

一种疏水导电性薄膜及其制备方法和应用

技术领域

本申请属于半导体制备技术领域，具体涉及一种疏水导电性薄膜及其制备方法和应用。

5 背景技术

疏水性表面是指水接触角大于 90° 的表面，疏水性表面具有很多优异性能，如防水防冻、抗菌自清洁、抗腐蚀及油水分离等，在很多领域都有着潜在的应用价值。

传统的制备疏水性表面的方法有溶胶-凝胶法、微结构加工等，但其存在以下问题：1）溶胶凝胶法成膜方式通常使用浸渍法和旋涂法，这两种方式制备的薄膜均匀性都较差，且成膜后需利用干燥或焙烧的方式，易造成薄膜的龟裂或形变，而且膜基结合力较差，易脱落。2）通过微结构加工制备疏水性表面时通常需要采用光刻、刻蚀等半导体工艺，对设备精度有较高要求（线宽，保型性等），基于疏水性的需求，微结构表面无法进行封装/保护层，因此在大多数应用场景中极易损坏而无法维持较高的可靠性。对于一些特殊的光学器件，表面微纳结构会影响器件的光学性能。3）利用化学气相沉积(CVD)与原子层沉积(ALD)技术沉积疏水性薄膜，疏水性较差，无法实现大多数的疏水应用场景。

发明内容

针对现有技术存在的上述问题，本发明所要解决第一技术问题是提供一种疏水导电性薄膜的制备方法；本发明所要解决的第二技术问题是提供该方法制备得到的疏水导电性薄膜；本发明所要解决的第三技术问题是提供该疏水导电性薄膜的应用。

20 为解决上述问题，本发明提供如下技术方案：

第一方面，一种疏水导电性薄膜的制备方法，包括以下步骤：

1）于真空高温的反应腔内对衬底表面进行锌化前处理，形成锌原子饱和层；

2）向反应腔中交替通入锌前驱体和氧前驱体，并通入惰性气体吹扫，在锌原子饱和层表面生长形成氧化锌薄膜层；

25 3）对氧化锌薄膜层进行锌化后处理形成锌化过渡层；

4）对锌化过渡层进行氟化后处理形成氟化锌表层。

在本申请的一种实施方式中，步骤 1）中，将反应腔温度升至 100~300℃，并使用真空泵将反应腔保持在真空状态，将衬底置于反应腔内。

在本申请的一种实施方式中，步骤 1）中，反应腔的压力保持在 0~5torr 的真空状态。

30 在本申请的一种实施方式中，步骤 1）中，衬底先在反应腔内预热以达到所需反应温度。

在本申请的一种实施方式中，步骤 1）中，锌化前处理包括将锌前驱体通过惰性气体多次循环通入反应腔内。

在本申请的一种实施方式中，步骤 1）中，在对衬底表面进行锌化前处理时，锌前驱体的温度为 10~30℃，将具有 10~100sccm 的惰性气体，例如 N₂ 作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 5~20s，吹扫时间为 10~20s，该过程重复 30~50 个循环。

在本申请的一种实施方式中，步骤 1）中，在对衬底表面进行锌化前处理时，锌前驱体的温度为 10~30℃，将具有 10~100sccm 的惰性气体，例如 N₂ 作为载气通入前驱体中，脉冲

时间为 10~20s, 吹扫时间为 10~15s, 该过程重复 30~40 个循环。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 1) 中, 在对衬底表面进行锌化前处理时, 锌前驱体的温度为 22℃, 将具有 40sccm 的惰性气体, 例如 N₂ 作为载气通入前驱体中, 脉冲时间为 10s, 吹扫时间为 15s, 该过程重复 40 个循环。锌前驱体选自 Zn(DMP)₂、ZnCl₂、ZnMe₂、ZnEt₂ 或其衍生物中的一种。

