材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2024022301

有机膜表面羟基化工艺研究

杨子鑫，王国政*

（长春理工大学 物理学院，长春 130022）

摘　要： 柔性有机膜作为重要的功能材料，在电子器件、封装等许多领域都有广泛的应用。然而，一些有机膜存在亲水性不足、生物相容性差、化学反应活性低等缺点，通过表面处理等方法引入羟基官能团可以增加有机膜的亲水性，改善有机膜的性质和功能，使其更适用于各种应用领域。文章对柔性有机膜表面进行了干法和湿法羟基化处理，并研究羟基化工艺对有机膜亲水性的影响。结果表明，随着湿法羟基化处理时间和温度的增加，有机膜表面水接触角先减小后基本保持不变，随着等离子体处理时间增加，有机膜表面水接触角先减小后增大，同时干法羟基化处理比湿法羟基化处理的表面水接触角低约 20°，有机衬底亲水性更好，缩短了处理时间。

关键词： 有机膜；羟基化；亲水性；等离子体

中图分类号： O647.2　**文章编号：** 1001－5868(2024)04－0613－05

Research on Hydroxylation Processes Applied to the Surfaces of Organic Films

YANG Zixin, WANG Guozheng

(School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, CHN)

Abstract: Flexible organic films are important functional materials with a wide range of applications in many areas such as electronic devices and packaging. However, some organic films have shortcomings such as insufficient hydrophilicity, poor biocompatibility, and low chemical reactivity. Introducing hydroxyl functional groups through surface treatments can enhance the hydrophilicity of organic films, and improve their properties and functions, making them more suitable for various application fields. This study conducted dry and wet hydroxylation treatments on the surfaces of flexible organic films to investigate the impact of hydroxylation processes on their hydrophilicity. The results indicated that when the wet hydroxylation treatment time and temperature were increased, the water contact angle on the organic film surface initially decreased and then stabilized. In contrast, when the plasma treatment time was increased, the water contact angle first decreased and then increased. Additionally, the water contact angle of a surface treated with dry hydroxylation was approximately 20° lower than that treated with wet hydroxylation, resulting in better hydrophilicity of the organic substrate and a shorter processing time.

Key words: organic film; hydroxylation; hydrophilicity; plasma

0　引言

原子层沉积(ALD)是一种基于有序、表面自限性的化学气相沉积技术[1]。在柔性有机衬底表面上，使用 ALD 技术制备 Al_2O_3 薄膜在微电子、光学、电子器件和材料科学等领域具有广泛的应用。该薄膜可作为绝缘层、电介质层，具有保护和界面调控等功能[2-6]。大多数的柔性有机衬底表面为疏水

收稿日期：2024－02－23.

* **通信作者：**王国政

性的，缺少特定的官能团作为吸附位点与三甲基铝(TMA)发生化学吸附，绝大多数 TMA 与有机衬底表面之间发生弱而非化学性质的物理吸附，导致先形成分散的团簇，需要经过多个 ALD 循环之后才能连接成膜，影响 Al_2O_3 薄膜的表面形态。化学吸附是指吸附剂与表面之间产生化学键形成的吸附作用，通常具有更强的结合力和较高的吸附容量。TMA 中的甲基(－CH_3)基团可以与羟基(－OH)基团形成甲基氧化铝化学键产生化学吸附[7-8]。羟基化是指将材料表面上的基团转化为－OH 基团的化学反应或处理过程，通过羟基化预处理改变有机衬底表面化学性质，使 TMA 与有机衬底发生化学吸附，这有利于有机衬底表面 Al_2O_3 薄膜的沉积，提高了界面结合强度和薄膜质量，优化了界面能级，减少了界面反应和杂质扩散，促进了 ALD-Al_2O_3 薄膜在微电子器件、光电器件、化学传感器等领域的应用。

1　实验

1.1　羟基化方法

羟基化技术是非常重要的化学修饰技术，通过向分子结构中引入－OH 基团，改变材料的表面活性，改善材料的加工性能。由于大多数有机膜表面呈现疏水特性，缺少羟基基团等特定的官能团作为吸附位点。在 ALD-Al_2O_3 过程中，有机膜衬底由于缺少化学吸附位点，前驱体 TMA 与衬底表面发生物理吸附。这一过程容易受到温度和压力等腔室内部环境因素的影响而发生脱附。因此对有机膜衬底进行羟基化处理，提高衬底表面的羟基基团数量，能为前驱体进行化学吸附时提供更多的羟基位点。羟基化方法分为湿法和干法两类：湿法羟基化是利用溶液将羟基官能团引入化合物或材料的分子结构中，适用于许多有机化合物和材料的改性[9-10]；干法羟基化又叫等离子体羟基化，它是利用 O_2、H_2O、O_2/O_3、NH_3、空气等产生的等离子体对有机衬底表面进行处理，在有机衬底表面生成羟基等亲水性的含氧官能团的过程[11-13]。

