

单晶硅表面有机硅烷/ Ag_2O 纳米微粒 复合自组装膜的制备和表征*

王金清, 杨生荣**, 王 博, 陈 淼

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 利用分子自组装成膜技术, 在单晶硅表面制备了有机硅烷/ Ag_2O 纳米微粒复合膜. 应用接触角测定仪、原子力显微镜和 X 射线光电子能谱仪分析表征了薄膜的组成和结构. 结果表明, 通过硅烷偶联剂 3-氨基-三乙氧基硅烷在单晶硅基底表面的成功组装, 获得了较为均匀的硅烷化表面, 而 Ag_2O 纳米微粒可在硅烷化表面成功地进行组装, 并呈亚单层排布.

关键词: 单晶硅; 3-氨基-三乙氧基硅烷 (APS); 自组装膜; Ag_2O 纳米微粒; 表征

中图分类号: O647 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Ag_2O /Organosilicone Self-assembled Composite Film*

Wang Jinqing, Yang Shengrong**, Wang Bo, Chen Miao

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of
Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The composite film of nanometer Ag_2O /silane coupling reagent aminopropyltriethoxy-silane (CH_3O)₃Si(CH₂)₃NH₂ was prepared on single-crystal silicon by the self-assembly of silane on the hydroxylated substrate followed with the deposition of nanometer Ag_2O on the silane SAMs from an aqueous Ag_2O gel. The resultant composite film was characterized by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The contact angles of distilled water on the silane SAMs and the composite film were measured to compare the surface states. The experiment shows that the nanometer Ag_2O can be easily incorporated in the silane SAMs and lead to changed surface state of the composite film. Nanometer Ag_2O crystallites in a size of about 20 nm distribute quite uniformly in the composite film. It was anticipated that the composite film might find application to the protection of single-crystal Si substrate in MEMS devices and also propose a novel single electron device structure based on nanoscale Ag_2O colloidal particles.

Key words Self-assembly monolayer, 3-Aminopropyltriethoxy-silane, Nanometer Ag_2O , Characterization

1 引 言

各种硅基器件构成了现代电子与信息产业的基

石^[1]. 从纳米电子学的角度而言, 硅基纳米的制备十分重要. 采用有机自组装成膜技术, 通过固(气)液界面间的化学吸附, 可在固体表面形成连续和紧

* 国家自然科学基金资助项目(50023001). ** 通讯联系人, E-mail: SRYang@ns.lzb.ac.cn

收稿日期: 2001-12-26; 修回日期: 2002-04-22.

密排列的二维有序自组装单层膜,而利用单层膜表面功能基团的反应活性,能够制备出高度有序、紧密堆积且具有功能性的纳米器件。由于其制备方法简单,适于大规模生产,因而在工业上有着广阔的应用前景^[2]。在硅表面上组装金属氧化物纳米微粒可以构筑纳米级的金属氧化物/半导体复合结构,进而构筑纳米电子器件^[3]。Satyanarayana 等报道^[4],银类化合物的非晶结构中较高的空隙体积以及增强的载流子浓度(Enhanced carrier concentration)使得该类化合物比起现有的快离子导体(Fast ion conductors)具有更高的离子电导率。有鉴于此,我们尝试通过自组装在硅表面制备有机硅烷/Ag₂O 纳米微粒复合膜,以便为纳米电子器件的构筑提供实验参考。

2 实 验

2.1 原 料

3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(3-Aminopropyltriethoxysilane, 简记为 APS), 纯度为 99%, Fluka 公司产品, 直接使用; 分析纯硝酸银(AgNO₃)由天津市化学试剂二厂生产; 采用优级纯丙酮作为溶剂, 其它试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化。

2.2 基底表面的羟基化

采用单晶硅片 Si(111) 作为基底(购自北京有色金属研究院), 按如下步骤进行羟基化: ① 在三氯乙烯、丙酮、超纯水中各超声清洗 2 min, 超纯水充分冲洗; ② 在 Piranha 溶液(98% H₂SO₄ 与 30% H₂O₂ 的 4:1 (体积比) 混合液)中, 于 90℃ 下浸渍 30 min; ③ RCA 方法处理, 即先在 49% HF:40% NH₄F=1:7 的溶液中浸渍 1 min, 超纯水充分冲洗后, 在 NH₃·H₂O:H₂O₂:H₂O=1:1:5 的溶液中, 于 80℃ 下浸渍 10 min, 再在 HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:6 的溶液中于 80℃ 下浸渍 10 min。

