

相结构对十八烷基三氯硅烷分子膜 纳米机械强度的影响

李少伟, 郑雁军, 陈长风

(中国石油大学(北京) 材料科学与工程实验室, 北京 102249)

摘要: **目的** 研究相结构对十八烷基三氯硅烷(OTS)分子膜纳米机械性能的影响。**方法** 分别在冰水混合物温度和室温下制备了 OTS 分子膜的样品, 利用原子力显微镜表征表面形貌, 通过施加不同的探针作用力观察相对高度差变化。**结果** 随着针尖作用力的增加, 冰水混合物温度下制备的 OTS 分子膜的相对高度差一直维持在 2.02 nm 左右; 在室温下制备的 OTS 分子膜, 针尖作用力在 800 pN 以下时, 高度值维持在 1.73 nm 左右; 针尖作用力增加到 800 pN 时, 其相对高度差开始下降; 当作用力增加到 4 nN 时, 其相对高度差维持在 1.44 nm 左右。**结论** 有序致密排列的 OTS 分子岛具有较强的纳米机械强度, 无序疏松的 OTS 分子岛具有较弱的纳米机械强度, 易在较大探针作用力下被压变形。

关键词: 十八烷基三氯硅烷; 原子力; 相结构; 高度差; 纳米机械强度; 变形

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0091-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.015

Effects of Phase Structure on Nano-mechanical Strength of Octadecyltrichlorosilane Molecular Films

LI Shao-wei, ZHENG Yan-jun, CHEN Chang-feng

(Laboratory of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum in Beijing, Beijing 102249, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of phase structure on nano-mechanical strength of octadecyltrichlorosilane (OTS) molecular films. The OTS molecular film samples were prepared at the temperature of ice-water mixture and room temperature, respectively. Morphology of two samples was characterized with AFM, and height difference of the films were observed by applying various tip-loading forces. With the increase of tip-loading force, relative height difference of OTS molecular film prepared at the temperature of ice-water mixture was constantly maintained at nearly 2.02 nm; for the OTS molecular film prepared at room temperature, the relative height difference did not decrease until the tip-loading force increased to 800 pN, and was maintained at nearly 1.44 nm as the force increased to 4 nN. The orderly and densely arranged OTS molecular film is of higher nano-mechanical strength while disorderly and loosely arranged OTS molecular film is of lower nano-mechanical strength, and may be subject to compressive deformation provided with high tip-loading force.

KEY WORDS: octadecyltrichlorosilane; atomic force; phase structure; height difference; nano-mechanical strength; deformation

收稿日期: 2017-03-07; 修订日期: 2017-04-10

Received: 2017-03-07; Revised: 2017-04-10

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20110007110009)

Fund: Supported by the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20110007110009)

作者简介: 李少伟(1987—), 男, 博士, 主要研究方向为材料表面处理。

Biography: LI Shao-wei (1987—), Male, Ph.D., Research focus: the treatment of material surfaces.

纳米粘附与摩擦在很多小型化器件表面是很重要的问题,例如薄膜晶体管,微电子机械系统和生物分子界面等^[1-2]。自组装膜(SAMs)是一类利用两亲性分子在材料表面形成二维纳米结构的分子薄膜。已有研究表明^[3-4],利用合适的SAMs吸附在材料表面可以有效减少界面间的摩擦与粘附,提高设备或者零件的使用寿命。

接触物分子间的相互作用以及接触物的弹性和塑性变形是粘附和摩擦的主要来源^[5-7]。对于不同烷基链的SAMs,原子力测试获得的表面粘附力和摩擦力随着烷基链长度的降低而逐渐增大,其主要原因是短烷基链的SAMs更趋向于是一种无序且疏松排列的结构,原子力探针可以刺穿SAMs使接触面积增大,进而增加粘附力和摩擦力^[8-9]。十八烷基三氯硅烷(Octadecyltrichlorosilane, OTS)自组装膜(SAMs)具有良好的粘附降低、润滑减阻的能力^[10-11]。Lee等^[5,12]在研究不同相结构的OTS SAMs粘附和摩擦性能时,提出高度有序的OTS SAMs分子间自由伸缩度小,在相同探针作用力下的变形小。而无序的OTS SAMs分子间自由伸缩度大,在相同探针作用力下会有较大变形,甚至可以被原子力探针刺穿。

