

文章编号:1674-2869(2011)09-0004-03

硅基上图案化自组装膜的制备及表征

熊芳馨,陈春晓,刘善堂*

(绿色化工过程教育部重点实验室,武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

摘要:基底上图案化纳米薄膜的制备在微观结构设计领域有广泛应用,在硅基上制备端基为乙烯基的自组装单层膜,利用铜丝电氧化以及高锰酸钾混合溶液氧化,制备不同端基表面的单、双层自组装膜.采用红外光谱(FTIR)、接触角以及原子力显微镜(AFM)对所制备的薄膜进行表征.红外检测结果表明:乙烯基表面经氧化后转变为羧基表面,氧化前后接触角从 58.1° 转变为 19.9° ,说明薄膜的亲水性有明显的变化,原子力显微镜扫描得到薄膜的表面形貌,可观察到不同薄膜表面之间的相位及高度变化.结果表明:自组装技术与电氧化法相结合能够有效地制备出不同性质的图案化表面,以用于未来微纳米器件等领域的研究.

关键词:硅基薄膜;电氧化;自组装

中图分类号:Q611.4;Q653

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.002

0 引言

自组装技术可以通过控制末端基团的类型和自组装膜的结构等方法来制备具有特殊功能和用途的表面,这一特性使其在有序纳米结构材料与器件方面得到了广泛地应用^[1-5].随着现代科学技术的发展,微米和纳米尺度表面的微加工或图案化已经引起了人们广泛关注.纳米结构或器件制备的基础,就是要定向地制备出具有不同功能端基的图案化分子自组装膜^[6-9],在此基础上利用不同端基的不同性质,在这些功能化的表面发生多种化学结合反应,制备功能纳米结构^[10-12].

本实验采用铜丝电氧化^[13]与高锰酸钾溶液氧化^[14]相结合的方法,在亲水化处理后的硅基底上,以辛烯基三氯硅烷以及十八烷基三氯硅烷作为硅烷试剂,采用液相硅烷化,分步骤制备了平整均实的乙烯基自组装膜以及同一平面上端基的图案化单-双层膜.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验所用的基底材料为高掺杂 P 型单晶硅基,购于上海智研电子科技有限公司.十八烷基三氯硅烷(Octadecyltrichlorosilane,简称 OTS),纯度为 90%,购自 Aldrich 公司.其余试剂包括:甲苯(C_6H_6 ,天津市大茂化学试剂厂)、丙酮

(CH_3COCH_3 ,天津市东丽区天大化学试剂厂)、过氧化氢(H_2O_2 ,天津市大茂化学试剂厂)、浓硫酸(H_2SO_4 ,质量分数大于 98%,开封东大化工有限公司试剂厂)均为分析纯.氮气和氩气含量均为 99.995%,购自武汉华星工业技术有限公司.去离子水经装置(UPH-II-10 型优普超纯水机)净化后使用,电阻率为 $18.00 M\Omega \cdot cm$.红外光谱在傅立叶变换显微红外/拉曼光谱仪(VERTEX 70,德国 Bruker 公司)上测定,AFM 观测采用 Veeco-DI Multimode Nanoscope 3D SPM 型(美国维 Veeco 公司)扫描探针显微镜.

1.2 实验方法

1.2.1 基底的预处理 将硅基底依次在丙酮、无水乙醇中超声清洗 5 min,再将基底置于 Piranha 溶液[质量分数为 98% H_2SO_4 :质量分数为 30% $H_2O_2 = 4:1(V/V)$]中 $80^\circ C$ 加热处理 30 min,直至无气泡产生,取出后用超纯水清洗,高纯氮气吹干.

1.2.2 溶剂的提纯 在 250 mL 的圆底烧瓶中,放置 2 g 金属钠,100 mL 分析纯甲苯,3 g 二苯甲酮, $120^\circ C$ 回流,待瓶中溶液变蓝,产物收存于玻璃瓶中,用一橡皮塞或磨口塞塞住.