2.3 Ag₂O 水溶胶的制备

将等体积的 AgNO₃(0.8 mmol/L) 水溶液和 NaOH(0.8 mmol/L) 的水溶液直接混合并剧烈搅拌, 制得 Ag₂O 水溶胶^[5]。所制备的胶体 Ag₂O 微粒大小较为均匀, 平均尺寸约为 3~5 nm。

2.4 有机硅烷/Ag₂O 纳米微粒复合膜的制备

将羟基化的单晶硅片浸入 0.5 mmol/L 的 APS 苯溶液中并放置 12 h。取出后, 依次用氯仿、丙酮和超纯水洗涤, 经氮气吹干后置于烘箱中, 于 120℃ 保温 30 min^[6], 即获得稳定的 APS 自组装单分子膜(APS-SAMs)。将经 APS 修饰后的基片浸入 Ag₂O 水

溶胶中 1 h, 取出后用超纯水和无水乙醇冲洗, 即可制得 APS-SAMs/Ag₂O 纳米微粒复合膜。

2.5 结构表征

薄膜的水接触角在 CA-A 型接触角测定仪(日本协和科学株式会社研制)上测定, 采用黄色光源, 在室温(20~25℃)及相对湿度 40%~50% 下进行测定, 每个样品至少进行 5 次平行测试, 取平均值。

在 LI16-E 型椭圆偏振光测厚仪(美国 GAERTNER 公司产)上测定 APS 自组装单分子膜的厚度, 用 He-Ne 激光源, 波长 632.8 nm, 入射角 70°, 起偏角 45°, 测量时 APS 单分子膜的折光系数选为 1.42。

采用 PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)(美国物理电子公司产)对 APS-SAMs 及 APS-SAMs/Ag₂O 复合膜的化学组成和状态进行表征, 以 Mg Kα 线作为激发源, 通过能量约 29.0 eV, 腔内真空度小于 1.33 μPa, 以污染碳的结合能 284.6 eV 作为内标。

在 SPA400 型原子力显微镜(日本 Seiko 公司产)上观察薄膜表面形貌, 采用矩形悬臂梁, 臂长 200 μm, 针尖长度 3 μm, 弹性系数 20 N/m, 扭曲系数 100 N/m, 共振频率 150 Hz。采用 DFM 模式进行扫描成像分析。

3 结果与讨论

润湿性是固体材料表面的重要物理性质之一。由于接触角对表面状况十分敏感, 因此, 可通过测量表面水接触角来了解材料表面的结构和组成变化^[7,8]。单晶硅及其表面自组装膜与蒸馏水的接触角列于表 1。可以看出, 用 Piranha 溶液清洗后的单晶硅表面的水接触角为 5°~6°, 具有极高的亲水性, 表明单晶硅表面的有机吸附物已被除去并被羟基

表 1 单晶硅及其表面自组装膜的水接触角

Table 1 Water contact angles on the surfaces of single crystal and modified single crystal Si

Surface	Contact angle / (°)
Si	5
APS/Si	45
APS-SAMs/Ag ₂ O	15

化, 这对 APS 的组装具有重要作用。当单晶硅表面形成 APS-SAMs 后, 接触角增大到 45°。文献报道的 APS 硅烷化表面的水接触角数据差别较大, 21°~

70°^[9-13]. 接触角的巨大差别表明,用不同方法获得的硅烷化表面的状况差别很大. 一般认为,接触角较大反映了表面的高分子化和重构,致使亚甲基外露^[9]. 我们得到的 APS-SAMs 表面主要以氨基为末端基团,这对纳米 Ag₂O 微粒的组装十分有利. 复合自组装 Ag₂O 纳米微粒之后的表面的水接触角约为 15°,接触角变化较大,表明 Ag₂O 纳米微粒已成功地组装到硅烷化表面. 上述过程如图 1 所示.

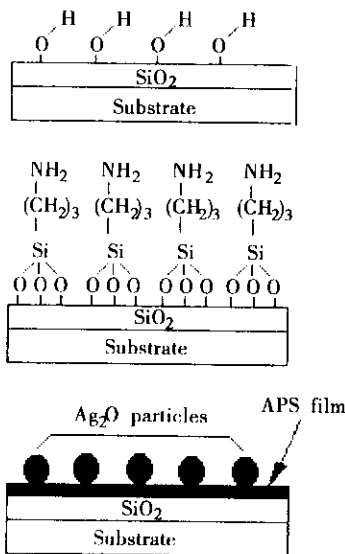


图 1 单晶硅表面羟基化、APS-SAMs 及 APS-SAMs/Ag₂O 的形成过程示意图

Fig. 1 Schematic of hydroxylation and formation of APS-SAMs and APS-SAMs/Ag₂O

采用椭圆偏振光测厚仪测得 APS-SAMs 的厚度约为 0.58 nm,这与文献^[14]的结果吻合良好.