很显然,SAMs分子排列结构和有序度对SAMs可以承受的变形能力有重要影响。在以往的研究中,研究者往往只是在研究SAMs表面性能时提出了相结构与分子变形的假设,但对相结构与分子变形的直接关系并没有进行深入研究。为此,本文利用原子力显微镜在不同针尖作用力下,原位观察不同相结构OTS岛的相对高度变化,分析了不同相结构的OTS岛抵御变形能力,以期望为科研工作者的SAMs表面性能研究提供深入的理论支撑。

1 实验过程

1.1 实验材料及样品制备

分析纯级乙醇(>99.5%)、丙酮(>99.5%)、异丙醇(>99.5%)、甲苯(>99.5%)、浓硫酸(>98%)、过氧化氢(30%)以及去离子水(18 M $\cdot\Omega\cdot\text{cm}$),购买自北京化工厂。十八烷基三氯硅烷(OTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$, >98%),购买自西亚化学试剂公司。采用真空包装的(100)晶面单晶硅,购买自中国科学院安徽光学精密机械研究所,其电阻率为15 000~30 000 $\Omega\cdot\text{cm}$,尺寸为10 mm \times 10 mm \times 0.5 mm。

首先,配制浓硫酸与过氧化氢体积比为7:3的Piranha溶液。将单晶硅片用干净的镊子从真空包装袋中取出,迅速浸入Piranha溶液中,在90℃下保存30 min(注意从真空包装袋取出单晶硅片之后,需要立即浸入Piranha溶液中,避免长时间空气暴露后,其表面吸附额外的污染物。Piranha溶液为强腐蚀性

溶液,操作时应尽量避免溶液飞溅到裸露皮肤处)。Piranha溶液冷却至室温后,将单晶硅片取出,然后利用去离子水、丙酮和异丙醇依次清洗,最后用高纯Ar吹干。将清洗干净的单晶硅片置于干净的培养皿中盖好备用。

将两个100 mL的干净小烧杯分别置于室温(25℃左右)和装有冰水混合物的大烧杯中。待冰水混合物的温度稳定在5℃左右,配制好两份1 mmol/L OTS的甲苯溶液,将其分别倒入两个小烧杯中,在Ar下保存10 min以便于组装溶液充分稳定。10 min后将单晶硅片迅速浸入到两种温度下的甲苯溶液中,分别进行吸附。吸附时,依然采用干燥的高纯Ar气进行保护。20 s后将单晶硅片取出,并迅速利用甲苯、异丙醇溶液冲洗,接着用蘸有异丙醇的脱脂棉轻轻擦拭样品表面,以去除一些可能的聚合物。最后,用异丙醇、丙酮以及甲苯冲洗数次,再用干燥的高纯Ar吹干。

1.2 形貌测定以及相对高度分析

AFM形貌测试采用布鲁克公司生产的Multi-mode 8原子力显微镜测试,扫描模式为Scanasyt模式。扫描管为J型扫描管,探针型号为SNL-10氮化硅探针,探针曲率半径约为2 nm。测试时,采用Thermal tune的方法校准探针的力常数,利用在蓝宝石表面获取的力曲线校准探针的灵敏度因子。在不同针尖作用力条件下,获取样品的表面形貌。

利用Nanoscope分析软件里的Depth功能获取样品图像的高度分布统计曲线,根据统计曲线两个特征峰的间距来判断OTS岛与基底间的平均高度。

2 结果与讨论

2.1 形貌与高度差分析

图1分别为两种温度下,在1 mmol/L OTS的甲苯溶液中吸附后得到的OTS分子膜形貌。从图中可以看到,二者皆有不规则岛状图案,且大岛之间分布着尺寸更小的小岛。两者中的大岛直径大约均在1~1.5 μm ,但小岛尺寸却有很大差异。图1a中的小岛直径大约在200 nm左右且数量稀少,而图1b中的小岛数量很多,且尺寸范围较大,大部分约在20~100 nm,有部分极小的小岛直径甚至低于20 nm,这些小岛呈弥散分布。在同一对比度下(-5~5 nm),图1a中的岛与基底之间的衬度比图1b中的岛与基底之间的衬度更加明显。同时,直观上看,图1a中岛的顶部比图1b中岛的顶部更加平坦光滑。

