

基于近红外光谱的柔性基底紫外臭氧改性效果表征研究

汪学沛^{1,2}, 张露巍^{1,2}, 白雪冰³, 莫贤彬¹, 张小栓^{1,2*}

1. 中国农业大学工学院, 北京 100083
2. 食品质量与安全北京实验室, 北京 100083
3. 西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100

摘要 近年来,随着纳米科技、聚合物材料和先进制造技术的发展,以柔性传感器为代表的新兴柔性电子器件在可穿戴、健康医疗、物联网终端等领域发挥着越来越重要的作用。作为柔性电子器件的载体,柔性基底对传感器的机械可靠性和电学传感性能等方面有着重要的意义。但由于其表面非极性键造成的高疏水性限制了功能性材料在其表面的沉积,常常造成柔性基底层与电极层/敏感层之间不稳定的界面结合。因此,利用紫外臭氧处理对柔性基底表面改性受到了广泛的关注。利用近红外光谱技术对柔性基底的紫外臭氧处理效果进行快速精准评估,旨在从基团分子层面探究其改性效果,在实际应用中是对传统依靠接触角测量评估方法的有效补充。具体而言,对四种常见的柔性基底材料聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰亚胺(PI)进行了1/2/5/10 min不同时长的紫外臭氧(UVO)改性处理,并利用近红外光谱对其改性效果进行表征研究,最后利用接触角测量方法对上述的表征结果进行了验证分析。近红外光谱分析表明:对于柔性PDMS基底,紫外光能量不足以切断其中的甲基($-\text{CH}_3$)官能团和($-\text{C}-\text{Si}-$)等化学键,无法引入羟基、羧基等亲水性基团。对于柔性PEN和PET基底而言,紫外臭氧处理的效果要优于柔性PDMS基底,且对柔性PET基底的处理效果要优于柔性PEN基底,其原因可能是PEN基底材料中萘环的双环结构具有很强的紫外光吸收能力,阻隔了380 nm以下的大部分紫外线能量。对于柔性PI基底,紫外臭氧处理可以有效引入羟基($-\text{OH}$)和羧基($-\text{COOH}$)等活性基团,且这些官能团的强度和数量随着处理时间的增加而增加,从而在短时间内使得PI基底表面能增大、接触角减小、湿润性提高。接触角测试结果验证:紫外臭氧处理对于柔性PDMS基底处理效果不明显(接触角下降幅度为8.4%);对柔性PET基底处理的效果(接触角下降幅度为39.6%)要优于柔性PEN基底的处理效果(接触角下降幅度为9.4%);紫外臭氧处理的效果对柔性PI基底处理效果最佳,接触角下降幅度达到了62.7%。

关键词 柔性电子; 基底薄膜; 紫外臭氧改性; 近红外光谱; 接触角

中图分类号: D430.15 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1867-07

引言

随着可穿戴和物联网等技术的快速发展,电子器件正向着微型化、智能化、柔性化等方向发展^[1]。通常在柔性聚合物基底上沉积金属/导电聚合物等功能性材料形成薄膜-柔性基底结构,实现高柔性、高延展性、高导电等功能^[2]。用于柔性电子领域常见的柔性基底包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰亚胺(PI)等。但由于其表面非极性键占主

导地位,表现出的高疏水性使功能性材料很难在其表面沉积形成预设的图案或结构。由于柔性聚合物基底表面的固有低活性,与沉积的金属材料(涂料、粘合剂、油墨等)很难形成牢固稳定的界面结合,形成的金属薄膜-柔性基底结构表现出弱附着特性,从而严重影响了柔性电子器件的机械可靠性和使用寿命。另外,在果蔬等产品的冷链运输中,长时间的低温、高湿、振动甚至腐蚀性气体的环境对柔性传感器界面结合的稳定性和可靠性能无疑会产生较大的挑战。针对上述问题,对柔性基底材料表面进行改性处理以提高其亲水性、扩展其适用性和器件可靠性是非常必要的。

收稿日期: 2021-04-25, **修订日期:** 2021-05-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(32071917)资助

