沉积、化学气相沉积和原子层沉积技术,广泛应用于使用蒸镀铝、沉积氧化硅、氧化铝和其他氧化物为阻隔层的薄膜,可显著提高包装材料的阻隔性能。

PVD主要包括蒸镀法和溅射法,如蒸镀铝是将纯度为99.9%的铝丝送至蒸发舟上,当真空度优于 10^{-2} Pa时,将蒸发舟加热至1300~1400℃,铝丝蒸

发形成稳定的蒸气流,在基材表面冷却后形成光亮的铝薄膜^[39]。采用PET和BOPP为基材的镀铝膜具有极好的光泽,阻隔能力可以达到 $0.5 \sim 10 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

采用电阻加热、蒸镀、沉积无机物阻隔层的方法工艺简单,可重复性好,但是薄膜质量低^[39-40],限制了其更为广泛的应用。采用电子枪加热制备无机阻隔薄膜,如氧化硅、氧化铝和其他氧化物阻隔层薄膜,该方法质量好、速度快,是目前主要的制备无机阻隔层的方法之一。

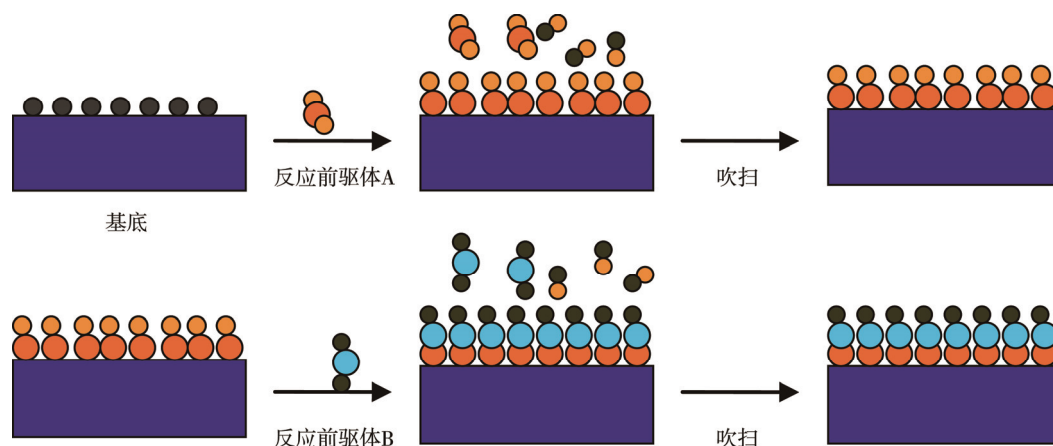
磁控溅射是溅射制备高阻隔薄膜中应用最多的技术之一。磁控溅射技术采用惰性气体(如Ar),惰性气体被阴极靶材与基板之间的电场电离形成带电粒子,带电粒子由于电场加速,轰击靶材表面,溅射出靶粒子,最后靶粒子运动到基底表面形成薄膜。这种方法制备的阻隔膜具有膜层与基材的结合力强,膜层致密、均匀,设备简单,操作方便等优点。只要保持工作气压和溅射功率恒定,即可获得稳定沉积速率的可重复薄膜,工业化应用已经相对成熟。采用离子源辅助磁控溅射可制备致密的 SiO_x 、氧化铝、类金刚石薄膜,显著提高材料的阻隔性能,采用高功率脉冲磁控溅射可制备优良的半导体材料氧化锌、硬质膜氮化铬等。该方法最大的缺点就是沉积速率慢,生产效率低^[41]。

化学气相沉积包括常压CVD、PECVD、激光辅助化学气相沉积、ALD等技术。化学气相沉积是以化学反应的方式将气态物质电离生成某种固态物质,并沉积到基底表面的一种化学过程。其中PECVD法因为沉积温度低、沉积速率快被广泛地用于高阻隔膜的制备^[8, 42]。