图2为在探针对样品施加400 pN作用力下,与图1相对应的高度分布图。由图可以看到,在此探针作用力下,图1a中OTS岛与基底之间的平均高度差

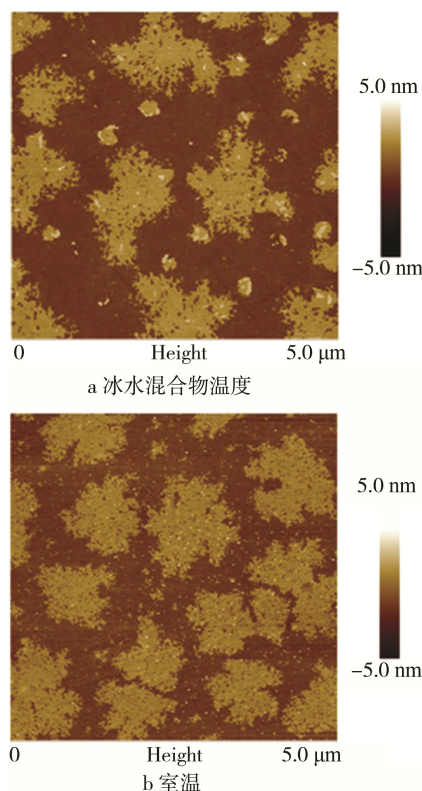


图 1 OTS 分子膜的 AFM 形貌图
Fig.1 AFM images of OTS monolayers: a) temperature of ice-water mixture, b) room temperature

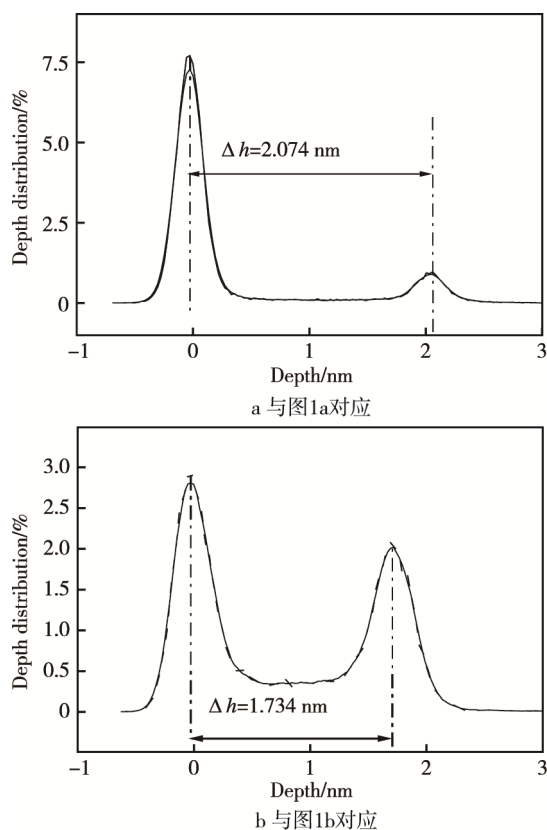


图 2 OTS 分子膜的高度分布图
Fig.2 Height distribution histogram of OTS monolayer: a) for fig.1a, b) for fig.1b

为 2.074 nm, 而图 1b 中 OTS 岛与基底之间的平均高度差为 1.734 nm, 所获取的高度差结果与之前图像观察到的衬度差异一致, 图 1a 中岛与基底之间的衬度差异比图 1b 更加强烈, 得到的高度差也更大。

2.2 针尖作用力与相对高度差之间的关系

图 3 为两种不同温度下获得的 OTS 岛状分子膜相对高度差与针尖作用力之间的关系。随着针尖作用力由 400 pN 增加到 6 nN, 冰水混合物温度下获取的 OTS 岛状分子膜相对高度差一直维持在 2.02 nm 左右, 说明此 OTS 分子岛具有良好的抗压强度, 在较高针尖作用力下依然不会产生变形。在室温下获取的 OTS 分子岛, 当针尖作用力小于 800 pN 时, 其相对高度差也基本能保持在一个恒定值 (1.73 nm 左右); 当针尖作用力超过 800 pN 时, 其相对高度差会随着针尖作用力的增大而逐渐减低; 当针尖作用力增大到 4 nN 以后, 其高度差会重新维持在一个恒定值 (1.44 nm 左右)。说明在室温下获取的 OTS 分子岛的机械强度低于在冰水混合物下获取的 OTS 分子岛的机械强度。