作者简介: 汪学沛, 1996年生, 中国农业大学工学院硕士研究生 e-mail: wxp500536@163.com

* 通讯作者 e-mail: zhxshuan@cau.edu.cn

目前,针对柔性基底表面改性方法主要有紫外臭氧(Ultraviolet-ozone, UVO)处理、等离子体处理、表面活化剂处理、接枝共聚处理等。等离子体处理过程中由于复杂混合物产生的溅射效应,使操作安全性和可靠性下降;表面活化剂处理存在腐蚀柔性基底或残留问题;接枝共聚处理可以通过化学键将接枝单体联接在柔性基底表面,但其普适性有待提高;相比之下,紫外臭氧处理由于没有高能粒子且比氧等离子体更温和,可以在常压条件下进行,设备和运行成本相对较低。其中影响紫外臭氧改性效果的关键因素主要有曝光时间、灯-基距离、进料气体、气体流速和处理温度等。因此,紫外臭氧改性目前已经在聚合物、粘合接头和复合材料的粘合增强等方面发挥出重要作用,在柔性基底表面改性环节中也越来越被重视。

经过紫外臭氧处理,可使柔性基底表面与其他沉积材料形成紧密的界面接触,而不影响二者的内部结构和属性。Yáñez-Pacios 和 Martín-Martínez^[3]使用了紫外臭氧表面处理,显著提高不同聚合物(聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯)与木塑材料的表面能和附着力。吕宏峰等^[4]采用紫外臭氧处理法对 PDMS 表面进行亲水改性,使 PDMS 表面亲水基团增多,同时生成类玻璃态 SiO₂ 薄层,改善了 PDMS 表面的亲水性;Liu 等^[5]探究了使用紫外臭氧处理来提高金属薄膜与聚合物基片结合强度,其结果表明铜薄膜与改性后的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基底之间的结合强度提高了 6 倍。总之,紫外臭氧处理的主要有以下四点作用:(1)清洁:可以使柔性基底材料表面的液体或固体污染物转化为气体,从而进一步挥发掉;(2)表面强化:进一步交联或分支聚合物表面分子,提高界面黏附性;(3)烧蚀:在微观尺度上蚀刻掉薄弱层或选择性浸出低分子量聚合物链;(4)改性:自由基与周围气体的反应,改变聚合物表面基团的类型与数量。

目前用于评估紫外臭氧处理对柔性基底表面的改性效果的表征方法主要有接触角测量、透射电镜分析、扫描电镜分析、X 光电子能谱等。其中接触角测量由于其仪器简单、成本低、操作方便等特点被广泛使用。胡磊青等^[6]为了改善气体分离复合膜中 PDMS 过渡层与极性分离层的界面结合,利用高极性的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰聚丙烯腈(PAN)中空纤维支撑的 PDMS 气体分离膜表面,使 PDMS 表面的水接触角降低到 21.1°,提高了 PDMS 表面极性和亲水性;Hamdi 等^[7]研究了 UVO 处理对三元乙丙橡胶(EPDM)、聚氯乙烯(PVC)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)的润湿性和粘附性的影响,研究发现紫外线/臭氧处理提高了所检测聚合物的润湿性,同时显著提高了 PVC 和 ABS 试样的粘附强度,使其表面接触角均有不同程度的降低。

虽然接触角测量确实提供了关于柔性基底表面亲疏水性直观且有价值的信息,但无法获得基团或分子水平的分析结果。SIMS, NEXAFS 和 XPS 等技术对柔性基底表面非常敏感可提供丰富的表面基团信息,但它们对操作环境有较高的要求且设备较为昂贵,不利于柔性基底表面改性的低成本、易操作的快速评估。近红外光谱技术的光谱范围涵盖了 C—H, N—H 和 O—H 等含氢基团在中红外吸收基频的倍频及合频^[3],可以快速无损、灵敏可靠,易于实现在线分析

检测,已经在肉质检测、水果新鲜度检测、病虫害检测、育种材料选择、乳品分析等领域广泛应用。

本工作对四种常见的柔性基底材料(PDMS, PEN, PET 和 PI)进行不同时间的紫外臭氧改性处理,利用近红外光谱技术和接触角两种测试方法对其改性效果进行了全面的表征研究。通过分析宏观接触角和微观近红外光谱的实验结果,系统的阐述紫外臭氧处理对柔性基底的表面亲水改性效果,从而为解决柔性电子领域中功能性油墨材料与柔性基底的结合粘附性和界面机械可靠性问题提供重要的参考。

1 实验部分

1.1 样品

四种实验材料分别为 PDMS, PEN, PET 和 PI,均采购自上海众溯科技有限公司。柔性基底薄膜尺寸为 200 mm × 150 mm,厚度为 125 μm,除了 PI 基底为浅黄色,其他三种柔性基底均为无色透明(透光率大于 80%)。将四种柔性基底薄膜剪裁成直径为 2 cm 的圆片样品,分别置于无水乙醇和去离子水中浸泡和清洗,去除柔性基底表面的污染物和杂质,然后置于 50 °C 干燥箱中干燥后待用。