在本申请的一种实施方式中, 对衬底表面进行锌化前处理, 能够增加第一层原子层的吸附饱和度, 达到锌原子过饱和的状态。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 采用周期性原子层沉积工艺制备氧化锌薄膜。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 采用周期性原子层沉积工艺制备氧化锌薄膜时, 包含三种制备方式: DI-H₂O-ALD、O₂-Plasma-ALD 或 O₃-ALD。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 于锌原子饱和层表面交替通入以惰性气体作为载气的锌前驱体和以惰性气体作为载气的氧前驱体, 并于交替通入的锌前驱体和氧前驱体之间通入惰性气体进行吹扫。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 于锌原子饱和层表面依次通入以惰性气体作为载气的锌前驱体后通入以惰性气体作为载气的氧前驱体, 交替通入直至生长至指定厚度的氧化锌薄膜。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 于锌原子饱和层表面依次通入以惰性气体作为载气的氧前驱体后通入以惰性气体作为载气的锌前驱体, 交替通入直至生长至指定厚度的氧化锌薄膜。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 通入 10~200sccm 的惰性气体去除多余的锌前驱体或氧前驱体, 时间为 1~20s。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 惰性气体可选自氮气、氩气中的一种。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 锌前驱体选自 Zn(DMP)₂、ZnCl₂、ZnMe₂、ZnEt₂ 或其衍生物中的一种。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 向反应腔内通入惰性气体, 锌前驱体, 再使用惰性气体吹扫去除多余的锌前驱体, 通过真空泵抽出。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 使用惰性气体作为载气如 N₂, 将锌前驱体如 ZnEt₂、Zn(DMP)₂、ZnCl₂ 或 ZnMe₂ 以设定的脉冲时长 0.1~2s 通入反应腔, 锌前驱体的温度为 10~30℃, 并用惰性气体对锌前驱体进行吹扫, 吹扫时间为 5-25s, 通过真空泵抽出反应腔。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 使用惰性气体作为载气如 N₂, 将锌前驱体如 ZnEt₂、Zn(DMP)₂、ZnCl₂ 或 ZnMe₂ 以设定的脉冲时长 0.1~1s 通入反应腔, 锌前驱体的温度为 10~30℃, 并用惰性气体对锌前驱体进行吹扫, 吹扫时间为 5-15s, 通过真空泵抽出反应腔。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 使用惰性气体作为载气如 N₂, 将锌前驱体如 ZnEt₂、Zn(DMP)₂、ZnCl₂ 或 ZnMe₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔, 锌前驱体的温度为 22℃, 并用惰性气体对锌前驱体进行吹扫, 吹扫时间为 10s, 通过真空泵抽出反应腔。

使用者根据具体通入的锌前驱体如其衍生物对其通入参数进行适应性调整。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 所述氧前驱体选自 DI-H₂O、O₂-Plasma 或 O₃ 中的一种。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 当氧前驱体为 DI-H₂O 时, 保持 DI-H₂O 的温度为 10~30℃, DI-H₂O 的脉冲时间为 0.1~2s。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 当氧前驱体为 DI-H₂O 时, 向反应腔内通入

DI-H₂O, 使衬底先后暴露在锌前驱体、DI-H₂O 的气氛中, 通过化学反应生成 ZnO, 再使用惰性辅助气体吹扫去除多余副反应物, 通过真空泵抽出, 形成第一层疏水导电性薄膜。

在本申请的一种实施方式中, 在形成第一层疏水导电性薄膜后, 不断沉积固定厚度的氧化锌单层, 直至形成氧化锌薄膜层。

- 5 在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 当氧前驱体为 O₂-Plasma 时, O₂-Plasma 的流量为 100~200sccm, O₂-Plasma 的脉冲时间为 5~15s。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 当氧前驱体为 O₂-Plasma 时, 向反应腔内通入电离后的 O₂-Plasma, 使衬底先后暴露在锌前驱体、O₂-Plasma 的气氛中, 通过化学反应生成 ZnO, 再使用惰性辅助气体吹扫去除多余副反应物, 通过真空泵抽出, 形成第一层疏水导电性薄膜。

在本申请的一种实施方式中, 在形成第一层疏水导电性薄膜后, 不断沉积固定厚度的氧化锌单层, 直至形成氧化锌薄膜层。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 当氧前驱体为 O₃ 时, O₃ 的流量为 100~300sccm, O₃ 的脉冲时间为 2~10s。

- 15 在本申请的一种实施方式中, 步骤 2) 中, 当氧前驱体为 O₃ 时, 向反应腔内通入 O₃, 使衬底先后暴露在锌前驱体、O₃ 的气氛中, 通过化学反应生成 ZnO, 再使用惰性辅助气体吹扫去除多余副反应物, 通过真空泵抽出, 形成第一层疏水导电性薄膜。

在本申请的一种实施方式中, 在形成第一层疏水导电性薄膜后, 不断沉积固定厚度的氧化锌单层, 直至形成氧化锌薄膜层。

- 20 在本申请的一种实施方式中, 利用锌前驱体和去离子水 DI-H₂O/氧气等离子体 O₂-Plasma/臭氧 O₃, 在源温、腔体温度、腔体压力及各管路载气流量的配合作用下, 于衬底表面逐层累积形成氧化锌薄膜层。