1.2.3 乙烯基表面自组装膜的制备 在氩气保护下将亲水化处理后的硅基浸入到新配制的 1 mmol/L 的辛烯基三氯硅烷/甲苯溶液中, $20^\circ C$ 下反应 30 min.取出后依次放入甲苯、无水乙醇中

收稿日期:2011-05-22

作者简介:熊芳馨(1986-),女,河南信阳人,硕士研究生.研究方向:纳米多层膜.

指导老师:刘善堂,教授,博导.研究方向:绿色化工过程与工艺.

超声清洗 3 min,用超纯水清洗,高纯氮气吹干.

1.2.4 单-双层模板的制备 将上步制得的样品连接正极,亲水化处理后的细铜丝作为负极,同时以水作为电解质,通电电压为 5 V,接触氧化时间 2 min. 得到部分氧化为羧基端基的单层膜模板. 再将样品浸入到新配制的 1 mmol/L 的十八烷基三氯硅烷/甲苯溶液中自组装 30 min,取出后先后以甲苯、无水乙醇超声清洗 5 min,超纯水清洗,高纯氮气吹干. 即得到阶梯状双层膜模板.

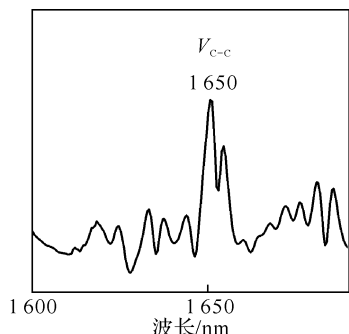
1.2.5 单-双层模板的表面修饰 配制新鲜的混酸溶液,其中高锰酸钾 0.5 mmol/L,高碘酸钠 19.5 mmol/L,碳酸钾 1.8 mmol/L. 将制备好的双层膜浸入新配置的混酸溶液中,60 °C 下恒温氧化,每 12 h 更换一次新配置的混酸溶液,连续氧化 48 h,取出后用稀盐酸超声清洗,超纯水冲洗,高纯氮气吹干. 得到不同表面亲水性的单-双层膜模板.

1.2.6 单-双层自组装膜的表征 采用红外光谱法,检测不同端基表面的多层膜,通过不同端基的红外吸收峰的不同,来判断薄膜的组装以及表面改性. 采用接触角测量的方法,检测薄膜对纯水接触角的变化,说明其亲水性的变化,进而说明薄膜表面端基的变化. 原子力显微镜检测薄膜的表面形貌,通过高度图以及相位图分析薄膜表面端基的变化.

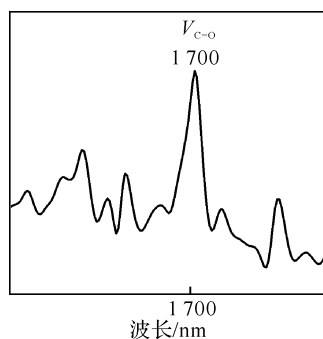
2 结果与讨论

2.1 红外检测

图 1 是端基分别为乙烯基和羧基自组装膜的红外光谱图. 在图 1(a)中,1 650 cm^{-1} 附近出现的峰对应于脂肪族 C=C 的伸缩振动吸收峰,从而说明乙烯基自组装膜已成功地组装在硅基底. 图 1(b)中,1 700 cm^{-1} 附近出现的峰为羧酸中 C=O 键的伸缩振动吸收峰,与文献^[15]中相一致. 这说明自组装膜表面的乙烯基已成功地氧化为羧基.



(a) 端基为—C=C 的自组装膜红外光谱



(b) 端基为—COOH 的自组装膜的红外光谱

图 1 端基为—C=C 和—COOH 的自组装膜的红外光谱
Fig. 1 The FTIR of SAMs with —C=C and —COOH terminated group

2.2 接触角检测

如图 2(a)所示,当水滴滴在端基为乙烯基的自组装膜表面时,可以看出水滴呈半球状,不能很好地铺展开,通过软件测得其表面接触角为 $(58.14 \pm 1.5)^\circ$,这说明所制得乙烯基表面具有较强的疏水性. 当乙烯基薄膜在一定的实验条件下氧化为羧基端基表面后,纯水在其表面的接触角发生了相应的变化. 如图 2(b)所示,水滴接触到膜表面后,能够较好地铺展开来,测得其表面接触角为 $(19.94 \pm 1.0)^\circ$,与文献中^[15-16]数据一致,说明乙烯基经氧化后得到的羧基表面具有很好的亲水性.