PECVD常采用有机硅作为单体制备氧化硅阻隔膜,如在20 μm PET薄膜表面沉积50~60 nm致密的氧化硅,透湿率可以降低至 $0.1 \sim 0.01 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[43]。采用PECVD制备的无机薄膜的力学性能优良、阻隔性能优异,能够大面积生产,但该方法具有反应前驱体选择性少、反应副产物会影响薄膜的纯度、成本较高的缺点,限制了PECVD沉积高阻隔薄膜的应用。

激光化学气相沉积是高能量的激光束辐照靶后直接升华,在基体表面凝聚,形成薄膜的方法。这种工艺不需要加热,对靶没有选择性,沉积速度快。激光束斑面积小,不适合大面积高阻隔薄膜的制备。

ALD是一种特殊的CVD方法,二元反应的基本模型见图1,其原理是通过将反应前驱体脉冲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。在单体气源和反应性气体脉冲进入腔室的间隔,用惰性气体把多余的单体和副产物吹扫出反应腔室,由于表面的自限制生长,理论上每个周期只沉积单个原子层厚的薄膜。

图 1 ALD 二元反应的基本模型^[44]Fig.1 The basic model of ALD binary reactions^[44]

ALD 技术具有薄膜厚度精确可控、较好的保形性、成分可控等优点, 在众多的制备方法中受到重视。采用 ALD 沉积 20~50 nm 厚的氧化铝或氧化硅薄膜作为阻隔层, 水蒸气透过率可以达到 $10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 甚至更低^[7, 45—48], 同时薄膜透光率高、柔韧性好, 但 ALD 制备高阻隔薄膜的沉积速度慢, 成本较高, 其产业化应用有待进一步发展。

3.3 母料改进

母料改进法因为生产设备不变、工艺相同、成本低、生成的薄膜性能优异等优点, 目前发展迅速, 特别是纳米技术的发展对母料改进法也有很大的推动。在母料基础上填充纳米填料, 如纳米蒙脱土、碳酸钙、滑石粉等, 这些无机材料的加入可改善材料的缺陷, 提高母料的阻隔性能, 如在 PP 中加入质量分数为 0.1% 的纳米石墨烯, 可使 PP 的阻隔性能提高 10 倍以上^[49—50]。

4 结语

高阻隔薄膜制备工艺趋向于单次制备完成, 以减少镀制次数和可能产生的缺陷, 提高生产效率。基于 PVD 和 CVD 的真空镀膜技术制备高阻隔薄膜在未来中国市场上的应用将有一个快速提升过程。采用氧化铝、氧化硅、氧化钛和类金刚石等作为阻隔层, 产品性能符合当今社会对阻隔膜高性能的要求, 且资源广、成本低, 绿色环保等。采用 ALD, PA-ALD 制备的高阻隔薄膜在 OLED 和太阳能电池方面市场需求巨大, 应用意义更为重大。

在有机印刷电子和 OLED 方面, ALD 技术是制备超高阻隔薄膜的首选。特别是采用等离子体辅助 ALD 技术, 不仅可以扩大 ALD 沉积中单体的选择范围和沉积窗口, 还可以提高沉积速率。笔者所在实验室在等离子体的辅助下使氧化硅进行 ALD 生长, 每个周期沉积厚度可以达到 50 nm, 克服了 ALD 沉积

速率慢的缺点, 但 ALD 沉积氧化硅温度较高, 还需要进一步降低。

ALD 沉积高阻隔薄膜结合分子层沉积 (MLD) 柔性薄膜获得超高阻隔薄膜的方法是未来的发展方向。采用热 ALD 沉积 50 nm 左右的氧化铝就可以使 PET 的水蒸气透过率小于 $10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。如果在 ALD 沉积氧化铝的基础上再利用 MLD 沉积数个纳米的有机层, 则在保持了 ALD 氧化铝的高阻隔的同时, 也可以改进薄膜的柔韧性。如果在 MLD 沉积有机层过程中对沉积物进行折射率控制, 还可以实现沉积的薄膜具有阻隔、减少反射的功能等。

参考文献:

- [1] 张卫. 轻量化便利性未来塑料包装有无限可能[J]. 中国食品, 2016(2): 114—119.
ZHANG Wei. Light Weight Convenience Plastic Packaging in the Future May be Unlimited[J]. Chinese Food, 2016(2): 114—119.
- [2] 魏海英, 郭红革. 聚乳酸薄膜材料的阻隔性研究进展[J]. 包装工程, 2017, 38(11): 23—29.
WEI Hai-ying, GUO Hong-ge. China Packaging Industry, Research Progress of Barrier Properties of Polylactic Acid Film[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(11): 23—29.
- [3] 魏晓娟. 2019 年美国特种薄膜需求将达到 84 亿美元[J]. 现代塑料加工应用, 2016(1): 37.
WEI Xiao-juan. 2019 US Special Film Demand Will Reach 8.4 Billion Dollars[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2016(1): 37.
- [4] 李花, 杨丽珍, 陈强. 高阻隔薄膜制备技术敲开阻隔包装之门[J]. 印刷工业, 2015(5): 87—88.
LI Hua, YANG Li-zhen, CHEN Qiang. High Barrier Film Preparation Technology Knocks on the Door of the Barrier Package[J]. Printing Industry, 2015(5): 87—88.
- [5] GALDI M R, INCARNATO L. Influence of Composi-

