

STA-APS 自组装双层膜的制备及其摩擦特性*

任嗣利^{1,2}, 杨生荣¹, 赵亚涛²

(1. 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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要: 利用自组装技术及氨基与羧基之间的酰胺化反应, 成功地在单晶硅表面制备了 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(APS)和硬脂酸(STA)的自组装双层膜。双层膜表面水接触角约 98° , APS 单层膜厚约 0.5 nm, STA 单层膜厚约 1.7 nm。摩擦、磨损性能测试结果表明, STA-APS 双层膜具有优异的摩擦特性, 摩擦系数约 0.06~0.08, 在 0.5 N 的载荷下, 其抗磨寿命大于 10000 次; 在 1 N 的载荷下, 其抗磨寿命也可达到 6800 多次, 有望用作微型机械的润滑和防护材料。
关键词: 自组装; 超薄膜; 摩擦磨损性能

20 世纪 80 年代以来, 对微电子机械系统 (micro electro-mechanical system: MEMS) 的研究成为一个新兴领域, 其具有体积小、质量轻、能耗低、集成度和智能化程度高等特点^[1]。但随着结构向微型化转变, 传统润滑剂已不适用, 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。

自组装单分子膜 (Self-assembled monolayers, 简称 SAMs) 是近些年来发展起来的一种新型有机超薄膜^[2]。研究表明, 烷基硫醇在金表面及长链有机硅烷在硅表面的 SAMs 具有良好的润滑作用^[3-9]。考虑到微系统多以硅材料组成^[10], 有机硅烷类 SAMs 在解决 MEMS 的润滑问题中展现出更广阔的前景。摩擦力显微镜 (FFM) 的大量分析结果表明, 长链硅烷 SAMs (如十八烷基三氯硅烷, OTS) 具有优异的润滑作用和良好的抗磨性, 在微观试验条件下没有发现磨损现象^[7,10,11]。但宏观的球盘 (摩擦对偶为直径 1.6mm 的钢球) 试验表明, 当载荷大于 100 mN 时 OTS-SAMs 已发生严重磨损^[12]。我们在试验中也发现了类似的现象, OTS-SAMs 不但可以被磨损, 并易向偶件表面转移, 当载荷大于 1 N 时则彻底失去润滑作用^[13]。这表明有机硅烷类 SAMs 作为 MEMS 的润滑剂还存在一定的局限性。

本文采用自组装技术和化学吸附反应成功制备了 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷 (APS) 和硬脂酸 (STA) 自组装双层膜。摩擦试验结果显示, 其具有优异的减摩抗磨作用。

1. 实验部分

所用试剂 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷 (APS) 纯度高于 99%; 硬脂酸 (STA) 及 N, N'-二环己基碳二酰亚胺 (DCCD) 均为分析纯, 重结晶提纯后使用; 正己烷溶剂为分析纯, 丙酮为优级纯。将单晶硅片作为基底, 使用前于 90°C 下在 Piranha 溶液 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=7/3$ (V/V)) 中清洗 30 min, 用蒸馏水漂洗后立刻浸入 3 mmol 的 APS 的水-丙酮 ($V_{\text{H}_2\text{O}}:V_{\text{丙酮}}=2:5$) 溶液中浸泡 12 h, 取出后, 蒸馏水漂洗并用高纯 N_2 气吹干, 立即置于含有脱水剂 DCCD 的 STA 正己烷稀溶液中于室温 ($25\sim 30^\circ\text{C}$) 下进行反应, 24 h 后取出, 用大量的正己烷、丙酮及超纯水漂洗以除去表面的物理吸附物, 即得 APS 和 STA 的自组装双层膜。

采用日本协和科学株式会社研制的 CA-A 型接触角测定仪测定蒸馏水在超薄膜表面的接触角, 采用黄色光照射, 在室温 ($25\sim 30^\circ\text{C}$) 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。

在 Gaertner 公司 L116-E 型椭圆偏振光测厚仪上测定超薄膜厚度, 采用 He-Ne 激光源, 波长 632.8 nm, 入射角 70° , 起偏角 45° , 测量时 APS 和 STA 单分子层膜的折光系数分别选取为 1.429 和 1.47。

在 DF-PM 动-静摩擦系数精密测定仪上进行摩擦试验, 法向载荷分别为 0.5 N 和 1 N, 单次滑动行程 7 mm, 滑动速度 9 cm/min, 摩擦偶件选用 $\phi 4\text{mm}$ 的 Si_3N_4 陶瓷球, 在室温及相对湿度 40%~45% 下测定。当摩擦系数突然增大到单晶硅基底的摩擦系数约 0.67 时, 表示膜已经被磨穿, 将此时的摩擦次数作为超薄膜的抗磨寿命。

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 50023001)

