

七氟丁酸酐有序超薄膜的制备与结构

任嗣利 杨生荣* 王金清 齐尚奎

(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)

赵亚溥

(中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室 北京 100080)

摘要 在涂敷有聚合物 PEI 涂层的单晶硅表面上制备了 HFBA 单层分子膜, 接触角测量及 XPS 结果表明, HFBA 在 PEI 表面产生了化学吸附发生了化学键合(酰胺键), 形成了低表面能的 HFBA 单分子层膜. 这一吸附反应的动力学行为可能表现为 Langmuir 单分子层化学吸附.

关键词 超薄膜, 七氟丁酸酐, 聚乙烯亚胺, 微电子机械系统, 自组装单分子层膜

Preparation and Structure of HFBA Monolayer on PEI-coated Single Crystal Silicon Substrate

REN Si-Li YANG Sheng-Rong* WANG Jin-Qing QI Shang-Kui

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

ZHAO Ya-Pu

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract Heptafluorobutyric anhydride (HFBA) monolayer was prepared on polyethyleneimine (PEI) coated single crystal silicon substrate. It could be a promising candidate as lubricant for MEMs and micro-machines. The ultra-thin film was characterized by means of contact-angle measurement and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The great variations of contact angles on the modified substrate indicated that an ordered monolayer of HFBA was obtained. The XPS results showed that the HFBA monolayer on PEI coating came into being in the presence of a covalent amide bond between the carboxylic groups and the amine groups. Furthermore, the adsorption of HFBA onto PEI surface could be described with Langmuir chemical monolayer adsorption.

Keywords ultra-thin film, HFBA, PEI, MEMs, SAMs

80年代中后期兴起的微电子机械系统(micro-electro-mechanical system; MEMs)或微型机械(micro-machine)具有体积小、质量轻、能耗低、集成度和智

能化程度高等特点^[1].但结构尺寸微小型化以后,静电作用力和摩擦力相对内力和重力成为需要优先考虑的对象^[2].在这种系统中“接触”和“分离”往往交

* E-mail: SRYang@ns.lzb.ac.cn

收稿日期: 2001-03-07, 修回日期: 2001-05-09, 定稿日期: 2001-06-19, 国家自然科学基金重点基金(50023001)资助项目

(Received March 7, 2001. Revised May 9, 2001. Accepted June 19, 2001)

替发生,此时粘着或锁嵌(locking)可能成为控制机械性能优劣的重要因素^[3],然而由于传统润滑剂不适用于微型机械的润滑,因此当前迫切需要研制具有良好润滑作用、低表面能及抗粘着的超薄膜,以解决微型机械的润滑问题。

80年代以来,已发展了几种有机超薄膜的制备方法,如LB成膜技术^[4]、自组装单层分子膜(SAMs)成膜技术^[5,6]及分子沉积(MD)成膜技术^[7,8]等,并在微观摩擦学的研究应用中取得了重要进展^[4,9~11],但LB膜与基底结合弱、制备条件复杂,SAMs膜的制备对基底具有特殊的依赖性,而MD膜的有序性差、表面能高,使得它们的应用受到了限制。

大量的实验表明,稳定、有序及具有低表面能是得到良好润滑作用有机超薄膜的关键^[9,10],David等^[12]首先在金基底上制备了末端为羟基或羧基的硫醇类SAMs,然后在其上又构筑了具有低表面能的含氟化合物表面,本文利用聚合物聚乙烯亚胺(PEI)对单晶硅表面进行改性后,通过酰胺化反应制备了稳定、有序及具有低表面能的氟化物单分子层膜,以期获得能为MEMS提供有效润滑的有机超薄膜。

1 实验部分

1.1 试剂

聚乙烯亚胺(B-PEI, $M_w = 50 \sim 60000$), 50%水溶液, ACROS公司产品;七氟丁酸酐(HFBA), 纯度 > 99%, Fluka产品, 直接使用。

1.2 有序超薄膜的制备

将单晶硅片作基底在90℃下于Piranha溶液 $[V(H_2SO_4):V(H_2O_2) = 7:3]$ 中清洗30 min,用蒸馏水漂洗后立刻浸入到0.2%的PEI水溶液中吸附15 min,取出后用蒸馏水漂洗并用高纯N₂气吹干,立即置于HFBA气相中于室温(25~30℃)下进行成膜,成膜时间分别为1 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h,取出后依次在无水乙醇及丙酮中超声1~3 min以除去表面的物理吸附物。

