[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201602175

www.whxb.pku.edu.cn

高覆盖率氟代癸基三氯硅烷自组装单分子膜的制备

周家栋 董依慧 张帅辉 赵元元 郭小飞 陆小华 王昌松*

(南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 通过液相沉积在云母表面制备 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟癸基三氯硅烷(FDTS)自组装单分子膜(SAMs)。室温下, 将 1.0 mmol·L⁻¹的 FDTS 溶液静置水解 15 min, 再把云母浸入自组装 30 min, 原子力显微镜(AFM)表征发现, 液相沉积过程中 FDTS 的团聚现象得到有效解决。该方法制备出了高覆盖率(85% ± 2%)和低均方根粗糙度(0.58 nm)的 FDTS SAMs, 且单分子膜的生长过程符合 Langmuir 一级动力学吸附模型。在液相沉积过程中, 若水解和组装同时进行, 过长的水解时间(大于 30 min)或组装时间(大于 30 min)均会导致 FDTS 的团聚, 进而极大降低 SAMs 的质量。

关键词: 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟癸基三氯硅烷; 自组装单分子膜; 覆盖率; 团聚; 原子力显微镜

中图分类号: O647

Preparation of High-Coverage Fluorinated Decyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers

ZHOU Jia-Dong DONG Yi-Hui ZHANG Shuai-Hui ZHAO Yuan-Yuan

GUO Xiao-Fei LU Xiao-Hua WANG Chang-Song*

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China)

Abstract: In this work, 1*H*,1*H*, 2*H*,2*H*-perfluorodecyltrichlorosilane (FDTS) self-assembled monolayers (SAMs) were prepared using liquid-phase deposition. To prepare the FDTS SAMs, the FDTS solution was first hydrolyzed for 15 min at room temperature, and then mica was immersed into the FDTS solution for self-assembly for 30 min. It was confirmed that the new method can effectively prevent aggregation of FDTS in the liquid phase deposition using atomic force microscopy (AFM). The FDTS SAMs were successfully prepared with a high surface coverage of (85% ± 2%) and low root mean square surface roughness (0.58 nm). The growth process of the SAMs can be described using the Langmuir first-order adsorption kinetics model. However, if hydrolysis and assembly occur at the same time and these processes last more than 30 min, the FDTS would be aggregated in the liquid-phase deposition process, which would greatly reduce the quality of the SAMs.

Key Words: 1*H*,1*H*, 2*H*,2*H*-perfluorodecyltrichlorosilane; Self-assembled monolayer; Coverage; Aggregation; Atomic force microscope

1 引言

近年来, 硅烷类自组装膜作为表面修饰层被

广泛用于微/纳米机电系统^{1,2}、仿生材料³、生物传感器⁴、腐蚀防护⁵等领域。其中 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-全氟

Received: December 2, 2015; Revised: February 1, 2016; Published on Web: February 17, 2016.

*Corresponding author. Email: wcs@njut.edu.cn; Tel: +86-13951897581.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2013CB733503), National Natural Science Foundation of China (21490581), and Project of Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China (PAPD).

国家重点基础研究发展规划(973) (2013CB733503), 国家自然科学基金(21490581)和江苏高校优势学科建设工程(PAPD)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

癸基三氯硅烷(FDTS)作为 $F_3C(CF_2)_m(CH_2)_nSiCl_3$ 类氟代有机硅烷,由于氟原子的强电负性,使得FDTS具有更低的表面能。同时头基3个Si-Cl键理论上通过吸附、水解、缩合可以在基底表面形成一层结合牢固、致密有序的自组装单分子膜(SAMs)⁶⁻⁸,因而可以赋予材料更高耐热性、自去污、抗摩擦、抗粘附及抗菌性能⁹⁻¹²。

液相沉积是制备SAMs的常用方法,相比于化学气相沉积法¹³、电化学沉积法¹⁴等,其具有操作简单、易于控制的特点。然而直接液相沉积易造成FDTS在材料表面团聚,从而严重降低了FDTS的使用性能。Kushmerick等¹⁵发现微机电系统中团聚的FDTS使自组装膜的覆盖率降低、粗糙度增大,不仅没有降低界面粘滞作用,反而加重了系统静摩擦。Bunker¹⁶和Tan¹⁷等也提出了相同观点。因此,制备出高覆盖率、平整有序的FDTS SAMs对于实际应用具有重要的意义。针对FDTS的团聚问题,Bunker等¹⁶通过液相沉积发现FDTS呈液滴状团聚在硅片表面,光散射实验证明类似团聚体存在于溶液中,溶剂中水含量是造成团聚的重要因素;Pellerite等¹⁸认为高湿度环境中的水可以破坏SAMs的有序结构;Tan等¹⁷研究发现溶剂的溶解性在FDTS SAMs形成过程中扮演重要作用,与FDTS结构和极性相似的溶剂更易于其成膜。Choi等¹⁹发现在类钻碳膜表面高浓度下FDTS团聚明显,且随自组装时间延长,团聚现象加重。