2. 结果与讨论

2.1 结构表征

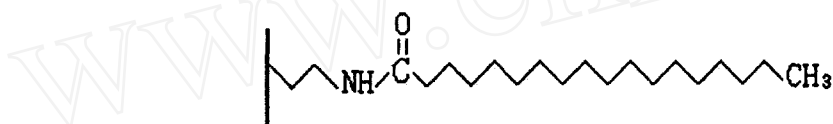
润湿性是固体表面的重要物理化学性质之一，它在一定程度上反映了固体表面的组成与结构。羟基化的单晶硅表面、APS-SAMs 表面及 STA-APS 双层膜表面的水接触角列于表 1。从表 1 可以看出，有机膜形

表 1 单晶硅表面形成有机膜后接触角的变化

Table 1 Contact angles on various film surfaces tested

Surface	Contact angle (°)	Thickness (nm)
SiO ₂ /Si	<3	~2.0
APS	44.0	0.5
STA-APS	98.0	1.7

成后接触角发生了明显的增大，接触角的变化反映了表面组成的改变。APS 在含水溶液中水解后与羟基化的单晶硅基底发生化学键合 (Si-O-Si 键) 形成末端为 -NH₂ 的 SAMs (APS-SAMs)。-NH₂ 基是一种反应活性极强的基团，在 DCCD 脱水作用下，能与硬脂酸发生酰胺化反应，在硅表面上形成以化学键连接的 STA-APS 双层膜体系。这一体系的结构如下图所示：



APS-SAMs 表面的水接触角约为 44.0°，和文献报道的一致^[14,15]。-NH₂ 是极性较强的基团，由其作为末端基团的 SAMs 表面的水接触角似乎应该更低一些，这可能是由于 APS 碳链较短，形成的 SAMs 的有序性较差，与 -NH₂ 相连的亚甲基 -CH₂ 暴露出来，使得接触角增大。当形成 STA 的单分子膜后，接触角上升到 98.0°，表现出较强的非亲水性。文献[16]报道硬脂酸 SAMs 表面的接触角大于 105°，这说明本试验中 STA 单层的致密性和有序性还不很高。这可能是由于 APS-SAMs 有序性较差及 STA 对 APS 吸附反应并不完全所致。

表 1 还示出了 STA-APS 双层膜的膜厚值。其中 APS 单层膜厚约为 0.5 nm，与 APS 的链长相近。STA 单层膜厚约为 1.7 nm，小于 STA 分子的链长，这反映了 STA 层致密程度不够，倾斜地覆盖在 APS 表面上，这与接触角的结果一致。

2.2 STA-APS 双层膜的摩擦特性

APS-SAMs 表面摩擦几次后摩擦系数从约 0.30 迅速上升到约 0.68，与单晶硅基底的摩擦系数相当，表明膜已经被磨穿。这可能是由于 APS 的链长较短，膜的有序性低，同时表面具有较多的颗粒及“针孔”等缺陷，摩擦过程中在陶瓷球压力的作用下，膜从缺陷处被迅速破坏而不具有润滑作用^[17]。此外，APS-SAMs 表面的末端基团为 -NH₂ 基，具有较高的表面能，也可能是其不具备润滑作用的一个原因。

图 1 示出了 STA-APS 双层膜表面的摩擦系数随摩擦次数的变化关系。可见，STA-APS 双层膜同陶瓷球对摩时的摩擦系数在 0.06~0.08 之间，大大低于单晶硅的摩擦系数 (~0.65)；表明超薄膜具有良好的润滑作用。这是由于长链有序有机分子膜具有良好的柔顺性，能沿着滑动方向重新取向，因而具有较小的阻力所致^[18,19]。此外，STA-APS 双层膜表面具有较低的表面能也是其降低摩擦的一个重要原因。

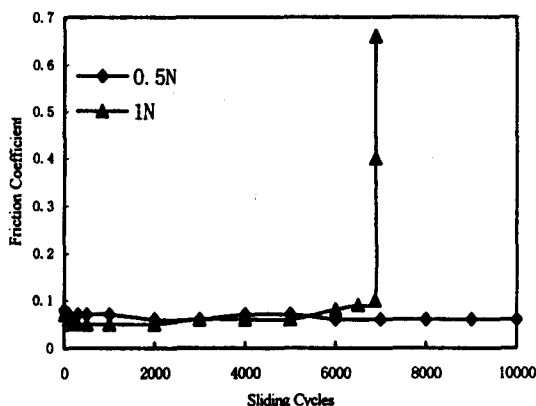


Fig.1 Variation in the friction coefficient of STA-APS dual-layer film with sliding cycles