1.2 紫外臭氧改性试验

紫外臭氧改性试验使用的是 CCI250GF-TC 紫外臭氧清洗机,仪器结构如图 1 所示。紫外臭氧改性处理中采用了 10 根低压汞灯管,功率为 250 W,可发射出 185 nm(1.5 mW · cm⁻²)和 254 nm(15 mW · cm⁻²)的紫外光。设置灯管与基底之间的距离为 3 cm 左右,处理环境均为室内环境(温度 25 °C、相对湿度 50%RH)。将四种圆形柔性基底样品(PDMS, PEN, PET 和 PI)分别置于清洗机的载物台的中央,然后设置紫外臭氧清洗机的清洗时间控制器,分别进行 1, 2, 5 和 10 min 的紫外臭氧改性处理。

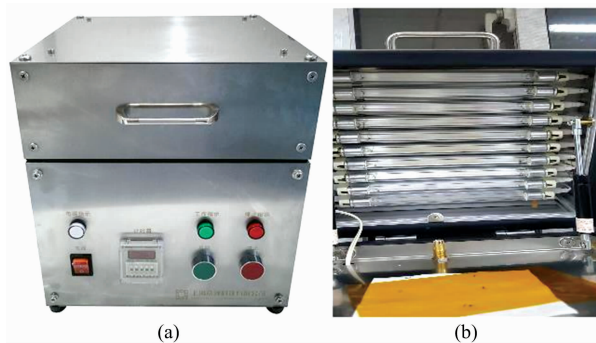


图 1 柔性基底紫外臭氧处理设备

Fig. 1 UVO treatment device for flexible substrates

1.3 近红外光谱测试

近红外光谱测试使用的是 SpectraStar XT2600 近红外光谱分析仪,如图 2 所示。测试前分别利用 Tas Dark/Photometric/Wavelength CertStd 校准模块对近红外光谱分析仪进行校准。将经过不同时间紫外臭氧改性处理(0/1/2/5/10 min)的四种柔性基底材料(PDMS, PEN, PET 和 PI)置于测量杯中,并放好纸盖片以防止漏光,利用配套软件设置点

动模式进行自动测量，每份样品连续测量三次，获得三份近红外光谱数据，然后取平均值。

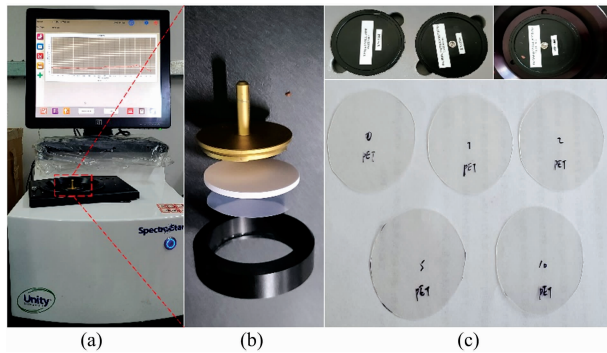


图 2 柔性基底表面的近红外光谱测试
Fig. 2 Infrared spectral measurement of flexible substrates

1.4 接触角测试试验

为了验证红外光谱快速分析结果的准确性，还使用了接触角测量设备 SDC-200S，对不同的长紫外臭氧处理的柔性基底进行了接触角测量。首先将处理后的四种柔性基底材料圆形样品，置于测试仪载物台中央，在室内条件下(20 °C 和 35RH%)利用高精度的自动滴液系统，从液滴管口精确喷射出约 2 μL 的去离子水液滴，液泡悬挂在喷口处，然后操纵工

作台向上缓慢移动，直到柔性基底材料的上表面接触到液滴底部，将液滴从喷口处转移到柔性基底上表面，然后利用配套软件进行液滴接触角测量。

2 结果与讨论

2.1 近红外光谱测试结果

紫外臭氧处理后四种柔性基底表面的近红外光谱如图 3 所示。整体而言，紫外臭氧处理对柔性 PDMS 基底效果不明显，对柔性 PI 基底效果最明显，对柔性 PEN 和 PET 基底的效果为中等。结合具体的光谱波段分析，其原因是：光子能量把柔性 PI/PEN/PET 基底的表层分子键打开，同时拉出 H 原子和 C 原子，与空气中的氧气分解出来的活性氧生成极性较强的原子基团(例如—OH，—CHO，—COOH 等)，即羟基等活性基，从而使柔性基底表面的疏水特性得到改善。