图 2 为 APS-SAMs 及 APS-SAMs/Ag₂O 的 AFM 形貌. 由图 2 可见,APS-SAMs 表面非常平整和均一(图 2a)表面的均方根粗糙度(RMS)约为 0.15nm. 图 2b 则表明,Ag₂O 纳米微粒已成功地组装到 APS-SAMs 表面并呈亚单层分布;其中 Ag₂O 纳米微粒的最大尺寸约为 20 nm,这比徐冉等人报道^[5]的 Ag₂O 溶胶中 Ag₂O 纳米微粒的尺寸分布范围(3~5 nm)大许多,说明 Ag₂O 纳米微粒组装到硅烷化表面时发生了团聚.

图 3 为 APS-SAMs 及 Ag₂O/APS-SAMs 的 XPS 图谱. 在 399.2 eV 处出现了 N1s 强峰(图 3a),归属于 APS 中的 N(-NH₂),这表明硅表面已经成功地实现了硅烷化. 文献^[10]中在 401.0 eV 处出现了 N1s 的 XPS 谱峰,作者将它归属于质子化的胺基. 由此推测,在我们的工作中,胺基并未被质子化或极少被质子化,这有利于 Ag₂O 纳米微粒的组装. O1s 的 XPS 图谱中仅在 532.1 eV 处出现了一个单峰(图 3b),归属为硅表面 SiO₂ 中的氧^[15]. 图 3c 中的 O1s 的 XPS 谱峰分别出现于 531.8 和 530.6 eV,前者归属于 Si-O 的氧元素^[15],后者则归属于 Ag₂O 中的氧元素,与标准图谱数据基本一致. 图 3d 中位于 366.8 和 373.0 eV 的 Ag3d 的双峰(3d_{5/2} 与 3d_{3/2})对应于 Ag⁺,这与标准图谱数据基本一致. 据此可以推测,纳米 Ag₂O 微粒已成功地组装到了单晶硅的硅烷化表面.

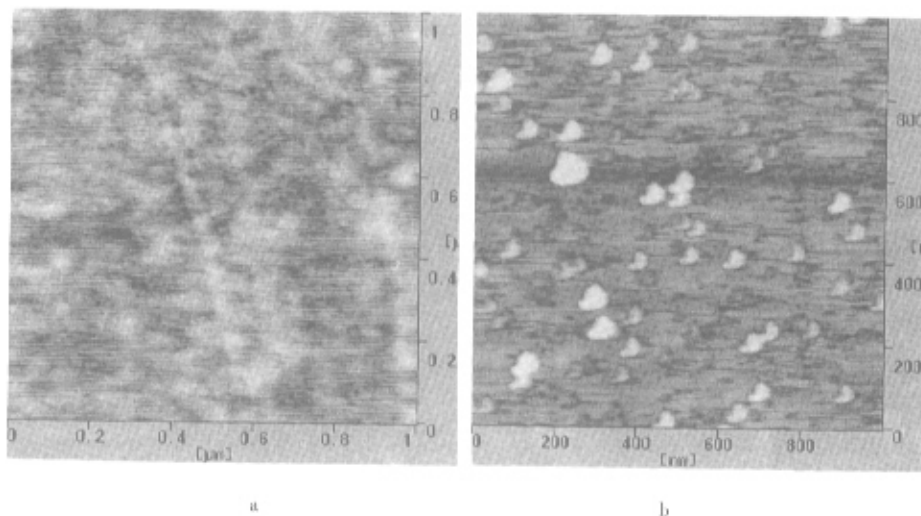


图 2 单晶硅表面 APS-SAMs (a)及 APS-SAMs/Ag₂O (b)的 AFM 形貌

Fig. 2 AFM morphologies of the APS-SAMs (a) and APS-SAMs/Ag₂O (b)