- 在本申请的一种实施方式中, 步骤 3) 中, 锌化后处理时, 锌前驱体经第一载气通入, 锌前驱体的温度为 10~30℃, 锌前驱体的脉冲时间为 0.1~1s, 循环次数为 10~30 个循环, 第一载气的流量为 10~100sccm。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 3) 中, 锌化后处理时, 锌前驱体经第一载气通入, 锌前驱体的温度为 24℃, 锌前驱体的脉冲时间为 0.3s, 循环次数为 20 个循环, 第一载气的流量为 30sccm。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 3) 中, 第一载气为惰性气体, 可选自氮气或氩气。

- 30 在本申请的一种实施方式中, 步骤 3) 中, 对制备的氧化锌薄膜层进行锌化后处理, 能够有效增加最后一个原子层的 ZnO 的表面粗糙度, 形成氟化处理的过渡层, 增加氟化层的粘附性。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 4) 中, 氟化后处理时, 氟前驱体经第二载气通入, 第二载气的流量为 10~100sccm, 氟前驱体的脉冲时间为 0.1~2s, 循环次数为 20~40 个循环。

- 35 在本申请的一种实施方式中, 步骤 4) 中, 氟化后处理时, 氟前驱体经第二载气通入, 第二载气的流量为 30~100sccm, 氟前驱体的脉冲时间为 0.5~2s, 循环次数为 30~40 个循环。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 4) 中, 氟化后处理时, 氟前驱体经第二载气通入, 第二载气的流量为 60sccm, 氟前驱体的脉冲时间为 1s, 循环次数为 40 个循环。

在本申请的一种实施方式中, 步骤 4) 中, 氟前驱体包括 TIF₄ 或其衍生物。

- 40 在本申请的一种实施方式中, 步骤 4) 中, 第二载气为惰性气体, 可选自氮气或氩气。

在本申请的一种实施方式中第二方面, 一种上述方法制备得到的疏水导电性薄膜, 所述

疏水导电性薄膜从下至上依次包括锌原子饱和层、氧化锌薄膜层、锌化过渡层和氟化锌表层。

在本申请的一种实施方式中，疏水导电性薄膜的厚度为 5~50nm。

在本申请的一种实施方式中，疏水导电性薄膜的厚度为 10~40nm。

在本申请的一种实施方式中，疏水导电性薄膜的厚度为 40nm。

5 在本申请的一种实施方式中，疏水导电性薄膜为氧前驱体为 O₃ 制得的 40nm 厚度的疏水导电性薄膜。

第三方面，一种复合基底，包括衬底及复合于衬底表面的疏水导电性薄膜。

第四方面，所述的疏水导电性薄膜或所述的复合基底在制备电子元器件中的应用，也在本发明的保护范围内。

10 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

（1）本发明公开了一种基于原子层沉积 ALD 工艺在衬底上形成 ZnO 疏水导电性薄膜的方法，首先，对衬底进行锌化前处理，有效增加第一层原子层的吸附饱和度，进而增加反应生成的 ZnO 薄膜的不均匀性，增加 ZnO 薄膜的疏水性；再通过合理利用锌前驱体和去离子水(DI-H₂O)/氧气等离子体(O₂-Plasma)/臭氧(O₃)，在源温，腔体温度、腔体压力及各管路载气
15 气流的配合作用下，于衬底表面逐层累积形成所需精确厚度的氧化锌薄膜；进一步对制备的氧化锌薄膜进行锌化后处理，有效增加最后一个原子层的 ZnO 的表面粗糙度，形成氟化处理的过渡层，不仅有效提高了 ZnO 薄膜的疏水性，而且有利于后续氟化后处理后提高 ZnO 薄膜的氟化程度以及增加氟化层的粘附性；最后进行表面氟化后处理，不同于传统的化学氟化反应，本申请采用 ALD 的方式进行表面氟化处理，对表面过饱和的 Zn 原子进行氟替代反应，
20 有效增加了样品表面的疏水性；同时，形成的膜层具有更小的禁带宽度，使得价带的电子更容易跃迁至导带，从而具有更好的导电性。