对于柔性 PDMS 基底材料，未经紫外臭氧处理的样品与经过 10 min 紫外臭氧处理的样品光谱在 680~2 600 nm 波段内基本近似重合。其原因可能是 PDMS 材料中甲基官能团键位能比较大，185 和 254 nm 紫外线能量不足以切断该官能团与中央碳原子的化学键或者切断的概率很小。从图 3(a)可以看出 PDMS 中甲基(—CH₃)的两个中强吸收峰处(1 465 和 1 380 nm 左右)无明显变化，这意味着引入羟基、硅醇基等亲水性官能团的概率较小。另外，柔性 PDMS 基底表面的

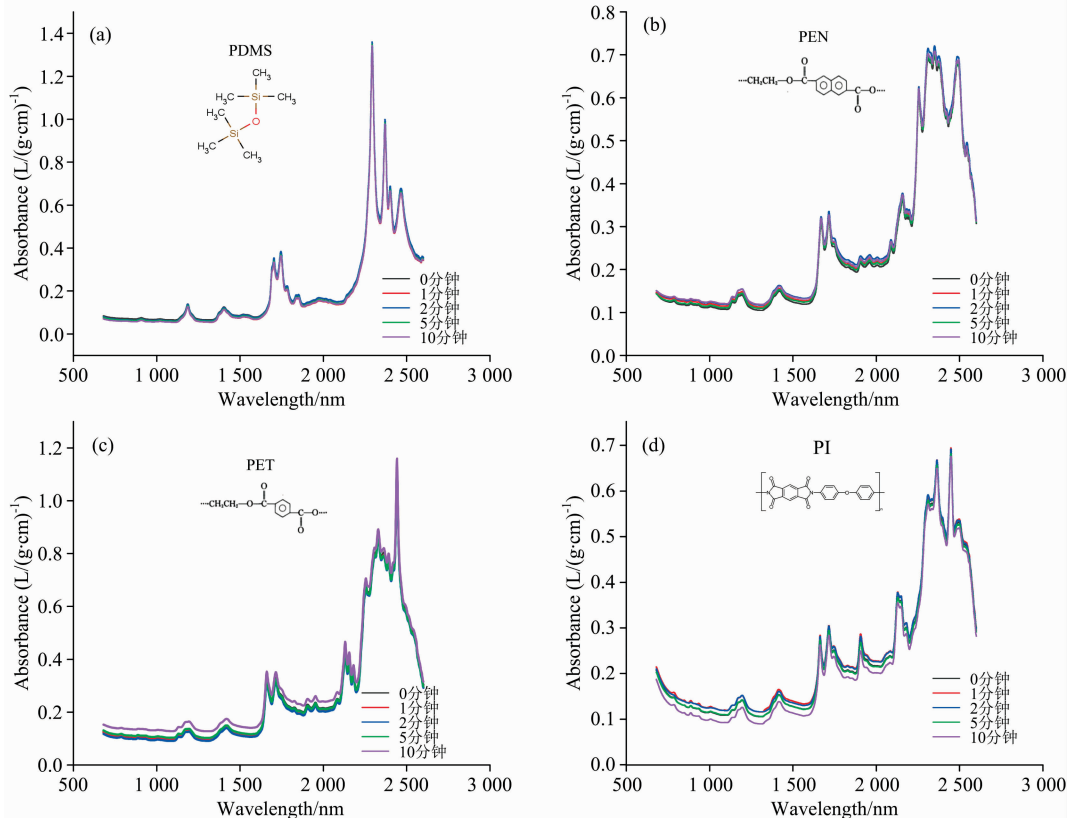


图 3 柔性基底近红外光谱原始数据

(a): PDMS; (b): PEN; (c): PET; (d): PI

Fig. 3 Near-infrared spectra of flexible substrates

(a): PDMS; (b): PEN; (c): PET; (d): PI

Si—C 化学键难以被打断从而产生自由基,与空气中氧发生反应生成了羧基和羟基的概率也大大下降。同时,柔性 PDMS 基底无法在臭氧和紫外线的共同作用下获得大量(Si—OH)键,发生脱水反应致使 PDMS 中的(CH₃—Si—O—)结构转变为(—O—Si—O—)的网状结构。有相关研究表明:尽管紫外臭氧处理对 PDMS 基底表面引入了部分亲水性基团,但随着时间的推移部分带有游离硅氧烷或极性基团重新定向而形成的二氧化硅状结构,或者部分原有亲水性基团发生可逆弛豫,最终发生“疏水恢复”的现象^[8]。上述原因导致紫外臭氧改性处理对柔性 PDMS 基底的处理效果不明显。