- tion on Structure and Barrier Properties of Active PET Films for Food Packaging Applications[J]. *Packaging Technology & Science*, 2015, 24(2): 89—102.
- [6] 程慰. 高阻隔膜材料研究进展[J]. *科技与企业*, 2016(7): 230—231.
- CHENG Wei. Reseach Progress of High Barrier Membrane Materials[J]. *Science and Technology*, 2016(7): 230—231.
- [7] 段玮, 李晟, 张浩, 等. 基于 Al_2O_3 封装薄膜的 OLED 水汽透过率测试方法及系统研究[J]. *发光学报*, 2016, 37(1): 88—93.
- DUAN Wei, LI Sheng, ZHANG Hao, et al. Test Method and System of Water Vapor Transmissiom Rate Based on Al_2O_3 Encapsulated Thin-Film for OLEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(1): 88—93.
- [8] 周超进, 孙运金, 仝其根. 高阻隔薄膜的制备技术[C]// 中国食品科学技术学会年会, 2014.
- ZHOU Chao-jin, SUN Yun-jin, TONG Qi-gen. Preparation Technology of High Barrier Film[C]// *Chinese Institute of Science and Technology*, 2014.
- [9] 孔凡真. 塑料软包装材料的发展现状[J]. *中国包装*, 2012, 32(1): 18—21.
- KONG Fan-zhen. Development Status of Plastic Flexible Packaging Materials[J]. *Chinese Packaging*, 2012, 32(1): 18—21.
- [10] REZAEI M, MOHSENI M, YAHYAEI H. A Study on Water and Oxygen Permeability of BOPP Coated with Hybrid UV Cured Nanocoatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016(9): 72—79.
- [11] 林晶, 董文丽, 孙智慧, 等. 新型高阻隔陶瓷薄膜包装材料及技术[J]. *包装工程*, 2007, 28(10): 99—102.
- LIN Jing, DONG Wen-li, SUN Zhi-hui, et al. Development of New Type High Barrier Ceramic Thin Film Materials and Technologies[J]. *Packaging Engineering*, 2007, 28(10): 99—102.
- [12] 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.
- WU Chang-liang, LI Xi-xi, LI Li, et al. Synthesis Technologies and Economic Impact of Ultra-high Barrier Thin Films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(5): 543—548.
- [13] TSUJIMURA T, FUKAWA J, ENDOH K, et al. Development of Flexible Organic Light-emitting Diode on Barrier Film and Roll-to-Roll Manufacturing[J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2015, 22(8): 412—418.
- [14] NAKANO Y, YANASE T, NAGAHAMA T, et al. Accurate and Stable Equal-pressure Measurements of Water Vapor Transmission Rate Reaching the $10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ Range[J]. *Scientific Reports*, 2016(6): 354—362.
- [15] TSUJIMURA T, FUKAWA J, ENDOH K, et al. Flexible OLED Using Plastic Barrier Film and Its Roll-to-Roll Manufacturing[J]. *Sid Symposium Digest of Technical Papers*, 2015, 45(1): 104—107.
- [16] TSAI Y S, CHITTAWANIJ A, JUANG F S, et al. Flexible Fluorescent White Organic Light Emitting Diodes with ALD Encapsulation[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2015, 83: 135—139.
- [17] FREDERI K, HANNES K, CLAUDIA R, et al. Break-down and Protection of ALD Moisture Barrier Thin-films[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 40(7): 121—127.
- [18] 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.
- GU Chun-sheng. Vacuum Coating Manufactured High-performance Barrier Film for Packaging Applications[J]. *Plastics Packaging*, 2014, 24(3): 31—35.
- [19] 刘向红, 张薇蓉. 复合高阻隔片材应用于巴氏杀菌酸奶包装的研究[J]. *包装工程*, 2015, 36(7): 5—10.
- LIU Xiang-hong, ZHANG Wei-rong. Application of High-barrier Composite Sheet in Pasteurized Yoghurt Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(7): 5—10.
- [20] 左晓峰. 利用 MOCON 设备检测太阳能电池背板的水汽阻隔性能[J]. *阳光能源*, 2009(6): 50—51.
- ZUO Xiao-feng. Evaluating the Water Vapor Barrier Performance of Solar PV Backing Materials by MOCON Water Vapor Permeation Testers[J]. *Sun Technology*, 2009(6): 50—51.
- [21] 张浩, 顾文, 桑仁政, 等. 柔性 OLED 器件薄膜封装研究[J]. *电子与封装*, 2012, 12(2): 1—5.
- ZHANG Hao, GU Wen, SANG Ren-zheng, et al. Study on Thin Film Encapsulation for Flexible OLED Packaging[J]. *Electronics & Packaging*, 2012, 12(2): 1—5.
- [22] 杨永强, 段羽, 陈平, 等. 低温原子层沉积氧化铝作为有机电致发光器件的封装薄膜[J]. *发光学报*, 2014, 35(9): 1087—1092.
- YANG Yong-qiang, DUAN Yu, CHEN Ping, et al. Deposition of Al_2O_3 Film Using Atomic Layer Deposition Method at Low Temperature as Encapsulation Layer for OLEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, 35(9): 1087—1092.
- [23] 高强, 杨丹, 杨永强, 等. 有机/无机/有机结构的封装薄膜水汽透过率研究[J]. *光电子·激光*, 2014(9): 1721—1726.
- GAO Qiang, YANG Dan, YANG Yong-qiang, et al. Study of the Water Vapor Transmission Rate for the Organic/Inorganic/Organic Hybrid Barrier Film[J]. *Journal of Optoelectronics, Laser*, 2014(9): 1721—1726.
- [24] SIMON D K, JORDAN P M, KNAUT M, et al. ALD Al_2O_3 Based Nanolaminates for Solar Cell Applications[C]// *Photovoltaic Specialist Conference*, 2015.
- [25] HASEGAWA A, KURODA T, ISHITOBI M, et al. Gas-barrier Multilayer Film: Japan, 2010117046 A1[P]. 2010-10-14.
- [26] 石玉龙, 闫凤英. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.