(a) 端基为—C=C 的自组装膜的接触角检测



(b) 端基为—COOH 的自组装膜的接触角检测

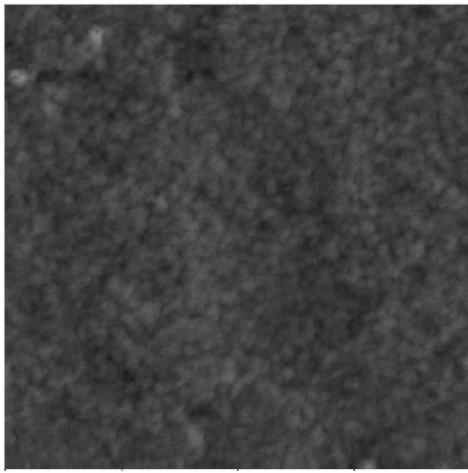
图 2 端基为—C=C 和—COOH 的自组装膜的接触角

Fig. 2 The contact angle of —C=C and —COOH terminated SAM

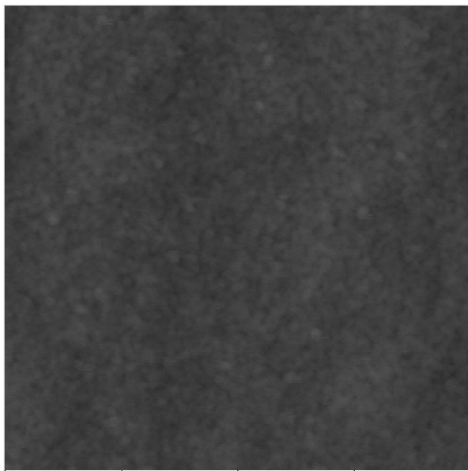
2.3 原子力显微镜检测

图 3 是硅基表面端基为乙烯基的单层膜的 AFM 图,图 3(a)为分析纯甲苯做自组装溶剂制备的辛烷基三氯硅烷单层膜的 AFM,其表面粗糙度为 0.579 nm,图 3(b)为经蒸馏提纯后的甲苯做自

组装溶剂制备的辛烯基三氯硅烷单层膜的 AFM, 其表面粗糙度为 0.317 nm. 结果表明, 溶剂的含水量对单层膜表面粗糙度有较大的影响. 这是由于当溶剂中所含的水较多时, 硅烷的氯代基会与溶液中的水反应而发生水解, 生成羟基. 溶液中的硅烷试剂之间的羟基发生缩合、脱水, 从而形成团聚, 在自组装的过程中被组装在薄膜表面, 造成表面的不平整, 提高了薄膜的粗糙度. McGovern^[17] 等研究发现, OTS 水解形成单层膜的最佳条件是: 每 100 mL 溶剂中含有 0.15 mg 的水.