对于柔性 PEN 和 PET 基底材料来说,未处理的样品光谱与经过紫外臭氧处理的样品光谱在多个波段出现明显差异,例如在 1 715 nm 左右基底材料的羰基(—C=O)吸收峰出现明显变化。值得注意的是紫外臭氧处理对柔性 PET 基底的改性效果更明显,尤其是在 680~2 200 nm 波段范围,如图 3(b)和(c)所示。这是由于 PEN 中的萘环相比于 PET 中的苯环有更稳定的共振结构,分子链的刚性更大,被紫外臭氧破坏的概率就变小。另外,由于柔性 PEN 基底材料结构中的萘环双环结构具有很强的紫外光吸收能力,可以阻隔 380 nm 以下的大部分紫外线,所以其光学稳定性是 PET 材料的 5 倍^[9]。综上所述,紫外臭氧处理对 PEN 材料的处理效果劣于 PET 材料的处理效果。

从图 3(d)中可以明显看出,紫外臭氧处理对柔性 PI 基底的改性效果最明显。例如,在 680~2 600 全波段范围内其吸光度发生明显变化,包括 C—O 键(1 200 nm)、C=C 键(1 640 nm)、C=O 键(1 740 nm)等,且随着处理时间的增加变化越明显。对于柔性 PI 基底而言,其主链上的酰亚胺环结构(R—C(O)—N(R)—C(O)—R)起到主要作用,由于主链上的芳香环使得聚酰亚胺具有优异的热学、力学和电学性能。因为相比于其他三种柔性基底材料,柔性 PI 基底着色较深(棕黄色),且极性较差,很难与其他材料形成牢固的粘附与结合。经过紫外臭氧处理后,紫外线和臭氧氛围可以快速改变基底表面材料的组分而不影响材料整体的性能,并有效引入羟基(C—OH)和羧酸(O—C=O)等各种活性基团,且这些官能团的强度和数量随着处理时间的增加而增加,从而在短时间内使得聚酰亚胺柔性基底表面能增大、接触角减小、湿润性提高,提高了柔性 PI 基底的亲水性能。

2.2 接触角验证分析

为了验证上述近红外光谱分析的结果,对于四种柔性基底材料(PDMS, PEN, PET 和 PI)进行了接触角测量,结果如图 4 和图 5 所示。数据表明未进行紫外臭氧改性处理的柔性基底的初始液滴接触角均大于 70°,这说明了这四种柔性基底材料的亲水性较差,当作为柔性基底被运用到柔性电子领域中时,电极或敏感层墨水材料很难在其表面沉积形成良好图案和结构。

具体来说,液滴在柔性 PDMS 基底表面的初始接触角最大,达到了 111.250°,这表明 PDMS 基底表面具有较高的疏水性,较差的可打印性。其次是柔性 PI 基底,液滴初始接触角达到了 83.048°,可打印性虽然比 PDMS 基底略好,但距

离较好的可打印性仍有不少差距。柔性 PEN 和 PET 基底材料的表面初始接触角相当,分别为 73.057°和 70.830°。可能是由于 PEN 与 PET 材料的化学结构相似的原因,二者不同之处仅为 PEN 中为萘环而 PET 中是苯环。

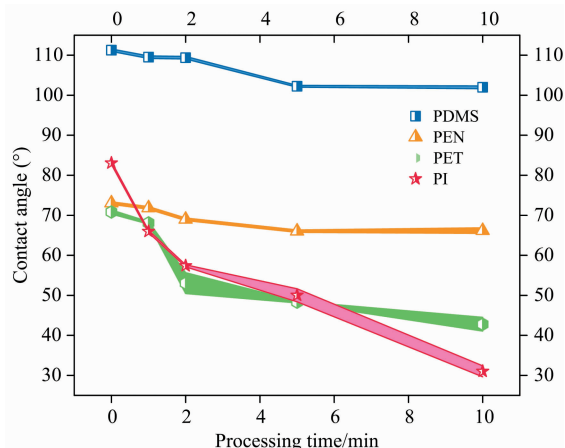


图 4 接触角变化趋势图

Fig. 4 The change curve of contact angle

随着紫外臭氧处理时长的增加,四种柔性基底表面接触角的详细变化趋势如图 5 所示。可以看出,随着紫外臭氧处理的时间越长,四种柔性基底材料表面的接触角整体上都呈现下降的趋势,但下降程度差异较大。对于柔性 PDMS 基底材料而言,紫外臭氧处理 1 和 2 min 对其表面亲疏水性几乎没有影响;处理时长为 5 min 时,其表面接触角从 111°下降到 102°左右,而后继续增加紫外臭氧处理时间到 10 min,其表面接触角未发生明显变化。但也有研究表明,对于柔性 PDMS 材料紫外臭氧处理的时长需达 20 h 后,其前进接触角才会发生较大的变化^[8]。