1.3 接触角测量

接触角测定仪(CA-A,日本协和科学株式会社研制),采用黄色光源,在室温(25~30℃)及相对湿度40%~45%下测定,每个样品至少选取3个不同点进行测量,取其平均值。

1.4 XPS测试

在PHI-5702型多功能X射线光电子能谱仪上

进行XPS测试,采用Mg K α 激发源,通过能量29.35 eV,测试室真空度小于 1×10^{-6} Pa,用聚合物PEI中的C_{1s}的电子结合能284.6 eV作为内标。

2 结果与讨论

聚乙烯亚胺(PEI)在玻璃及单晶硅等固体表面具有很好的吸附性,其与基底的结合方式主要是氢键和范德华力,每条PEI分子链上与基底的结合点多(如图1所示),因此PEI与基底之间结合牢固、稳定性高。支链型(B-PEI)的PEI含有高密度的胺基并能与羧酸、酰氯或酸酐等物质发生酰胺化反应^[13~16]。

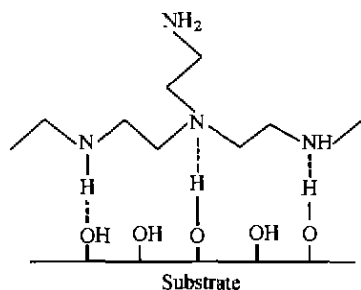


图1 PEI与羟基化基底之间的结合力示意图

Fig.1 A schematic presentation of the hydrogen bonds between PEI and the hydroxylated substrate

2.1 结构分析

润湿性是固体表面的重要物理化学性质之一,它在一定程度上反映了固体表面的组成与结构,清洗后的单晶硅表面、单晶硅上吸附有PEI的表面及在其上经过HFBA气相成膜(反应时间24 h)形成单层分子膜表面的水接触角列于表1。

表1 单晶硅表面及其表面形成有机膜后接触角的变化

Table 1 Contact angles on various film surfaces tested

表面	水接触角
SiO ₂ /Si	< 3°
PEI/SiO ₂	8.6°
单层膜(HFBA)/PEI/SiO ₂	103.6°

从表1可以看出,改性处理后的单晶硅表面与水的接触角变化很大,接触角的变化可反映表面组成的改变,成膜处理后接触角明显增大,表明了单晶硅表面及PEI膜表面已成功地吸附了PEI和HFBA,形成了稳定有序的HFBA单分子层膜,其可能的结构示意图如图2所示, HFBA单层分子膜表面显示很强的非亲水性,这是由于碳氟化合物有机

膜表面具有非常低的表面能所致. 研究表明, 表面能越低, 膜与偶伴面之间的粘着力越小^[9,10], 因此本文所述有机超薄膜有可能为解决 MEMs 的润滑问题(减摩和抗粘着)发挥重要作用.

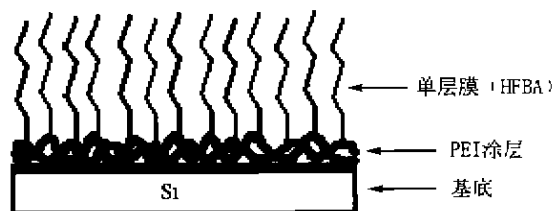


图2 PEI表面HFBA单层分子膜的结构示意图
Fig.2 A schematic presentation of the HFBA monolayer film on PEI coating