- SHI Yu-long, YAN Feng-ying. Thin Film Technology and Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [27] 徐苗, 李民, 陶洪, 等. 用于柔性薄膜电子器件的水氧阻隔膜及其封装工艺: 中国, 104362129A[P]. 2015-02-18.
- XU Miao, LI Min, TAO Hong, et al. Water Oxygen Barrier Film for Flexible Thin Film Electron Devices and Its Packaging Process: China, 104362129A[P]. 2015-02-18.
- [28] 邓伟玲. 莱芬豪舍 11 层高阻隔膜生产线深度揭秘[J]. 包装前沿, 2015(5): 85.
- DENG Wei-ling. Eli Finn Ho Sh 11 Layer of High Barrier Film Production Line Depth Revealed[J]. Packaging Forefront, 2015(5): 85.
- [29] 李军. 期待多层共挤阻隔薄膜生产线的大规模国产化[J]. 现代塑料, 2015(11): 1.
- LI Jun. Look Forward to the Large-scale Production of Multi-layer Co Extruded Film Production Line[J]. Plastics Technology, 2015(11): 1.
- [30] 佚名. 11 层吹膜生产线: 为高品质阻隔膜生产带来更大的灵活性[J]. 现代塑料, 2015(11): 18.
- Anon. 11 Layer Blown Film Production Line: for High-quality Barrier Film Production to Bring Greater Flexibility[J]. Plastics Technology, 2015(11): 18.
- [31] 梁晓红, 呼和, 王羽, 等. 高阻隔复合膜对冷鲜肉货架期的影响[J]. 食品科技, 2015(5): 150—153.
- LIANG Xiao-hong, HU He, WANG Yu, et al. The Impact of High Barrier Composite Film on the Shelf Life of Chilled Meat[J]. Food Science and Technology, 2015(5): 150—153.
- [32] 汪若冰, 冯乙巳. 五层共挤阻隔薄膜的结构、性能、工艺及表征[J]. 安徽化工, 2015, 41(6): 31—35.
- WANG Ruo-bing, FENG Yi-si. The Structure, Properties and Processing Technology of Five Co-extruded Barrier Film[J]. Anhui Chemical Industry, 2015, 41(6): 31—35.
- [33] 夏文广, 王奕洁, 冀小强, 等. 中国高阻隔多层镀铝膜产业分析[J]. 塑料包装, 2016, 26(3): 55—57.
- XIA Wen-guang, WANG Yi-jie, JI Xiao-qiang, et al. Research of High Barrier Aluminum-plated Membrane Industry in China Market Based on Patent Information[J]. Plastics Packaging, 2016, 26(3): 55—57.
- [34] 姚海滨. 绿色功能型软包装材料——多层共挤阻隔膜概述[J]. 绿色包装, 2016(1): 81—83.
- YAO Hai-bin. Green Functional Flexible Packaging Materials-Multilayer Coextrusion Barrier Membrane Overview[J]. Green Packaging, 2016(1): 81—83.
- [35] 刘鹏. 常压化学气相沉积法二氧化钛薄膜的制备与掺杂性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- LIU Peng. Preparation of TiO₂ Films by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition & Study of Doping Properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [36] 李红元, 童晓霞, 石淑先. 涂布型高阻隔薄膜[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- LI Hong-yuan, TONG Xiao-xia, SHI Shu-xian. Coated High Barrier Film[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [37] 朱清梅, 黄宏存, 王恩飞. 高阻隔涂布膜在水煮食品包装领域中的应用[J]. 包装前沿, 2016(3): 27—28.
- ZHU Qing-mei, HUANG Hong-cun, WANG En-fei. The Application of High Barrier Coated Film in the Field of Boiled Food Packaging[J]. Packaging Forefront, 2016(3): 27—28.
- [38] 李燕, 孙运金, 仝其根, 等. 大气等离子体技术在食品阻隔保鲜领域的应用综述[J]. 中国包装工业, 2015(23): 90.
- LI Yan, SUN Yun-jin, TONG Qi-gen, et al. Application Review of Atmospheric Plastic Technology in Food Barrier Preservation Area[J]. China Packaging Industry, 2015(23): 90.
- [39] 谷吉海, 高德, 高翔, 等. 高阻隔透明陶瓷膜蒸镀技术[J]. 包装工程, 2007, 28(11): 27—30.
- GU Ji-hai, GAO De, GAO Xiang, et al. Evaporation Coating Technique of High-barrier Transparent Ceramic Film[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(11): 27—30.
- [40] 高德铨. 用热蒸发卷绕真空镀膜技术镀制功能性卷状镀膜材料[J]. 包装前沿, 2016(2): 8—10.
- GAO De-quan. Functional Rolling Plating Material Plated by Thermal Evaporation Winding Vacuum Film Plated Technology[J]. Packaging Forefront, 2016(2): 8—10.
- [41] 朱琳, 王金武, 刘壮, 等. PP 基材表面磁控共溅射制备新型阻隔薄膜的研究[J]. 包装工程, 2015, 36(9): 73—76.
- ZHU Lin, WANG Jin-wu, LIU Zhuang, et al. Preparation of Novel Composite Barrier Films by Magnetron Co-sputtering on PP Substrate[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(9): 73—76.
- [42] 张受业, 王正铎, 陈强, 等. 磁增强等离子体化学气相沉积法 Roll-to-Roll 制备 SiO_x 高阻隔薄膜[C]// 全国包装工程学术会议, 2010.
- ZHANG Shou-ye, WANG Zheng-duo, CHEN Qiang, et al. Preparation of SiO_x Barrier Layer by Magnetized Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition at Roll-to-Roll Process[C]// National Conference on Packaging Engineering, 2010.
- [43] INAGAKI N, TASAKA S, MAKINO M. Plasma Polymer Deposition from Mixture of Tetramethoxysilane and Oxygen on PET Films and Their Oxygen Gas Barrier Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 64(6): 1031—1039.
- [44] LU J, ELAM J W, STAIR P C. Atomic Layer Deposition: Sequential Self-limiting Surface Reactions for Advanced Catalyst "Bottom-up" Synthesis[J]. Surface Science Reports, 2016, 71(2): 410—421.
- [45] 周忠伟, 李民, 徐苗, 等. 原子层沉积方法制备低温多层 Al₂O₃/TiO₂ 复合封装薄膜的研究[J]. 液晶与显