对于柔性 PEN 和 PET 材料而言,随着处理时长的继续增加(增加到 10 min),其表面接触角仍继续下降,最终分别达到 66°和 43°。对于柔性 PI 基底而言,紫外臭氧处理对其表面接触角的变化影响较迅速,仅仅紫外臭氧处理 1 分钟,其接触角就从初始的 83°下降到 66°,下降幅度达到了 20.48%。而后随着处理时长的继续增加,其表面接触角进一步减小,最终达到 31°左右。综上所述,紫外臭氧处理的效果优劣排序依次是:PI(62.7%)>PET(39.6%)>PEN(9.4%)>PDMS(8.4%),即紫外臭氧表面处理对 PI 柔性基底的效果最明显,对 PDMS 柔性基底的效果最不明显,这与上述近红外光谱分析的结果基本一致。

2.3 紫外臭氧改性机理讨论

紫外臭氧改性处理本质上是一种光敏氧化过程,即当紫外线的量子能量接近或大于有机污染物分子的结合能时,柔性基底表面的有机污染物分子发生活化,随后进一步被分解成离子、游离态原子、受激分子等^[10],其作用机理如图 6 所示。在波长为 185 nm 的紫外线辐射下,空气中的氧被转化成臭氧;而 254 nm 波长的紫外光能量能将臭氧分解成氧和活性氧,且该光敏氧化反应过程是连续进行的。因此,在这两种短波紫外光的照射下,臭氧会不断的生成和分解,活性

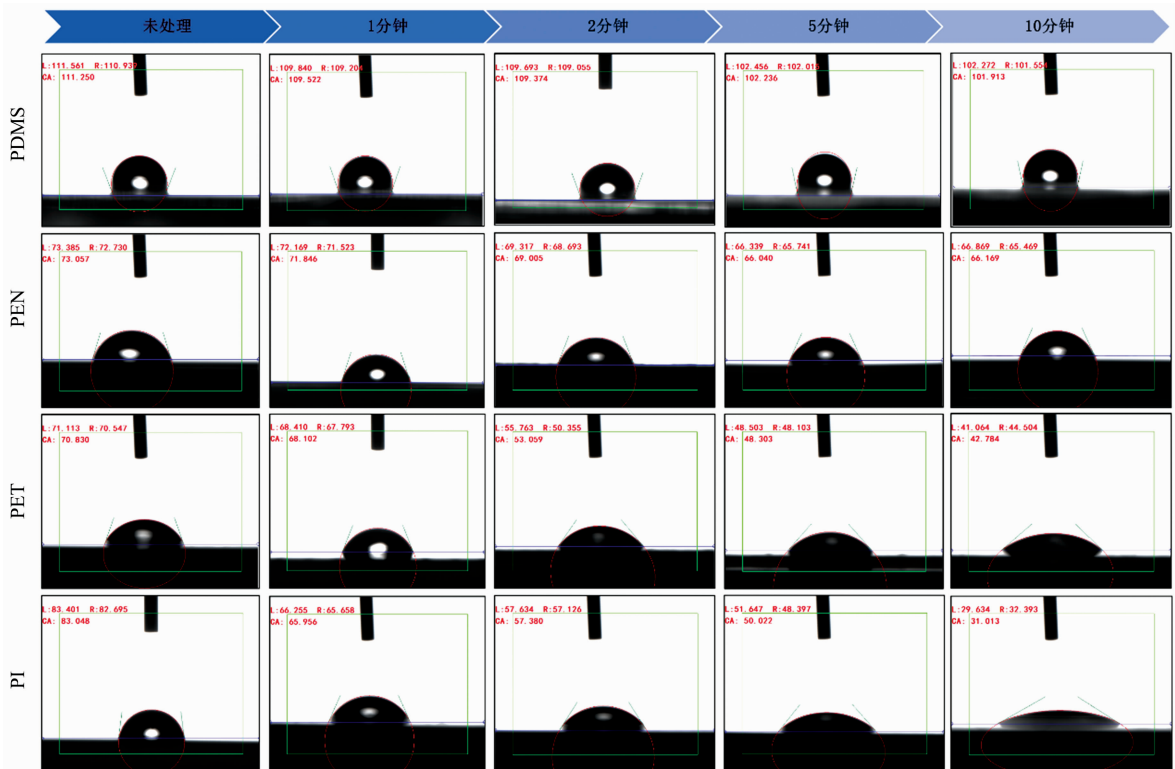


图 5 不同时间的紫外臭氧处理下柔性基底接触角的测试结果

Fig. 5 Test results of contact angles of flexible substrates under different time lengths of ozone UV treatment