（2）本申请所制得的疏水导电性薄膜基于 ALD 的方式产生，该方式制备的 ZnO 薄膜具有疏水性强、膜基结合力好（不易脱落）、膜层可靠性高（无翘曲，龟裂或形变）、膜层致密性好、厚度精准可控、薄膜均匀性好、台阶覆盖率高、光学透过率高（消光系数 k 小）的特点，相比微结构，具有更强的稳定性，可以兼容各类半导体封装工艺，有效对抗环境干扰，
25 能应用于多种疏水场景且不会影响器件的光学性能，对于有无水工艺要求的精密器件，可以采用 O₂-Plasma-ALD 和/或 O₃-ALD 这两种工艺进行处理。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术
30 描述中所需要使用的附图作一简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本申请制得的疏水导电性薄膜的结构示意图；

图 2 为本申请制得的复合基底的结构示意图；

35 图 3 为实施例 2 制得的疏水导电性薄膜的接触角测试示意图；

图 4 为实施例 3 制得的疏水导电性薄膜的接触角测试示意图；

图 5 为实施例 4 制得的疏水导电性薄膜的接触角测试示意图；

图 6 为实施例 2 制得的不同厚度的疏水导电性薄膜的接触角测试示意图；

图 7 为实施例 3 制得的不同厚度的疏水导电性薄膜的接触角测试示意图；

40 图 8 为实施例 4 制得的不同厚度的疏水导电性薄膜的接触角测试示意图。

具体实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。

实施例 1

一种基于原子层沉积 ALD 工艺在衬底上形成 ZnO 疏水导电性薄膜的方法：

首先将反应腔升至 100~200℃；再将衬底放置在反应腔内，预热 100~1000s，使衬底加热至反应温度；对衬底进行锌化前处理，将锌的前驱体保持在 10~30℃ 的温度，且将具有 10~100sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 5~20s，吹扫时间为 10~20s，该过程重复 30~50 个循环。然后使用惰性气体作为载气，将锌前驱体以设定的脉冲时长 0.1~2s 通入反应腔，并用惰性气体对的锌前驱体进行吹扫，吹扫时间为 5~25s，通过真空泵抽出反应腔；继续向反应腔体中通入去离子水（DI-H₂O）或 O₂-Plasma(功率 500~1500W)或 O₃ 前驱体，形成 Thermal ZnO 或 PE-ZnO 或 O₃-ZnO，再使用惰性气体吹扫去除多余副反应物，通过真空泵抽出，形成第一层氧化锌薄膜；最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。接下来对制备的氧化锌薄膜进行锌化后处理，将锌的前驱体保持在 10~30℃ 的温度，且将具有 10~100sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 0.1~1s，重复 10~30 个循环。最后对已完成锌化处理后的 ZnO 薄膜进行氟化后处理，将氟的前驱体，通过 10~100sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 0.1~2s，重复 20~40 个循环，制得疏水导电性薄膜。

其中，惰性气体可选自氮气、氩气中的一种。锌前驱体可选自 Zn(DMP)₂、ZnCl₂、ZnMe₂、ZnEt₂ 或其衍生物中的一种。

图 1 示出本申请制得的疏水导电性薄膜 10 的结构示意图，从下至上依次包括锌原子饱和层 11、氧化锌薄膜层 12、锌化过渡层 13 和氟化锌表层 14。

图 2 示出本申请制得的复合基底的结构示意图，包括衬底 20 及复合于衬底表面的疏水导电性薄膜 10，疏水导电性薄膜 10 包括锌原子饱和层 11、氧化锌薄膜层 12、锌化过渡层 13 和氟化锌表层 14。

实施例 2

一种基于原子层沉积 ALD 工艺在衬底上形成 ZnO 疏水导电性薄膜的方法：

首先将反应腔升至 200℃；再将衬底放置在反应腔内，预热 600s，使衬底加热至反应温度；对衬底进行锌化前处理，将锌的前驱体保持在 22℃ 的温度，且将具有 40sccm 的惰性气体 N₂ 作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 10s，吹扫时间为 15s，该过程重复 40 循环。然后使用 N₂ 作为载气，将锌前驱体 ZnEt₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔，并用 N₂ 对的锌前驱体进行吹扫，吹扫时间为 10s，通过真空泵抽出反应腔；继续向反应腔体中通入去离子水（DI-H₂O）前驱体，形成 Thermal ZnO，再使用 N₂ 吹扫去除多余副反应物，通过真空泵抽出，形成第一层氧化锌薄膜；最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。接下来对制备的氧化锌薄膜进行锌化后处理，将所述锌的前驱体保持在 24℃ 的温度，且将具有 30sccm 的惰性气体作