(a) 分析纯甲苯作溶剂



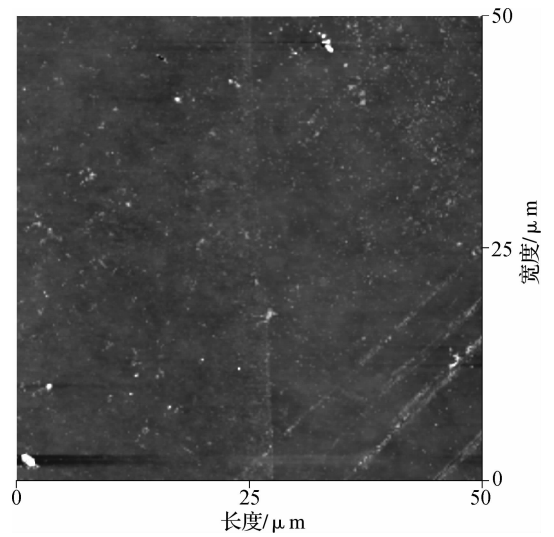
(b) 蒸馏提纯后的甲苯作溶剂

图 3 硅基底上端基为乙烯基的自组装膜的 AFM 图

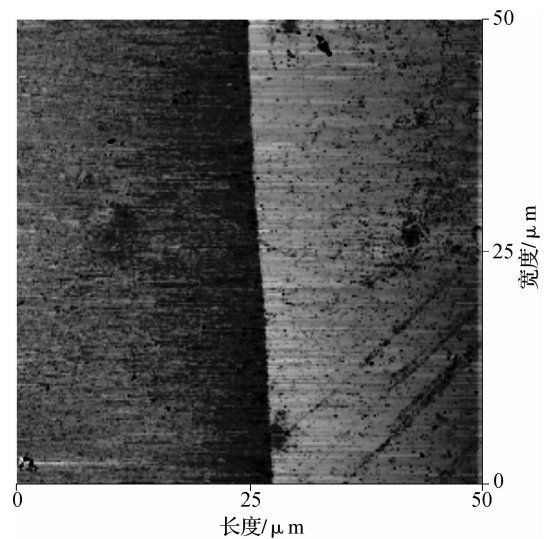
Fig. 3 AFM images of the $-C=C-$ terminated SAM form on silicon wafer

图 4 为经细铜丝电氧化后单层膜的 AFM. 图 4(a) 为形貌图, 从图中可观察到薄膜没有明显的高度变化, 这表明自组装膜的表面处在同一水平高度上, 并不存在单-双层的差别. 图 4(b) 为相位图, 从图中可观察到明显的分界面. 这是由于 AFM 针尖在薄膜表面运动时的表面粘附力发生明显变化, 造成了图中相位变化的现象, 这说明界面两边是完全不同的表面端基. 薄膜表面端基不

同, 其对 AFM 针尖在表面运动时产生的粘附力也不同. 相位的变化正说明了铜丝氧化后薄膜的表面端基发生了变化.



(a) 高度图



(b) 摩擦力图

图 4 经细铜丝电氧化后单层膜的 AFM 图

Fig. 4 AFM images of the SAM oxidized by fine copper wire

图 5 为单-双层膜模板的 AFM 图. 从图 5(a) 高度图中可观察到双层膜区域与单层膜区域有明显高度差别, 中间区域偏高, 正是铜丝氧化后再经过 OTS 自组装的双层膜区域, 其宽度在 60 nm 左右; 从图 5(b) 相位图中可观察到薄膜表面粘附力的变化, 说明该表面为端基不同的薄膜组成. 由于 $-C=C$ 与 $-CH_3$ 均为疏水基团, 其对 AFM 针尖的粘附力变化不是非常大, 因此在相位图中的相位变化也不是十分明显.

图 6 为经细铜丝电氧化后单层膜的显微镜图, 从图中可观察到, 经铜丝氧化后的薄膜表面具有很好的亲水性, 水能够均匀地分布在氧化后的

区域,而两侧没有氧化的部分则仍是疏水的.图7为经高锰酸钾混合溶液氧化后的单-双层膜的显微镜图.从图中可知,经高锰酸钾混合溶液氧化后,两侧原本为输水乙烯基的单层膜表面显示出良好

的亲水性.而中间端基为甲基的双层膜表面则保持了其疏水的性质.Hoepener等人^[13]采用TEM铜网作为导电介质,在OTS单层膜上通电氧化,得到网状亲水模板.