氧原子就会不断的生成，而且越来越多。

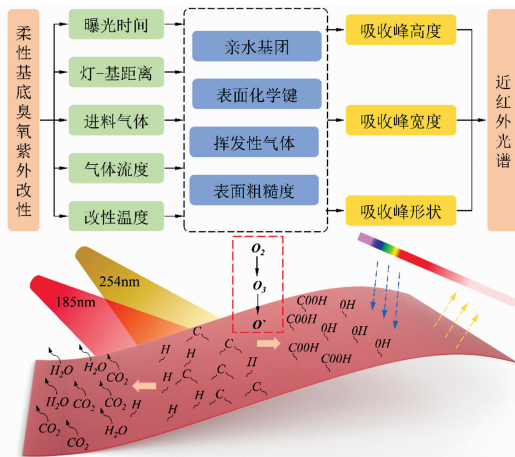


图 6 紫外臭氧处理对柔性基底作用机理分析

Fig. 6 Mechanism analysis of ozone UV treatment on flexible substrate

由于活性氧原子具有极强的反应性和短暂的寿命，易于与柔性基底表面的某些原子结合，生成挥发性气体(如 CO₂, CO, H₂O, NO 等)逸出物体表面，从而清除了粘附在柔性基底表面上的有机污染物。当水蒸气存在时也会产生羟基自由基。通过从聚合物链中提取氢原子，聚合物基质被原子氧、分子氧和臭氧氧化，产生自由基位点。因此，臭氧处理后聚合物表面可能会出现羟基和羧基，从而提高柔性基底表面

附着力或者改善其表面亲水性。柔性基底表面的基团原子变化，导致近红外光谱的吸收率发生变化(吸收峰高度、宽度、形状等变化)，也即吸光度发生变化，结合相关的峰谱可以定性判别柔性基底表面的基团或化学键的变化情况，实现对紫外臭氧改性效果的有效评估。

3 结 论

利用紫外臭氧技术对四种柔性基底材料(PDMS, PEN, PET 和 PI)进行不同时间的改性处理，利用近红外光谱和接触角分别对改性效果进行了定量和定性的评估与分析，并结合紫外臭氧作用原理对改性机理进行了综合的分析，主要得出如下四点结论：

(1)对柔性 PDMS, PEN, PET 和 PI 基底进行近红外光谱测试，结果显示：经过 1~10 min 的紫外臭氧改性处理后，柔性 PDMS 基底的光谱数据无明显变化，柔性 PEN 和 PET 基底的多个波峰出现明显变化，柔性 PI 基底在 680~2 600 nm 全波段出现明显峰值变化，效果显著。

(2)接触角测量结果表明四种柔性基底表面接触角的下降为：PI(62.7%) > PET(39.6%) > PEN(9.4%) > PDMS(8.4%)，验证了近红外光谱的分析结果，即紫外臭氧处理对柔性 PDMS 基底作用效果不明显，对于 PEN 和 PET 的作用效果一般，对于柔性 PI 的处理效果最佳。

(3)紫外臭氧的作用机理是一定波长的紫外线将空气中的氧分子转变为原子氧，与柔性基底表面的碳氢化合物发生

氧化反应,生成挥发性气体逸出柔性基底表面从而达到清洁目的,另外,光子能量把柔性 PI/PEN/PET 基底的表层分子键打开,同时拉出 H 原子和 C 原子生成羟基、羧基等基团提高了柔性基底的亲水性。