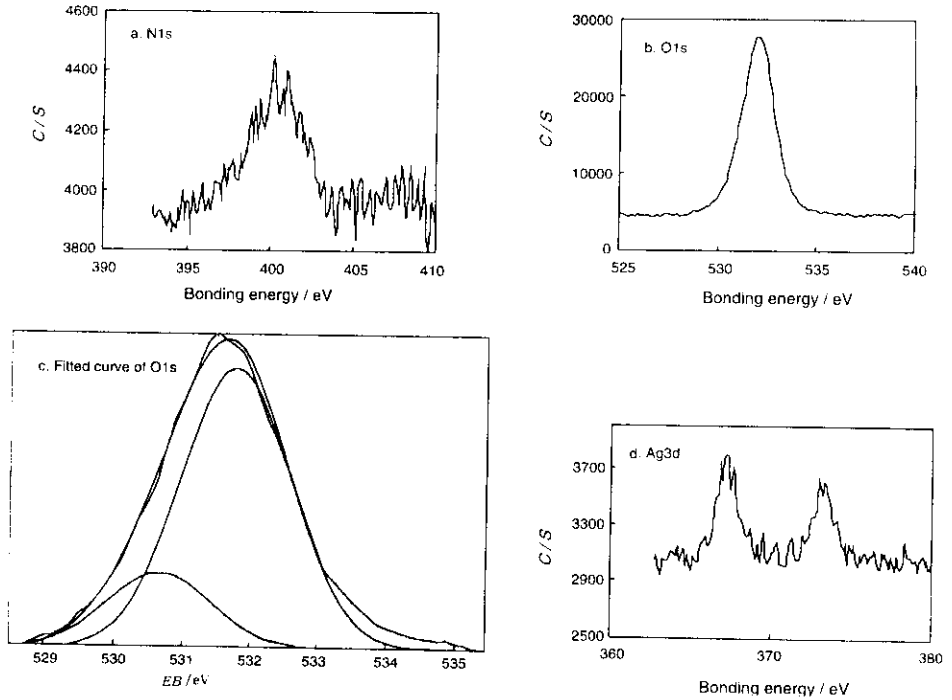


图3 单晶硅表面硅烷化处理后 (a, b) 以及硅烷化处理并组装纳米 Ag_2O 微粒后 (c, d) 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of APS-SAMs (a, b) and APS-SAMs/ Ag_2O (c, d)

4 结 论

对单晶硅表面进行了硅烷化处理, 获得了较为均匀的硅烷化表面 (APS-SAMs)。采用分子自组装成膜技术成功使 Ag_2O 纳米微粒组装到硅烷化表面。AFM 形貌分析结果表明 Ag_2O 纳米微粒在 APS-SAMs 表面上呈亚单层分布。

参 考 文 献

- [1] Spearing S M. *J. Acta Mater.*, 2000, **48**: 179
- [2] Xiao Zhongdang (肖中党), Huang Dan (黄丹), Gu Jianhua (顾建华), Lu Zuhong (陆祖宏). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1998, **14**: 57
- [3] Wang Cuiying (王翠英), Chen Zuyao (陈祖耀). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 350
- [4] Satyanarayana N, Xie X G, Rambabu B. *Materials Science and Engineering*, 2000, **B72**: 7
- [5] Xu Ran (徐冉), Li Wei (李薇), Xi Shiquan (席时权). *Chinese Journal of Light Scattering* (光散射学报), 1999, **11**: 151
- [6] Sato T, Hasko D G, Ahamed H. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1997, **B15**: 45
- [7] Wu J H, Mathew M C. *Langmuir*, 1998, **14**: 4929
- [8] Ren Sili (任嗣利), Yang Shengrong (杨生荣), Xue Qunji (薛群基). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**: 97
- [9] Dunaway D J, McCarley R L. *Langmuir*, 1994, **10**: 3598
- [10] Bierbaum K, Kinzler C, Woll C, et al. *Langmuir*, 1995, **11**: 512
- [11] Dulcey C S, Georger J H, Krauthamar V, et al. *Science*, 1991, **252**: 551
- [12] Kurth D G., Bein T. *Langmuir*, 1993, **39**: 2965
- [13] Zhang H H, He X, Wang J, Mu T, Liu Z F. *Appl. Phys. A*, 1998, **66**: 8269
- [14] Dirk G, Kurth, Thomas B. *Langmuir*, 1993, **9**: 2965
- [15] Zhang Junyan (张俊彦), Yang Shengrong (杨生荣), Xue Qunji (薛群基). *Tribology* (摩擦学学报), 2000, **20**: 241