1.2　羟基化实验

本文所用柔性有机衬底厚度为 8 μm，尺寸为 1 cm×2 cm，经过无水乙醇，去离子水超声清洗之后烘干备用。将浓硫酸(95%～98%)与过氧化氢溶液(30%)以 7∶3 的体积比混合配置而成的食人鱼溶液作为湿法羟基化溶液，有机衬底的处理温度为 20～90 ℃，处理时间为 3～60 min。采用 ICP-98A 型感应耦合等离子体刻蚀机对有机衬底进行干法处理，仅上电极施加功率时，工作在等离子体发生模式。刻蚀室压强为 1 Pa，通入 O_2 发生氧等离子体，上电极功率为 50，100，200 W，处理时间为 10～110 s。

1.3　实验表征

有机衬底表面亲水性能主要与亲水基团有关，其中最主要的就是－OH 基团，水接触角测试能直观衡量物体表面亲水性能。水接触角越小，表面亲水性能越好，羟基基团密度越高。本文采用型号为 DSA100 的接触角表面能测量仪测试有机衬底表面水接触角，利用型号为 AFM-5100N 的原子力显微镜测量薄膜表面粗糙度。

2　结果与分析

2.1　羟基化结果与讨论

2.1.1　湿法羟基化结果与讨论

有机衬底表面水接触角随着食人鱼溶液处理时间的变化如图 1 所示。分别经 20，60 ℃食人鱼溶液处理 10 min 之内，有机衬底表面水接触角迅速下降，随着食人鱼溶液处理时间的进一步增加，有机衬底表面水接触角继续缓慢下降，30 min 后水接触角分别为 42.8°和 36.2°。

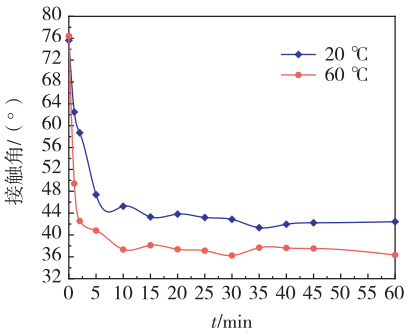


图 1　有机衬底表面水接触角随食人鱼溶液处理时间变化

研究了水接触角与食人鱼溶液温度的关系，温度范围为 20～90 ℃，处理时间均为 30 min，结果如图 2 所示。由图可见，当食人鱼溶液温度从 20 ℃提高 60 ℃，有机衬底表面水接触角下降为 36.2°。随着食人鱼溶液温度的进一步提高，有机衬底表面水接触角逐渐增大，90 ℃处理有机衬底表面水接触角增大到 43.4°。这是由于在羟基化反应中，食人鱼溶液主要提供－OH 基团，使有机物中的氢原子被替换成－OH 基团。提高温度增加了食人鱼溶液反应活性，而食人鱼溶液温度过高导致部分羟基基团

脱水缩合[14]，有机衬底表面水接触角反而变大。

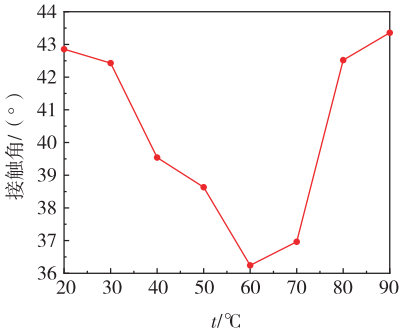


图 2 有机衬底表面水接触角随食人鱼溶液处理温度变化

2.1.2 等离子体羟基化结果与讨论

有机衬底表面水接触角随着等离子体处理时间的变化如图 3 所示。随着等离子体处理时间的增加，有机衬底表面水接触角迅速下降到最小值，随后出现上升，增大到 23°左右。随功率的增加，有机衬底表面水接触角达到最小值所需时间减小。

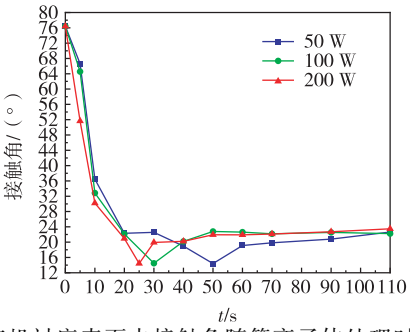


图 3 有机衬底表面水接触角随等离子体处理时间变化

有机衬底表面最小水接触角与等离子体功率的关系如图 4 所示。当等离子体功率为 50，100，200 W 时，有机衬底表面水接触角最小值分别为 14.4°，14.8°，14.4°。当继续增大等离子体功率，有机衬底表面水接触角则开始变大。影响有机衬底表面水接触角大小的因素包括处理时间和功率。处理时间太短，氧等离子体未能与有机衬底表面充分反应，处理时间太长，羟基化处理过程中产生的副产物形成非极性的污染层，降低了有机衬底表面亲水性，导致水接触角增大；同时当等离子体功率过大时，离子轰击的能量过高，导致有机衬底表面的损伤，增大表面粗糙度，导致水接触角增大。