(4)研究结果表明利用近红外光谱学特征分析是从基团分子水平定性评估紫外臭氧对柔性基底亲疏水性改性效果的快速有效的表征方法。

References

- [1] WANG Zhi-yong, WANG Tao, ZHUANG Meng-di, et al(王志勇,汪韬,庄梦迪,等). Journal of University of Science and Technology of China(中国科学技术大学学报), 2019, 49(11): 878.
- [2] XUE Xiu-li, WANG Shi-bin, ZENG Chao-feng, et al(薛秀丽,王世斌,曾超峰,等). Materials Reports(材料导报), 2020, 34(1): 1050.
- [3] Pasquini Celio. Analytica Chimica Acta, 2018, 1026(5): 8.
- [4] LÜ Hong-feng, YAN Wei-ping, LIU Zhi-huan, et al(吕宏峰,闫卫平,刘志环,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(4): 129.
- [5] Liu J S, Wang L, He L C, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(44): 30576.
- [6] HU Lei-qing, CHENG Jun, WANG Ya-li, et al(胡磊青,程军,王亚丽,等). Journal of Zhejiang University • Engineering Science(浙江大学学报 • 自然科学版), 2019, 53(2): 228.
- [7] Hamdi M, Saleh M N, Poulis J A. Journal of Adhesion Science and Technology, 2020, 34(17): 1853.
- [8] Oláh A, Hillborg H, Vancso G J. Applied Surface Science, 2005, 239(3-4): 410.
- [9] Riheen M A, Saha T K, Sekhar P K. Inkjet Printing on PET Substrate; Printing Properties Investigation and Performance Analysis, ECS Meeting Abstracts. MA2019-01, 2020.
- [10] Vitoratos E, Sakkopoulos S, Dalas E, et al. Organic Electronics, 2009, 10(1): 61.

Infrared Spectral Characterization of Ultraviolet Ozone Treatment on Substrate Surface for Flexible Electronics

WANG Xue-pei^{1,2}, ZHANG Lu-wei^{1,2}, BAI Xue-bing³, MO Xian-bin¹, ZHANG Xiao-shuan^{1,2*}

1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Beijing Laboratory of Food Quality and Safety, Beijing 100083, China

3. College of Wine, Northwest A&F University, Yangling 712100, China

Abstract In recent years, with the progress of nanotechnology, polymer materials and advanced manufacturing technology, emerging flexible electronic devices represented by flexible sensors are playing an increasingly important role in the fields of wearable, healthcare, Internet of Things terminal and so on. As the carrier of flexible electronic devices, the flexible substrates are of great significance to the mechanical reliability and electrical sensing performance of sensors. However, the high hydrophobicity caused by the dominant non-polar bonds on the flexible substrate surface restricts the deposition of functional materials on the surface, which results in the unstable interfacial bond between the substrate and the electrode sensitive layer. Therefore, the surface modification of flexible substrates by ultraviolet-ozone (UVO) treatment has received extensive attention. In this study, we explored the rapid and accurate evaluation of the UVO treatment effect of the flexible substrate by near infrared (NIR) spectroscopy, aiming to characterize the modification effect from the level of group and molecule, which is an effective supplement to the contact angle measurement method. In particular, four kinds of flexible substrates, polydimethylsiloxane (PDMS), polyethylene terephthalate (PEN), polyethylene terephthalate (PET) and polyimide (PI) were modified by 1/2/5/10 minutes with UVO treatment, and the modification effects were characterized by NIR spectroscopy. Finally, the characterization analysis results were verified by the contact angle measurement. The NIR spectrum analysis showed that the UV energy was not enough to break the methyl ($-\text{CH}_3$) functional group and (O—Si—O) chemical bond in the flexible PDMS substrate, so the hydrophilic groups such as hydroxyl group and carboxyl group could not be introduced. For flexible PEN and PET substrates, the treatment effect of UVO was better than that of flexible PDMS substrates, and the treatment effect of flexible PET substrates was better than that of flexible PEN substrates. The reason may be that the naphthalene ring double-ring structure in the PEN substrate has a strong ultraviolet light absorption ability, which blocks most ultraviolet energy below 380 nm. For flexible PI substrates, UVO treatment can effectively introduce active groups such as hydroxyl (C—OH) and carboxylic acid

(O—C=O), and the strength and number of these functional groups increase with the increase of modification time, so that the surface energy of PI substrates increases in a short time, the contact Angle decreases, and the wettability improves. The contact angle measurement results showed that the UVO treatment had no obvious effect on the flexible PDMS substrate (the contact angle decreased by 8.4%). The modification effect of flexible PET substrate (39.6% contact angle decline) was better than that of flexible PEN substrate (9.4% contact angle decline). UVO treatment was the most effective for the flexible PI substrate, since the contact angle decreased by 62.7%.

Keywords Flexible electronics; Substrate films; Ultraviolet ozone treatment; Near infrared spectroscopy; Contact angle

(Received Apr. 25, 2021; accepted May 28, 2021)

* Corresponding author