图 1 STA-APS 双层膜表面的摩擦系数在不同载荷下随摩擦次数的变化关系

从图 1 还可以看出, STA-APS 双层膜具有优异的抗磨性。在 0.5 N 载荷下, 其抗磨寿命大于 10000 次; 在 1 N 载荷下, 其抗磨寿命也可达到 6800 多次。十八烷基三氯硅烷自组装单分子膜 (OTS-SAMs) 被认为是 SAMs 中一种具有良好润滑作用和抗磨性的边界润滑膜。可是在相同的试验条件下, 0.5 N 下其摩擦系数在几十次内便从 0.06 上升到约 0.14, SEM 和 XPS 分析表明 OTS-SAMs 已发生了严重磨损, 而且 OTS 强烈地向对偶转移; 在 1 N 载荷下, 其摩擦系数在十几次内便迅速增大到约 0.64, 说明 OTS-SAMs 已经彻底失去润滑作用^[13]。这些结果表明, STA-APS 双层膜相比 OTS-SAMs 具有更加优异的抗磨性能。但其抗磨机理还不是很清楚, 可能是由于 STA-APS 双层膜体系中胺基的存在, 在横向上增加了氢键, 增强了分子之间的结合力, 使膜更加牢固, 从而具有优异的抗磨性。

3. 结论

首次成功地利用自组装技术和化学吸附反应在单晶硅表面制备了 STA-APS 有机双层膜; 其同陶瓷对摩时摩擦系数约在 0.06~0.08 之间; 在 0.5 N 载荷下, 其抗磨寿命大于 10000 次; 在 1 N 载荷下, 其抗磨寿命也可达到 6800 多次; 显示出比 OTS-SAMs 更加优异的摩擦学性能, 有望用作微型机械的边界润滑材料。

参考文献:

- [1] 温诗铸, 纳米摩擦学. 北京: 清华大学出版社, 1998, P.1~4.
- [2] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. Chem Rev, 1996,96:1 533~1 554.
- [3] Carpick R W, Salmeron M. Scratching the surface: fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy[J]. Chem Rev, 1997,97:1 163~1 194.
- [4] Noy A, Frisbie C D, Rozsnyai L F, Wrighton M S, Lieber C M. Chemical Force Microscopy: Exploiting Chemically-Modified Tips to Quantify Adhesion, Friction and Functional Group Distributions in Molecular Assemblies[J]. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 7943-7951.
- [5] Bhushan B, Kulkarni A V, Koinkar V N, et al. Microtribological characterization of self-assembled and Langmuir-Blodgett monolayers by atomic and friction force microscopy[J]. Langmuir, 1995, 11: 3 189~3 198.
- [6] Bliznyuk V M, Everson M P, Tsukruk V V. Nanotribological properties of organic boundary lubricants: Langmuir films versus self-assembled monolayers[J]. J. of Tribology, 1998, 120: 489~495.
- [7] 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: 252~260.
- [8] Clear S C, Nealey P F. Lateral Force Microscopy Study of the Frictional Behavior of Self-Assembled Monolayers of

- Octadecyltrichlorosilane on Silicon/Silicon Dioxide Immersed in *n*-Alcohols[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 720~732.
- [9] Spearing S M. Materials Issues in Microelectromechanical Systems (MEMS)[J]. *Acta. Mater.* 2000, 48: 179~196.
- [10] Tsukruk V V, Everson M P, Lander L M, *et al.* Nanotribological properties of composite molecular films: C60 anchored to a self-assembled monolayer[J]. *Langmuir*, 1996, 12 : 3 905~3 911.
- [11] DePima, V.; Tillman, N. Friction and Wear of Self-Assembled Trichlorosilane Monolayer Films on Silicon[J]. *Langmuir* 1989, 5: 868~872.
- [12] Hha K H, Kim D E. Investigation of the Tribological Behavior of Octadecyltrichlorosilane Deposited on Silicon[J]. *Wear*, 2001, 251:1169~1176.
- [13] Ren Sili, Yang Shengrong, Zhao Yapu, Zhou Jinfang, Xu Tao, Liu Weimin. Frictional and Wear Studies of Octadecyltrichlorosilane SAM on Silicon [J]. Accepted by *Tribology Letter*.
- [14] Chen K, Caldwell B, Mirkin C A. Fullerene self-assembly onto (MeO)₃Si(CH₂)NH₂-modified oxide surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 1193~1194.
- [15] Caldwell W B, Chen K, Mirkin C A, Babinec S J. Self-assembled monolayer films of C₆₀ on Cysteamine-Modified Gold. *Langmuir*, 1993, 9: 1945~1947
- [16] Tao Y. T.. Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 4 350-4 358
- [17] 任嗣利, 赵亚涛, 杨生荣, 孟永宏, 王占会. C60 自组装单分子膜的制备及其摩擦特性. 《机械强度》(第 100 期 MEMS 纪念专辑), 2001, 23(4): 507-510
- [18] Tupper K J, Brenner D W. Molecular dynamics simulations of friction in self-assembled monolayers[J]. *Thin solid films*, 1994, 253: 185~189.
- [19] Liu Y H, Evans F, Song Q, *et al.* Structure and frictional properties of self-assembled surfactant monolayers[J]. *Langmuir*, 1996, 12: 1 235~1 244.