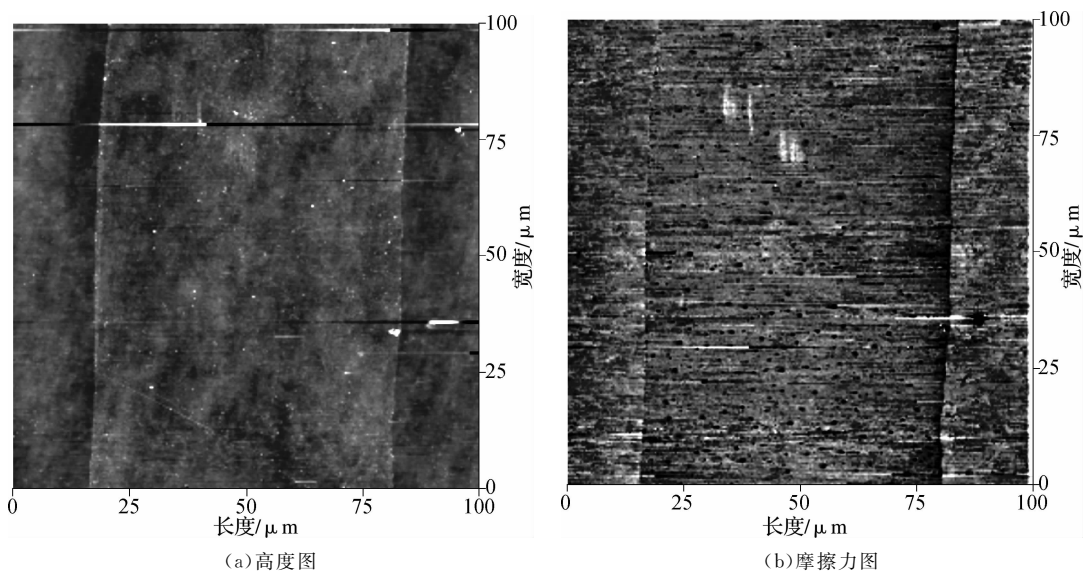


图5 单-双层膜模板的AFM图

Fig. 5 AFM images of the multilayer film pattern

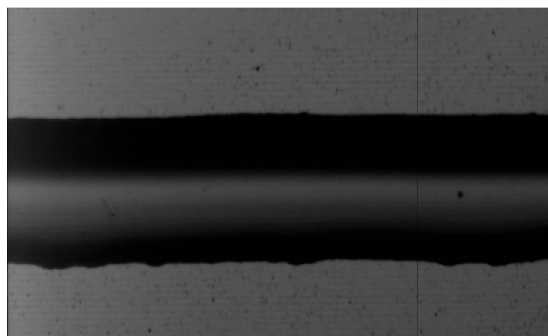


图6 经细铜丝电氧化后单层膜的光学显微镜图

Fig. 6 Optical microscopy images of the SAM oxidized by fine copper wire

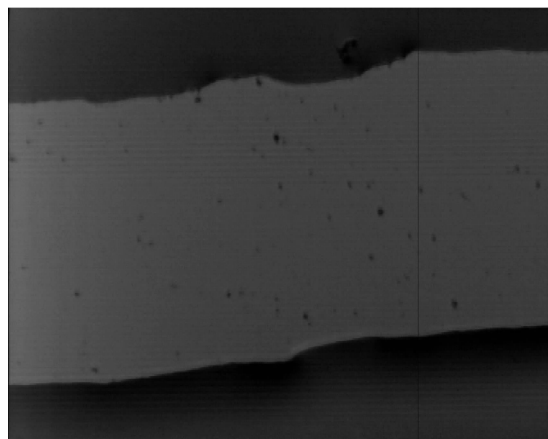


图7 经高锰酸钾溶液氧化后单-双层膜的光学显微镜图

Fig. 7 Optical microscopy images of the multilayer film oxidized by Potassium permanganate

3 结语

在亲水化处理后的硅基底上,采用液相硅烷法,制备了平整均实的乙烯基自组装膜.采用铜丝氧化法,将端基为乙烯基的自组装单层膜局部氧化,再以十八烷基三氯硅烷为成膜试剂,在该单层膜的局部亲水表面自组装双层膜.将该单-双层自组装膜在高锰酸钾混合溶液中60℃下水解48h后,得到了局部具有良好亲水性的端基为羧基的自组装膜.

实验表明,降低有机溶剂的含水量能够有效地降低硅烷薄膜的表面粗糙度;电氧化法与高锰

酸钾溶液氧化法均能对乙烯基薄膜进行表面改性,且电氧化法适用于局部、图案化的氧化,而高锰酸钾溶液适用于大面积的表面氧化.经氧化后的表面可以应用于表面离子吸附、纳米粒子诱导沉积等进一步研究.

参考文献:

- [1] Wang W, Gutu T, Gale D K, et al. Self-Assembly of Nanostructured Diatom Microshells into Patterned Arrays Assisted by Polyelectrolyte Multilayer Deposition and Inkjet Printing [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 4178-4179.
- [2] 徐常龙, 曹小华, 柳闽生. 自组装单层膜的研究 [J].