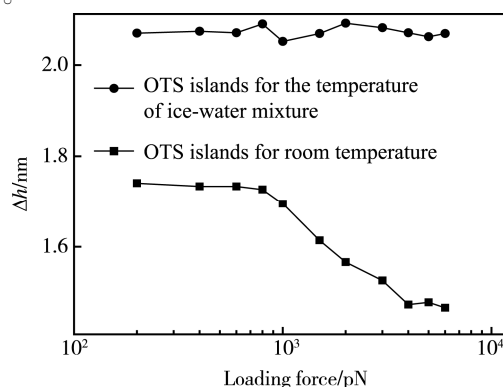


图 3 OTS 分子膜高度差与针尖作用力的关系
Fig.3 The relationship between tip-loading force and the height differences of OTS monolayer

2.3 机制与讨论分析

Carraro 等^[13]在研究 OTS SAMs 的生长动力学时发现, 当温度低于 16 °C 时, OTS SAMs 以高度有序的岛状方式生长; 当温度高于 40 °C 时, OTS SAMs 以无序的扩展相方式生长; 当温度处于两者之间时, 为有序和无序混合方式生长。已被证实的研究表明, 有序致密排列的 OTS 分子膜与基底之间的高度差高于有序与无序混合排列的 OTS 分子膜^[13-14], 而完全无序的 OTS 分子膜是无法直接用 AFM 观察到明显岛状结构的^[13]。

本文采用的冰水混合物温度低于 16 °C, 室温约为 25 °C 左右, 处于 Carraro 研究发现的 16 ~ 40 °C。而且, 观察到的冰水混合物下所获得的 OTS 岛相对高度差高于室温环境下获得的 OTS 岛, 与文献报道

的结果也一致。因此,可以认为图 1a 中的岛状结构为有序致密排列的 OTS 分子膜,而图 1b 中的岛状结构为有序和无序混合生长的 OTS 分子膜。

Lee 等^[5,12]在研究不同相结构的 OTS SAMs 粘附和摩擦性能时,在同一载荷下发现无序的 OTS SAMs 相对于有序的 OTS SAMs 具有更大的粘附力和摩擦力。Lee 将这种现象归咎于无序的 OTS 在同一载荷下可以产生更大的变形。本文设置的探针作用力在 800 pN 到 4 nN 之间时,冰水混合物下制备的 OTS 分子岛的相对高度差基本维持不变,但是室温下制备的 OTS 分子岛的相对高度差却在此作用力区间随着力的增加而逐渐降低。这说明在此作用力区间,室温条件下制备的 OTS 分子岛比冰水混合物下制备的 OTS 分子岛更易产生形变,与 Lee 提出的理论一致。

不同相结构的 OTS 分子岛相对高度差与针尖作用力之间的关系可形象地用图 4 表示。有序致密的 OTS 分子膜中缺陷较少,分子间相互协调排列有序。探针以较大作用力接触 OTS 分子岛时,其分子间较小的空间以及强大的相互协调性能够很好地阻止接触区域分子变形(图 4a),因而,随着探针作用力的增加,其高度差能够维持基本不变。而在相对无序的 OTS 分子膜中,高度值的降低则说明其 OTS 分子岛中存在着无序排列的 OTS 分子或者岛中有大量的分子缺陷(图 4b)。当探针的作用力增加到一定值时,岛中分子缺陷较多的区域由于分子间空隙较大,在相同作用力下分子产生更大的弯曲变形,造成此区域相对高度降低;在岛中无序的分子区域,分子排列杂乱无章,内部疏松,分子间作用力各向异性,并且不能在某一方向上相互协调,当探针以相同作用力按压此区域时,极容易使分子产生更大变形,因而造成此区域的相对高度降低(图 4b)。当探针的作用力大到一定程度时,分子变形造成分子间空隙被完全压缩,进而不能进一步弯曲变形,岛的高度随着力的增加不再继续降低。

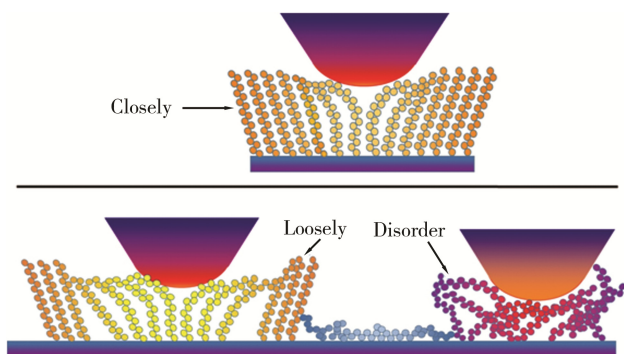


图 4 探针与 OTS 分子膜接触的瞬间

Fig.4 Schematic illustrating the moment of contact between an AFM tip and OTS monolayer: a) packing closely phase, b) packing loosely and disorder phase