为载气通入前驱体中，脉冲时间为 0.3s，重复 20 个循环。最后对已完成锌化处理后的 ZnO 薄膜进行氟化后处理，将氟的前驱体 TiF_4 ，通过 60sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 1s，重复 40 个循环，制得疏水导电性薄膜。

实施例 3

5 一种基于原子层沉积 ALD 工艺在衬底上形成 ZnO 疏水导电性薄膜的方法：

首先将反应腔升至 200℃；再将衬底放置在反应腔内，预热 600s，使衬底加热至反应温度；对衬底进行锌化前处理，将所述锌的前驱体保持在 22℃ 的温度，且将具有 40sccm 的惰性气体 N_2 作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 10s，吹扫时间为 15s，该过程重复 40 循环。然后使用 N_2 作为载气，将锌前驱体 ZnEt_2 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔，并用 N_2 对的
10 锌前驱体进行吹扫，吹扫时间 10s，通过真空泵抽出反应腔；继续向反应腔体以设定的脉冲时长（8-12s）通入 O_2 -Plasma（功率 500-1500W），用 Ar 进行吹扫 10s，多余的反应气体通过真空泵抽出，形成第一层 PE-ZnO 薄膜；最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。接下来对制备的氧化锌薄膜进行锌化后处理，将所述锌的前驱体保持在 24℃ 的温度，且将具有 30sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 0.3s，重复 20 个循环。最后对已完成锌化处理
15 后的 ZnO 薄膜进行氟化后处理，将氟的前驱体 TiF_4 ，通过 60sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 1s，重复 40 个循环，制得疏水导电性薄膜。

实施例 4

一种基于原子层沉积 ALD 工艺在衬底上形成 ZnO 疏水导电性薄膜的方法：

首先将反应腔升至 200℃；再将衬底放置在反应腔内，预热 600s，使衬底加热至反应温
20 度；对衬底进行锌化前处理，将所述锌的前驱体保持在 22℃ 的温度，且将具有 40sccm 的惰性气体 N_2 作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 10s，吹扫时间为 15s，该过程重复 40 循环。然后使用 N_2 作为载气，将锌前驱体 ZnEt_2 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔，并用 N_2 对的锌前驱体进行吹扫，吹扫时间 10s，通过真空泵抽出反应腔；继续向反应腔体以设定的脉冲时长（2-8s）通入 O_3 （功率 60%， O_3 -流量 150-200sccm），用 N_2 进行吹扫 10s，多余的反应气
25 体通过真空泵抽出，形成第一层 O_3 -ZnO 薄膜；最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。接下来对制备的氧化锌薄膜进行锌化后处理，将所述锌的前驱体保持在 24℃ 的温度，且将具有 30sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 0.3s，重复 20 个循环。最后对已完成锌化处理后的 ZnO 薄膜进行氟化后处理，将氟的前驱体 TiF_4 ，通过 60sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 1s，重复 40 个循环，制得疏水导电性薄膜。

30 对比例 1

首先将反应腔升至 200℃；再将衬底放置在反应腔内，预热 600s，使衬底加热至反应温度；使用 N_2 作为载气，将锌前驱体 ZnEt_2 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔，并用 N_2 对的
35 锌前驱体进行吹扫，吹扫时间为 10s，通过真空泵抽出反应腔；继续向反应腔体中通入去离子水（DI- H_2O ）前驱体，形成 Thermal ZnO，再使用 N_2 吹扫去除多余副反应物，通过真空泵抽出，形成第一层氧化锌薄膜；最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。

对比例 2

首先将反应腔升至 200℃；再将衬底放置在反应腔内，预热 600s，使衬底加热至反应温度；对衬底进行锌化前处理，将锌的前驱体保持在 22℃ 的温度，且将具有 40sccm 的惰性气体 N_2 作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 10s，吹扫时间为 15s，该过程重复 40 循环。然后
40 使用 N_2 作为载气，将锌前驱体 ZnEt_2 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔，并用 N_2 对的锌前驱体进行吹扫，吹扫时间为 10s，通过真空泵抽出反应腔；继续向反应腔体中通入去离子水

(DI-H₂O)前驱体, 形成 Thermal ZnO, 再使用 N₂ 吹扫去除多余副反应物, 通过真空泵抽出, 形成第一层氧化锌薄膜; 最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。