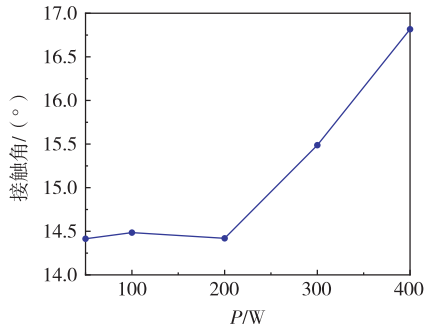
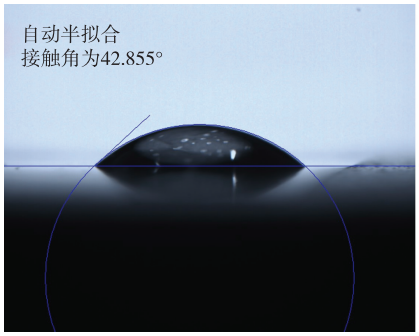
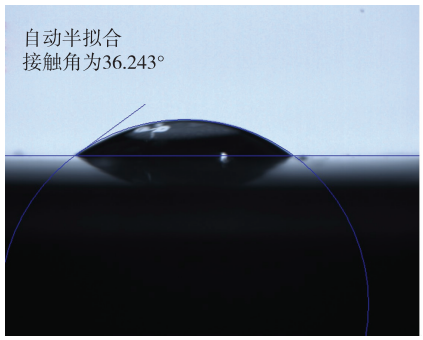


图 4 有机衬底表面水接触角随等离子体功率变化

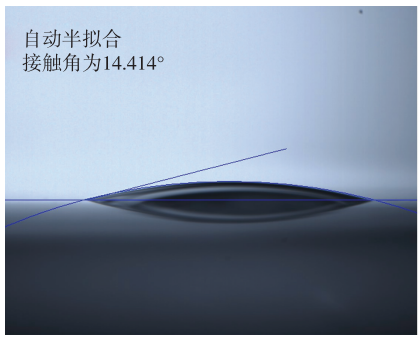
有机衬底表面水接触角测试结果如图 5 所示，其中(a)～(d)图分别为经 30 和 60 ℃食人鱼溶液处理和经 50和 100 W等离子体处理的有机衬底，水接



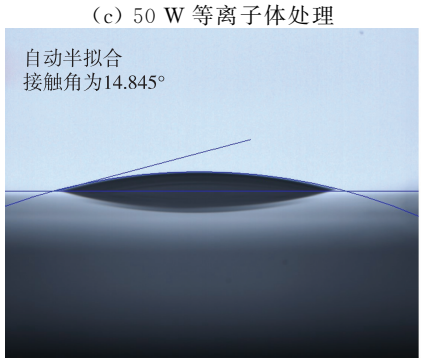
(a) 20 ℃食人鱼溶液处理



(b) 60 ℃食人鱼溶液处理



(c) 50 W 等离子体处理



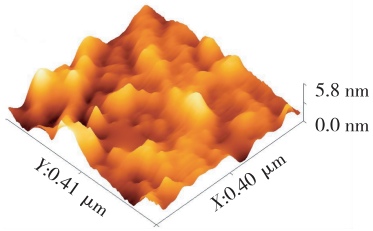
(d) 100 W 等离子体处理

图 5 有机衬底表面水接触角测试结果

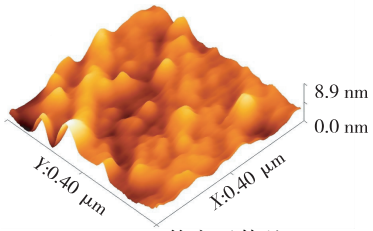
触角测试结果分别为 42.9°,36.2°和 14.4°,14.8°。经等离子体处理的有机衬底表面水接触角明显低于经食人鱼溶液处理的有机衬底,同时大大缩短了处理时间。

2.1.3　等离子体羟基化结果与讨论

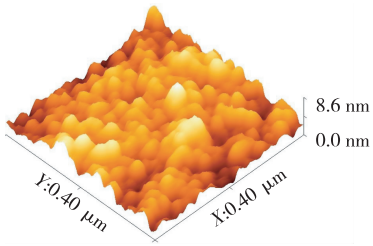
经不同功率等离子体处理的有机衬底表面 AFM 照片如图 6 所示,AFM 图像经过平坦化矫正。原始有机衬底表面相对光滑,粗糙度为 0.699 nm,经过 50,100 和 200 W 等离子体处理之后,粗糙度分别增至 1.002,1.037 和 1.89 nm。随着等离子体功率增大,表面粗糙度增加。高功率的等离子体产生更多的高能量离子和激发态粒子,与有机衬底的轰击作用更强,导致其衬底表面化学键解离,粗糙度增加。