另一个值得注意的问题是在较小探针作用力下

的相对高度变化问题。当探针作用力低于 800 pN 时,无论是室温还是冰水混合物温度下制备的 OTS 分子岛高度差均不随作用力的变化而变化,这说明当针尖作用力低于 800 pN 时,两种温度下制备的 OTS 分子岛均不会产生较大变形。以往在研究 OTS SAMs 的粘附与摩擦时,往往设计的载荷在 1 nN 以上^[5,12],而根据实验结果发现,在低载荷下,不同相结构的 OTS SAMs 均不会产生变形,因此,在低载荷下不同相结构的 OTS SAMs 的粘附和摩擦问题值得进一步研究。

3 结论

在不同针尖作用力下研究了冰水混合物温度和室温下制备的 OTS 分子岛的纳米机械性能。冰水混合物温度下制备的 OTS 分子岛致密有序,分子膜中缺陷较少,分子间协调作用力强,在较大针尖作用力下依然能保持分子不变形。室温下制备的 OTS 分子岛相对无序且疏松,分子膜中缺陷较多,分子间空隙大,分子间作用力各向异性。在探针作用力小于 800 pN 时,分子膜不变形;当探针作用力在 800 pN ~ 4 nN 时,分子膜随探针作用力的增强而变形增加;当探针作用力超过 4 nN 时,分子膜不能产生进一步的变形。

参考文献:

- [1] STUTZMANN N, FRIEND R H, SIRRINGHAUS H. Self-aligned, Vertical-channel, Polymer Field-effect Transistors[J]. Science, 2003, 299(5614): 1881-1884.
- [2] CARROLL R, PERALTA E, WHITESIDES G M. Convenient Methods for Patterning the Adhesion of Mammalian Cells to Surfaces Using Self-assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115(13): 5877-5878.
- [3] TUPPER K J, BRENNER D W. Molecular Dynamics Simulations of Friction in Self-assembled Monolayers[J]. Thin Solid Films, 1994, 253(1-2): 185-189.
- [4] SRINIVASAN U, HOUSTON M R, HOWE R T, et al. Alkyltrichlorosilane-based Self-assembled Monolayer Films for Stiction Reduction in Silicon Micromachines[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 1998, 7(2): 252-260.
- [5] LEE D H, OH T, CHO K. Combined Effect of Chain Length and Phase State on Adhesion/Friction Behavior of Self-assembled Monolayers[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(22): 11301-11306.

- [6] GHATAK A, VORVOLAKOS K, SHE H, et al. Interfacial Rate Processes in Adhesion and Friction[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(17): 4018-4030.
- [7] BARTHEL E, ROUX S. Velocity-Dependent Adherence: An Analytical Approach for the JKR and DMT Models[J]. Langmuir, 2000, 16(21): 8134-8138.
- [8] XIAO X, HU J, CHARYCH D H, et al. Chain Length Dependence of the Frictional Properties of Alkylsilane Molecules Self-assembled on Mica Studied by Atomic Force Microscopy[J]. Langmuir, 1996, 12(2): 235-237.
- [9] MCDERMOTT M T, GREEN J-B D, PORTER M D. Scanning Force Microscopic Exploration of the Lubrication Capabilities of N-alkanethiolate Monolayers Chemisorbed at Gold: Structural Basis of Microscopic Friction and Wear [J]. Langmuir, 1997, 13(9): 2504-2510.
- [10] DEPALMA V, TILLMAN N. Friction and Wear of Self-assembled Trichlorosilane Monolayer Films on Silicon[J]. Langmuir, 1989, 5(3): 868-872.
- [11] CHA K H, KIM D E. Investigation of the Tribological Behavior of Octadecyltrichlorosilane Deposited on Silicon[J]. Wear, 2001, 251(1-12): 1169-1176.
- [12] LEE D H, KIM D, OH T, et al. Phase State Effect on Adhesion Behavior of Self-assembled Monolayers[J]. Langmuir, 2004, 20(19): 8124-8130.
- [13] CARRARO C, YAUW O W, SUNG M M, et al. Observation of Three Growth Mechanisms in Self-assembled Monolayers[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(23): 4441-4445.
- [14] PODA A, ANDERSON A, ASHURST W R. Self-assembled Octadecyltrichlorosilane Monolayer Formation on a Highly Hydrated Silica Film[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(22): 6805-6813.