对比例 3

首先将反应腔升至 200℃; 再将衬底放置在反应腔内, 预热 600s, 使衬底加热至反应温度; 对衬底进行锌化前处理, 将锌的前驱体保持在 22℃ 的温度, 且将具有 40sccm 的惰性气体 N₂ 作为载气通入前驱体中, 脉冲时间为 10s, 吹扫时间为 15s, 该过程重复 40 循环。然后使用 N₂ 作为载气, 将锌前驱体 ZnEt₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔, 并用 N₂ 对的锌前驱体进行吹扫, 吹扫时间为 10s, 通过真空泵抽出反应腔; 继续向反应腔体中通入去离子水 (DI-H₂O) 前驱体, 形成 Thermal ZnO, 再使用 N₂ 吹扫去除多余副反应物, 通过真空泵抽出, 形成第一层氧化锌薄膜; 最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。接下来对制备的氧化锌薄膜进行锌化后处理, 将所述锌的前驱体保持在 24℃ 的温度, 且将具有 30sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中, 脉冲时间为 0.3s, 重复 20 个循环, 得到锌化后处理的氧化锌薄膜。

对比例 4

首先将反应腔升至 200℃; 再将衬底放置在反应腔内, 预热 600s, 使衬底加热至反应温度; 使用 N₂ 作为载气, 将锌前驱体 ZnEt₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔, 并用 N₂ 对的锌前驱体进行吹扫, 吹扫时间为 10s, 通过真空泵抽出反应腔; 继续向反应腔体以设定的脉冲时长 (8-12s) 通入 O₂-Plasma(功率 500-1500W), 用 Ar 进行吹扫 10s, 多余的反应气体通过真空泵抽出, 形成第一层 PE-ZnO 薄膜; 最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。

对比例 5

首先将反应腔升至 200℃; 再将衬底放置在反应腔内, 预热 600s, 使衬底加热至反应温度; 对衬底进行锌化前处理, 将所述锌的前驱体保持在 22℃ 的温度, 且将具有 40sccm 的惰性气体 N₂ 作为载气通入前驱体中, 脉冲时间为 10s, 吹扫时间为 15s, 该过程重复 40 循环。然后使用 N₂ 作为载气, 将锌前驱体 ZnEt₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔, 并用 N₂ 对的锌前驱体进行吹扫, 吹扫时间 10s, 通过真空泵抽出反应腔; 继续向反应腔体以设定的脉冲时长 (8-12s) 通入 O₂-Plasma(功率 500-1500W), 用 Ar 进行吹扫 10s, 多余的反应气体通过真空泵抽出, 形成第一层 PE-ZnO 薄膜; 最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。

对比例 6

首先将反应腔升至 200℃; 再将衬底放置在反应腔内, 预热 600s, 使衬底加热至反应温度; 对衬底进行锌化前处理, 将所述锌的前驱体保持在 22℃ 的温度, 且将具有 40sccm 的惰性气体 N₂ 作为载气通入前驱体中, 脉冲时间为 10s, 吹扫时间为 15s, 该过程重复 40 循环。然后使用 N₂ 作为载气, 将锌前驱体 ZnEt₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔, 并用 N₂ 对的锌前驱体进行吹扫, 吹扫时间 10s, 通过真空泵抽出反应腔; 继续向反应腔体以设定的脉冲时长 (8-12s) 通入 O₂-Plasma(功率 500-1500W), 用 Ar 进行吹扫 10s, 多余的反应气体通过真空泵抽出, 形成第一层 PE-ZnO 薄膜; 最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。接下来对制备的氧化锌薄膜进行锌化后处理, 将所述锌的前驱体保持在 24℃ 的温度, 且将具有 30sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中, 脉冲时间为 0.3s, 重复 20 个循环。得到锌化后处理的氧化锌薄膜。

对比例 7

首先将反应腔升至 200℃; 再将衬底放置在反应腔内, 预热 600s, 使衬底加热至反应温度; 使用 N₂ 作为载气, 将锌前驱体 ZnEt₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔, 并用 N₂ 对的锌前驱体进行吹扫, 吹扫时间 10s, 通过真空泵抽出反应腔; 继续向反应腔体以设定的脉冲时

长（2-8s）通入 O₃（功率 60%，O₃-流量 150-200sccm），用 N₂ 进行吹扫 10s，多余的反应气体通过真空泵抽出，形成第一层 O₃-ZnO 薄膜；最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。