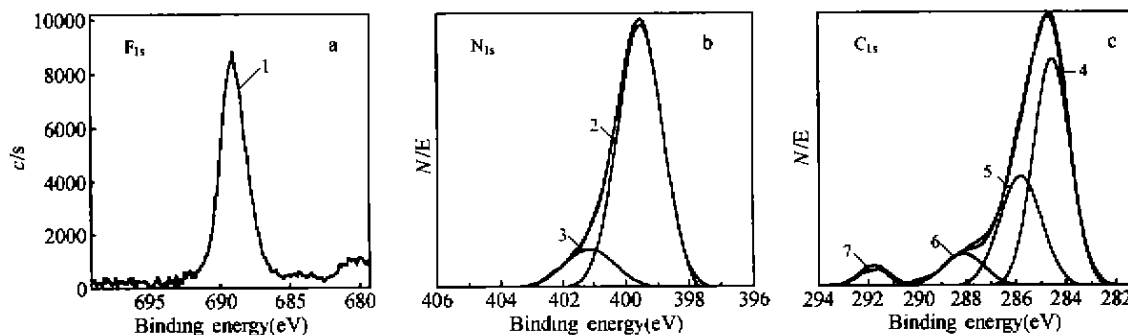


图3 PEI涂层表面HFBA单层分子膜的XPS图谱
Fig.3 XPS spectra of HFBA monolayer on PEI coating

表2 PEI涂层表面HFBA单层分子膜中特征元素的电子结合能

Table 2 Binding energy for HFBA monolayer on PEI film

编号	元素归属	结合能(eV)		
		F _{1s}	N _{1s}	C _{1s}
1	C—F*	688.8		
2	C—N*		399.5	
3	O=C—N*		401.1	
4	N—C*			284.6
5	O=C—N—C*			285.8
6	O=C*—N			288.1
7	C*—F			291.8

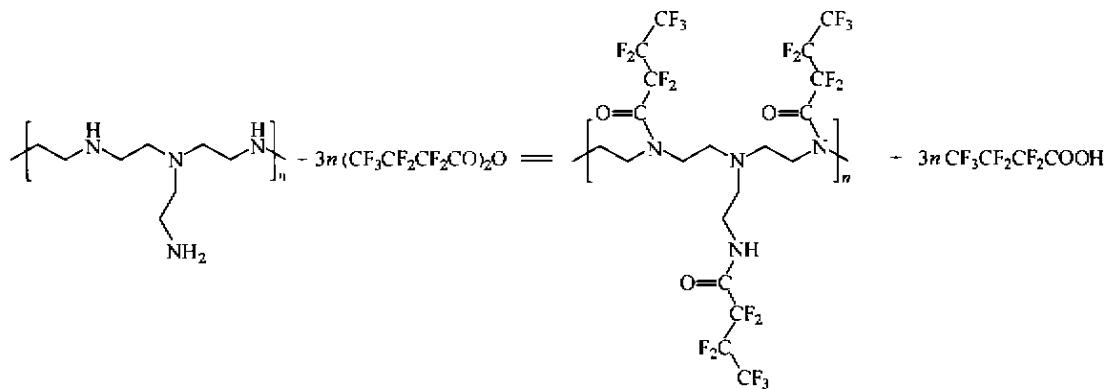
* 表示待测元素

由图3a可见, 在688.8 eV处有强F_{1s}峰出现, 归属于HFBA中的F(C—F*)元素. 图3b示出了N_{1s}的曲线拟合图谱, 399.5 eV处的强峰归属于PEI膜内的胺基氮(C—N*). 这一强峰的存在表明, PEI膜内

David等^[12]用HFBA对金基底上末端羟基的SAMs表面进行改性后所得表面的接触角接近120°, 比我们的实验结果大十几度. 存在这一差别的原因可能是: David所用羟基表面为SAMs表面, 羟基的堆积密度和有序性很高, 而本工作中PEI表面上胺基的堆积密度和有序性相比之下则要差一些, 进而影响了HFBA单分子层膜的堆积密度和有序性. 因此, 尽管接触角存在十几度的差别, 我们认为HFBA对PEI中露于表面上的伯胺和仲胺的吸附与衍生作用仍是比较彻底的.

图3示出了HFBA在PEI膜表面成膜后(成膜时间24 h)的XPS图谱, 其相应的各元素的化学状态列于表2.

还存在大量未参与反应的胺基(这些胺基因被埋没于膜内而不能参与反应). 而在401.1 eV处的弱峰则归属于新生成的酰胺基团(O=C—N*)中的氮元素, 羰基的吸电子效应使氮元素的结合能向高场位移了1.6 eV. 图3c是C_{1s}的曲线拟合图谱, 284.6 eV处的强峰归属于PEI中的碳元素(N—C*); 285.8 eV处的峰归属于与酰胺基团相连的碳(O=C—N—C*)元素, 羰基通过与胺基的共轭吸电子诱导效应使碳的电子结合能向高场位移了1.2 eV; 羰基碳(O=C*—N)的C_{1s}谱峰位于288.1 eV处; 由于氟元素的强负电性, 使与之相连的碳元素(C*—F)的C_{1s}谱峰向高场位移至291.8 eV处. 上述XPS的结果(特别是1, 3, 5号峰的出现)表明, HFBA已经在PEI表面产生了强吸附, 并发生了以酰胺键键合的化学反应, 其反应式如下:



2.2 动力学研究

HFBA 单分子层膜表面的接触角在一定程度上反映了膜的堆积密度及有序性,因此测定不同成膜时间下 HFBA 单分子层膜表面与水的接触角,即可提供 HFBA 与 PEI 反应速率及反应程度的信息.图 4 示出了 HFBA 单分子层膜表面的接触角随反应时间的变化关系曲线.由图可见,反应开始阶段接触角便迅速增大并接近最大值,曲线的形状与 Langmuir 化学吸附(单分子层)等温线极为相似.这表明 HFBA 分子在 PEI 膜表面的吸附动力学可能为 Langmuir 单分子层化学吸附,这进一步证明了在 PEI 膜表面形成了 HFBA 的单分子层膜.

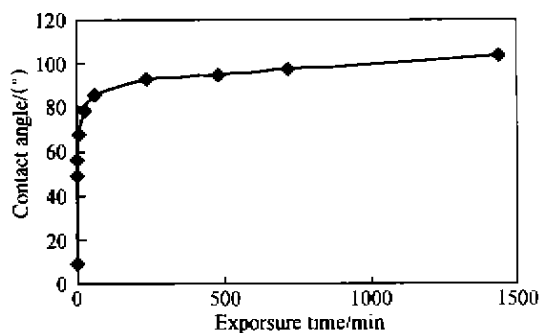


图 4 PEI 涂层表面的接触角与 HFBA 成膜时间的变化关系曲线

Fig. 4 A plot of variation of water droplet contact angle vs exposure time for PEI coating exposed to vapor of HFBA

3 结论

在涂敷有聚合物 PEI 涂层的单晶硅表面上制备了 HFBA 单层分子膜,并用接触角测定仪及 XPS 分析了其结构与组成.结果显示, HFBA 在 PEI 表面产生了化学吸附,发生了化学键合(酰胺键),形成了低表面能的 HFBA 单分子层膜.这一吸附反应的动力

学行为可能表现为 Langmuir 单分子层化学吸附.

References

- 1 Wen, S. - Z. *Nanotribology*, Qinghua University Press, Beijing, 1990, pp. 1-4 (in Chinese).
- 2 Srinivasan, U.; Houston, M. R.; Howe, R. T.; Maboudian, R. *J. Microelectromech. Syst.*, 1998, 7, 252.
- 3 Chen, P. J.; Wallace, R. M. *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 1998, 16, 700.
- 4 Xue, Q. - J.; Zhang, J. *Molecular Ordered Ultra - thin Films and Their Applications in Tribology*, Liaoning Scientific Press, 1996 (in Chinese).
- 5 Ulman, A. *Chem. Rev.*, 1996, 96, 1533.
- 6 Yang, S. - R.; Ren, S. - L.; Zhang, J. - Y.; Zhang, X. - S. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2001, 22(3), 470 (in Chinese).
- 7 Wei, Y. - H.; Ni, X. - L.; Liu, Y. - Z.; Zhu, Y.; He, X. - Z.; Peng, Z. - H. *J. Functional Materials*, 1998, 10, 1233 (in Chinese).
- 8 Zhang, X.; Shen, J. - C. *Adv. Mater.*, 1999, 11, 1139.
- 9 Tsukruk, V. V.; Everson, M. P.; Lander, L. M.; Brittain, W. J. *Langmuir*, 1996, 12, 3905.
- 10 Ren, S. - L.; Yang, S. - R.; Zhang, J. - Y.; Zhang, X. - S. *Tribology*, 2000, 20, 395 (in Chinese).
- 11 Wang, Q. - B.; Gao, M. - L.; Zhang, S. - W. *Science China (Ser. B)*, 2000, 30, 362 (in Chinese).
- 12 David, A. H.; Leggett, G. J. *Langmuir*, 1997, 13, 2740.
- 13 Bahulekar, R.; Ayyangar, N. R.; Ponrathnam, S. *Enzyme Microb. Technol.*, 1991, 13, 858.
- 14 Gao, M.; Richter, B.; Stefan, K. *Adv. Mater.*, 1997, 9, 802.
- 15 Chance, J. J.; Purdy, W. C. *Langmuir*, 1997, 13, 4487.
- 16 Ren, S. - L.; Yang, S. - R.; Xue, Q. - J. *Acta Phys. - Chim. Sinica*, 2001, 17(2), 97 (in Chinese).

(Ed. XIE Hui - Qin)
(ZHENG Guo - Cheng)