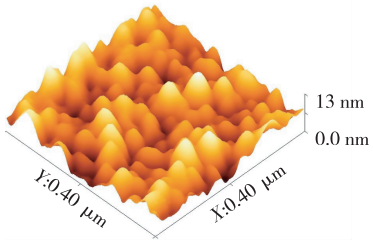
(a) 原始衬底



(b) 50 W 等离子体处理



(c) 100 W 等离子体处理



(d) 200 W 等离子体处理

图 6　等离子体处理有机衬底的表面形貌图

3　结论

通过对柔性有机衬底进行湿法和等离子体羟基化的研究,发现湿法处理的有机衬底表面水接触角在前 10 min 下降迅速,之后则缓慢下降,30 min 后基本不再变化。随着溶液温度的增加,有机衬底表面水接触角先减小后增加。当溶液温度为 60 ℃时,水接触角最小,为 36.2°。当等离子体功率不变时,有机衬底表面水接触角随着处理时间的增加,先下降到最小值,随后出现小幅度的增加。增加等离子体功率可以缩短有机衬底到达最小水接触角的处理时间,等离子体功率低于 100 W 时,最小水接触角约为 14.5°,继续增大等离子体功率则导致有机衬底最小水接触角增大。

参考文献:

[1] Jakschik S, Schroeder U, Hecht T, et al. Crystallization behavior of thin ALD-Al_2O_3 films[J]. Thin Solid Films, 2003, 425(1/2): 216-220.

[2] Gao Q, Zhang Z, Xu X, et al. Scalable high performance radio frequency electronics based on large domain bilayer MoS_2 [J]. Nat. Commun., 2018, 9(1): 4778.

[3] Liu C, Zhang C, Yin G, et al. A three-dimensional branched TiO_2 photoanode with an ultrathin Al_2O_3 passivation layer and a NiOOH cocatalyst toward photoelectrochemical water oxidation[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13(11): 13301-13310.

[4] Huang S Y, Chang T C, Chen M C, et al. Improvement in the bias stability of amorphous InGaZnO TFTs using an Al_2O_3 passivation layer[J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 231: 117-121.

[5] Hoex B, Schmidt J, Pohl P, et al. Silicon surface passivation by atomic layer deposited Al_2O_3[J]. J. Appl. Phys., 2008, 104(4): 044903.

[6] Seo J, Tsvetkov N, Jeong S J, et al. Gas-permeable inorganic shell improves the coking stability and electrochemical reactivity of Pt toward methane oxidation[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 12(4): 4405-4413.

[7] Matero R. Atomic layer deposition of oxide films: Growth, characterisation and reaction mechanism studies [D]. Helsinki: University of Helsinki, 2004.

[8] Choi J W, Ham S Y, Lee S, et al. Unveiled understanding on thermodynamic mechanisms of atomic layer deposition based on trimethylaluminum and water precursors[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2020, 59(29): 13325-13332.

[9] Chao J, Li Z, Li J, et al. Hybridization chain reaction amplification for highly sensitive fluorescence detection of DNA with dextran coated microarrays [J]. Biosens. Bioelectron., 2016, 81: 92-96.

[10] Zeng S, Reyes C, Liu J, et al. Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications [J]. Polymer, 2014, 55(25): 6519-6528.

[11] Lehocký M, Drnovská H, Lapcíková B, et al. Plasma surface modification of polyethylene[J]. Colloids Surf. A, 2003, 222(1/3): 125-131.

[12] Hao H, Chen X, Li Z, et al. Remote plasma-enhanced atomic layer deposition of gallium oxide thin films with NH_3 plasma pretreatment[J]. J. Semicond., 2019, 40(1): 012806.

[13] Macedo M J P, Silva G S, Feitor M C, et al. Surface modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment [J]. J. Mater. Res. Technol., 2020, 9(2): 2467-2476.

[14] 王 鹏, 杨 珊. 食人鱼溶液对盖玻片亲水性处理方法研究[J]. 应用化工, 2016, 45(7): 1296-1298.
Wang Peng, Yang Shan. Research on the hydrophilic treatment of cover glass with piranha solution[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(7): 1296-1298.

作者简介:

杨子鑫(1999—),男,江西省上饶市人,硕士研究生,研究方向为光电薄膜材料与成像器件;

王国政(1977—),男,吉林省舒兰市人,博士,硕士生导师,研究方向为光电薄膜材料与成像器件。