对比例 8

首先将反应腔升至 200℃；再将衬底放置在反应腔内，预热 600s，使衬底加热至反应温度；对衬底进行锌化前处理，将所述锌的前驱体保持在 22℃的温度，且将具有 40sccm 的惰性气体 N₂ 作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 10s，吹扫时间为 15s，该过程重复 40 循环。然后使用 N₂ 作为载气，将锌前驱体 ZnEt₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔，并用 N₂ 对的锌前驱体进行吹扫，吹扫时间 10s，通过真空泵抽出反应腔；继续向反应腔体以设定的脉冲时长（2-8s）通入 O₃（功率 60%，O₃-流量 150-200sccm），用 N₂ 进行吹扫 10s，多余的反应气体通过真空泵抽出，形成第一层 O₃-ZnO 薄膜；最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。

对比例 9

首先将反应腔升至 200℃；再将衬底放置在反应腔内，预热 600s，使衬底加热至反应温度；对衬底进行锌化前处理，将所述锌的前驱体保持在 22℃的温度，且将具有 40sccm 的惰性气体 N₂ 作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 10s，吹扫时间为 15s，该过程重复 40 循环。然后使用 N₂ 作为载气，将锌前驱体 ZnEt₂ 以设定的脉冲时长 0.3s 通入反应腔，并用 N₂ 对的锌前驱体进行吹扫，吹扫时间 10s，通过真空泵抽出反应腔；继续向反应腔体以设定的脉冲时长（2-8s）通入 O₃（功率 60%，O₃-流量 150-200sccm），用 N₂ 进行吹扫 10s，多余的反应气体通过真空泵抽出，形成第一层 O₃-ZnO 薄膜；最后通过周期性生长得到氧化锌薄膜层。接下来对制备的氧化锌薄膜进行锌化后处理，将所述锌的前驱体保持在 24℃的温度，且将具有 30sccm 的惰性气体作为载气通入前驱体中，脉冲时间为 0.3s，重复 20 个循环。得到锌化后处理的氧化锌薄膜。

实施例 2 至实施例 4，对比例 1 至对比例 9 制备得到的薄膜的接触角的测试结果（选取 40nm 厚度的薄膜进行测试），如下表 1 所示。

接触角采用座滴法测试，采用光学接触角测量仪完成，将液滴放到薄膜样品上，液滴的图像由高分辨率相机拍摄，然后由软件自动测量角度。

表 1 不同实施例及对比例制得的 40nm 薄膜的接触角

	ALD 生长方式	锌化前处理	锌化后处理	氟化后处理	接触角
实施例 2	DI-H ₂ O	√	√	√	119.59°
对比例 1	DI-H ₂ O	×	×	×	73.16°
对比例 2	DI-H ₂ O	√	×	×	76.31°
对比例 3	DI-H ₂ O	√	√	×	90.76°
实施例 3	O ₂ -Plasma	√	√	√	120.16°
对比例 4	O ₂ -Plasma	×	×	×	75.16°
对比例 5	O ₂ -Plasma	√	×	×	84.36°
对比例 6	O ₂ -Plasma	√	√	×	94.00°
实施例 4	O ₃	√	√	√	122.74°
对比例 7	O ₃	×	×	×	75.05°
对比例 8	O ₃	√	×	×	90.76°
对比例 9	O ₃	√	√	×	96.73°

图 3 至图 5 分别为实施例 2 至实施例 4 制得的疏水导电性薄膜的接触角测试示意图；当

薄膜厚度为 40nm 时，其接触角分别为 119.59°、120.16° 和 122.74°。

图 6 至图 8 分别为实施例 2 至实施例 4 制得的不同厚度的疏水导电性薄膜的接触角测试示意图；由图可知，随着薄膜厚度由 10nm 生长至 40nm 时，其疏水性能越好。

实施例 4 和对比例 9 制得的薄膜（40nm）的方阻 Rs 和电阻率 P 的测试结果，如下表 2 所示。

采用数字式四探针测试仪进行薄膜方阻及电阻率的检测。数字式四探针测试仪由主机、测试台、四探针探头、计算机等部分组成，测量数据既可由主机直接显示，亦可由计算机控制测试采集测试数据到计算机中加以分析，然后以表格方式统计分析显示测试结果。

在常温环境，将薄膜样品放置于四探针测试仪的样品台上，手动调整探针，下压至样品表面。校准后测试薄膜的方阻值。通过方阻值计算出对应的电阻率。

表 2 氟化后处理对薄膜的方阻 Rs 和电阻率 P 的影响

测试点位	有氟化后处理		无氟化后处理	
	Rs（Ω/□）	P（μΩ·cm）	Rs（Ω/□）	P（μΩ·cm）
1	205	79.4	291	203.7
2	210	79.5	465	381.3
3	210	53.2	266	263.3
4	210	72.6	274	213.7
5	212	52.6	399	375.1
6	212	72.4	348	285.4
7	207	42.5	288	265
8	204	57.7	276	215.3
9	214	60.6	372	282.7
平均	209.33	63.4	331	276.2