- 示, 2016, 31(6): 532—539.
- ZHOU Zhong-wei, LI Min, XU Miao, 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.
- [46] 桑利军, 赵桥桥, 胡朝丽, 等. 等离子体辅助原子层沉积氧化铝薄膜的研究[J]. 高电压技术, 2012, 38(7): 1731—1735.
- SANG Li-jun, ZHAO Qiao-qiao, HU Zhao-li, et al. Research on Atomic Layer Deposition of Alumina Thin Films with Plasma Assisted[J]. High Voltage Engineering, 2012, 38(7): 1731—1735.
- [47] STAROSTIN S A, KEUNING W, SCHALKEN J P, et al. Synergy between Plasma-Assisted ALD and Roll-to-Roll Atmospheric Pressure PE-CVD Processing of Moisture Barrier Films on Polymers[J]. Plasma Processes & Polymers, 2016, 13(3): 311—315.
- [48] WANG X, DUAN Y H, CHEN Z, et al. A Flexible Transparent Gas Barrier Film Employing the Method of Mixing ALD/MLD-Grown Al_2O_3 and Alucone Layers[J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10(1): 130.
- [49] 董礼娟, 李淑杰, 赵萍. 纳米碳酸钙填充母料在塑料编织袋生产中的应用[J]. 炼油与化工, 2009, 20(2): 36—38.
- DONG Li-juan, LI Shu-jie, ZHAO Ping. Application of Nano-Calcium Carbonate Filled Masterbatch in the Production of Plastic Woven Bag[J]. Refining and Chemical Industry, 2009, 20(2): 36—38.
- [50] 夏嘉良, 高学文, 夏瑜, 等. 可降解发泡共挤出 PA 阻隔薄膜: 中国, 104369509A[P]. 2015-02-25.
- XIA Jia-liang, GAO Xue-wen, XIA Yu, et al. Degradable Foaming Coextruded PA Barrier Films: China, 104369509A[P]. 2015-02-25.

《纳米材料》特色栏目征稿函

纳米技术作为一种最具有市场应用潜力的新兴科学技术,其潜在的重要性毋庸置疑,纳米技术正成为各国科技界所关注的焦点。在国内,许多科研院所、高等院校也组织科研力量,开展纳米技术的研究工作,并取得了一定的研究成果,纳米技术基础理论研究和新材料开发等应用研究都得到了快速的发展,并且在各领域均得到了广泛的应用。在包装领域,纳米材料也得到了诸多应用。

鉴于此,本刊拟围绕“纳米材料”这一主线,作系列的专项报道。本刊编辑部特邀请纳米材料领域的专家为本栏目撰写稿件,以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主,也可为综述性研究,请通过网站投稿,编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话: 023-68792294 网址: www.packjour.com

《包装工程》编辑部