- 江西师范大学学报,2009,33(2):170-174.
- [3] 于志伟,苗鸿雁,谈国强,等.自组装单层膜技术制备纳米晶态薄膜[J].材料科学与化学工程,2008,26(2):316-320.
- [4] Zachary A, Levin G, Mrksich M. Combining self-assembled monolayers and mass spectrometry for applications in biochips[J]. *Annu Rev*, 2008(1):767-800.
- [5] Byun M, Bowden N B, Lin Z. Hierarchically Organized Structures Engineered from Controlled Evaporative Self-Assembly[J]. *Nano Lett*, 2010, 10(8):3111-3117.
- [6] Fowlkes J D, Kondic L, Diez J, et al. Self-Assembly versus Directed Assembly of Nanoparticles via Pulsed Laser Induced Dewetting of Patterned Metal Films[J]. *Nano Lett*, 2011, 11(6):2478-2485.
- [7] Heo D M, Yang M, Kim H, et al. Tip Dependence of the Self-Assembly in Dip-Pen Nanolithography [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113:13813-13818.
- [8] Morris C J, Alexander A. Patterning NHS-Terminated SAMs on Germanium [J]. *Langmuir*, 2011, 27:6486-6489.
- [9] Tucker E Z, Gorman C B. Terminal Alkynes as an Ink or Background SAM in Replacement Lithography: Adventitious versus Directed Replacement [J]. *Langmuir*, 2010, 26(18):15027-15034.
- [10] 梁山,陈森.图案化 TiO₂ 薄膜的制备技术[J].化学进展,2008,20(11):1659-1664.
- [11] 谈国强,贺中亮,苗鸿雁,等.自组装制备二氧化铪图案化薄膜[J].无机化学学报,2009,25(10):1853-1857.
- [12] 刘铮铮,王琦,刘鑫,等.自组装单分子膜的末端基团对化学气相沉积铜薄膜的影响[J].材料科学与工程学报,2008,26(4):545-549.
- [13] Hoepfner S, Maoz R, Sagiv J. Contact Electrochemical Replication of Electrochemically Printed Monolayer Patterns[J]. *Adv Mater*, 2006, 18:1286-1290.
- [14] Wen K, Maoz R, Cohen H, et al. Postassembly Chemical Modification of a Highly Ordered Organosilane Multilayer; New Insights into the Structure, Bonding, and Dynamics of Self-Assembling Silane Monolayers[J]. *ACS Nano*, 2008(2):579-599.
- [15] Chowdhury D, Maoz R, Sagiv J. Wetting driven self-assembly as new approach to template-guided fabrication of metal nanopatterns [J]. *Nano Lett*, 2007, 7(6):1770-1778.
- [16] Steiner G, Moller H, Savchuk O, et al. Characterisation of ultra-thin polymer films by polarisation modulation FTIR spectroscopy [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2001, 563/564:273-277.
- [17] McGovern M E, Kallury K M R, Thompson M. Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane [J]. *Langmuir*, 1994, 10(10):3607-3614.

Preparation and characterization of patterned SAMs on silicon wafer

XIONG Fang-xin, ZHAO Jing, LIU Shan-tang

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Preparation of patterned SAMs on silicon wafer had a wide range of applications to the microstructure design. In this work, we prepared vinyl terminated self-assembled monolayer on the silicon, which was then employed to prepare different end-surface of single-double self-assembled monolayers by the combination of copper electro-oxidation and mixed solution of potassium permanganate oxidation. The resultant SAMs were characterized within frared spectroscopy (FTIR), contact angle and atomic force microscope (AFM). The FTIR results indicated that the vinyl terminated surface was oxidated to carboxyl terminated surface. The contact angle changed from 58.1° to 19.9° showed that the membrane was obviously changed to high hydrophilicity. The morphological structures of SAMs was successfully observed with AFM, which displayed the height and phase differences between the films. The study demonstrates that the combination of self-assembly and electro-oxidation can be used to prepare different types of patterned surfaces for micro-nano devices and other research fields in future.

Key words: thin films on silicon wafer; electro-oxidation; self-assemble