由表 2 数据可知，经氟化处理后，薄膜的导电性明显增加。

由表 1 和表 2 的数据可知，采用 O₃ 生长方式经锌化前处理、锌化后处理和氟化后处理制得的 40nm 薄膜具有优异的疏水性能和导电性能。

还需要说明的是，在本文中，诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来，而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含。

以上结合具体实施方式和范例性实例对本申请进行了详细说明，不过这些说明并不能理解为对本申请的限制。本领域技术人员理解，在不偏离本申请精神和范围的情况下，可以对本申请技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进，这些均落入本申请的范围内。本申请的保护范围以所附权利要求为准。

权利要求书

- 1、一种疏水导电性薄膜，其特征在于，所述疏水导电性薄膜（10）从下至上依次包括锌原子饱和层（11）、氧化锌薄膜层（12）、锌化过渡层（13）和氟化锌表层（14）。
- 2、一种权利要求 1 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
 - 5 1）对衬底表面进行锌化前处理，形成锌原子饱和层；
 - 2）向反应腔中交替通入锌前驱体和氧前驱体，并通入惰性气体吹扫，在锌原子饱和层表面生长形成氧化锌薄膜层；
 - 3）对氧化锌薄膜层进行锌化后处理形成锌化过渡层；
 - 4）对锌化过渡层进行氟化后处理形成氟化锌表层。
- 10 3、根据权利要求 2 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，步骤 1）中，在对衬底表面进行锌化前处理时，锌前驱体的温度为 10~30℃，锌前驱体的脉冲时间为 5~20s，循环次数为 30~50 个循环。
- 4、根据权利要求 2 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，步骤 2）中，向反应腔中交替通入以惰性气体作为载气的锌前驱体和以惰性气体作为载气的氧前驱体，并于交替通入的锌前驱体和氧前驱体之间通入惰性气体进行吹扫，在锌原子饱和层表面生长形成氧化锌薄膜层。
- 15 5、根据权利要求 2 或权利要求 3 或权利要求 4 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，所述锌前驱体选自 Zn(DMP)_2 、 ZnCl_2 、 ZnMe_2 、 ZnEt_2 或其衍生物中的一种。
- 6、根据权利要求 2 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，步骤 2）中，所述氧前驱体选自 $\text{DI-H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2\text{-Plasma}$ 或 O_3 中的一种。
- 20 7、根据权利要求 6 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，所述氧前驱体为 $\text{DI-H}_2\text{O}$ 时，保持 $\text{DI-H}_2\text{O}$ 的温度为 10~30℃， $\text{DI-H}_2\text{O}$ 的脉冲时间为 0.1~2s；所述氧前驱体为 $\text{O}_2\text{-Plasma}$ 时， $\text{O}_2\text{-Plasma}$ 的流量为 100~200sccm， $\text{O}_2\text{-Plasma}$ 的脉冲时间为 5~15s；所述氧前驱体为 O_3 时， O_3 的流量为 100~300sccm， O_3 的脉冲时间为 2~10s。
- 25 8、根据权利要求 2 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，步骤 3）中，锌化后处理时，锌前驱体经第一载气通入，锌前驱体的温度为 10~30℃，锌前驱体的脉冲时间为 0.1~1s，循环次数为 10~30 个循环。
- 9、根据权利要求 2 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，步骤 4）中，氟化后处理时，氟前驱体经第二载气通入，氟前驱体的脉冲时间为 0.1~2s，循环次数为 20~40 个循环。
- 30 10、根据权利要求 2 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，所述疏水导电性薄膜的厚度为 5~50nm。
- 11、根据权利要求 10 所述的疏水导电性薄膜的制备方法，其特征在于，所述疏水导电性薄膜的厚度为 10~40nm。
- 35 12、一种包含权利要求 1 所述的疏水导电性薄膜的复合基底，其特征在于，所述复合基底包括衬底（20）及复合于衬底（20）表面的疏水导电性薄膜（10）。
- 13、权利要求 1 所述的疏水导电性薄膜或权利要求 12 所述的复合基底在制备电子元器件中的应用。