上述文献从溶剂类型、溶剂水含量、环境湿度、硅烷浓度等角度对FDTS的团聚问题进行了研究,但对自组装前溶液水解时间造成的影响未见报道。因此,本文针对液相沉积制备FDTS SAMs过程中的团聚问题。以云母为基底,通过原子力显微镜(AFM)探究不同水解和组装时间对FDTS成膜的影响,从而制备出高覆盖的SAMs。同时本文对FDTS形成SAMs与团聚的机制进行了探讨。

2 实验部分

2.1 实验药品及仪器

FDTS (96%)购于TCI公司(日本),并未处理直接使用。异辛烷(90.0%,含水量<0.01%)、丙酮(99.6%)、四氯化碳(99.5%)、无水乙醇(99.7%)、异丙醇(99.7%)均为分析纯级试剂(购于国药试剂集团)。手套箱(伊特克斯公司,Lab2000)、微量移液

枪、云母片(中镜科仪)。

2.2 样品的制备

向密闭的手套箱中通入氮气,保持箱内湿度为8%–10%,温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。以异辛烷为溶剂,配置 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的FDTS溶液。静置水解数分钟,然后将新解理的云母立即投入到溶液中组装一定的时间取出。分别用丙酮,四氯化碳,异丙醇于超声条件下各清洗1 min,以除去表面多余的FDTS分子。然后用高纯氮气吹干,于 120°C 的无尘烘箱中热固化1 h,待冷却至常温立即进行表征。

2.3 样品表征

采用原子力显微镜(布鲁克Dimension Icon)对云母表面的SAMs进行表征,所有样品测试均在室温大气环境中进行。扫描模式为PeakForce Tapping,选用三角形悬臂探针,探针为氮化硅材质,悬臂弹性系数 $0.4\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,扫描图像分辨率 256×256 ,扫描速率 1.0 Hz 。

利用Nanoscope Analysis离线分析软件来得到测试后SAMs的表面形貌、高度、覆盖率(θ)、均方根粗糙度(R_q)值。其中 θ 的计算采用软件中的“Bearing Analysis”功能实现,以 0.2 nm (云母均高度)为界来区分基底和SAMs²⁰。 R_q 采用“Roughness”功能实现,用来表示膜的有序程度²¹(本文的 R_q 均为相对于 $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ 的结果)。实验对不同水解和组装时间各进行了3批次的测试,同时对各批次中每个样品多点扫描,以避免因局部误差而影响统计结果的可靠性。

3 结果与讨论

3.1 水解时间对SAMs制备的影响

图1表示水解不同时间后云母表面FDTS自组装膜的AFM形貌及相应的高度图,图中同时给出了不同时间下的 θ 和 R_q 值。图1(a)中自组装膜呈颗粒状吸附在云母表面,自组装膜分布稀疏, θ 仅10%左右;高度图看出膜的平均高度大于FDTS分子理论高度 1.5 nm ¹⁶,其中最大高度可达 23 nm 。Kushmerick¹⁵和Raza⁷等通过直接液相沉积在硅片表面得到类似的团聚形貌。

图1(c)显示自组装膜呈碎屑状吸附在云母表面且分布非常均匀。膜的高度在 $0.6\text{--}1.5\text{ nm}$ 之间,其中岛状高度为 1.5 nm ,而岛周围的点状高度则低于 1.5 nm 。说明此时自组装膜同时存在直

图1 水解不同时间后云母表面FDTD自组装膜的AFM二维形貌及相应的高度图

Fig.1 Two-dimensional AFM morphologies and the section height profile of FDTD self-assembled films on mica at different hydrolysis time

(a, b) 0 min, (c, d) 15 min, (e, f) 60 min. The coverage of SAMs (θ) and root mean square surface roughness (R_q) are shown in the figures.

立和倾斜两种状态。与图1(a)相比, 静置水解15 min形成自组装膜 θ 增加了近3倍, R_q 降低了一半, 自组装膜的质量明显提高。图1(e)自组装膜同样出现颗粒状团聚的现象。与图1(a)不同, 水解60 min后形成团聚物明显较大, 其高度在4 nm左右。与图1(c)相比, 膜的覆盖率相近, 但粗糙度增大了近3倍。

上述结果表明, 水解时间对FDTD SAMs影响非常明显。恰当的水解时间可以有效的降低FDTD的团聚问题, 明显提高SAMs的制备质量。通过单因素实验得到当前实验条件下溶液的最佳水解时间为15 min, 水解超过30 min就会出现明显团聚现象。

3.2 组装时间对SAMs制备的影响

图2是将云母在水解15 min后的FDTD溶液中组装不同时间得到自组装膜的AFM形貌及高度图。由图2(a-d)的三维形貌图可以看出, 自组装膜呈簇状吸附在云母表面。随组装时间增加, 簇状膜的吸附量逐渐增加。从高度图变化看出, 吸附岛高度逐步趋于1.5 nm, 簇状膜的间距逐渐变小, 膜的有序程度和致密程度增加。组装30 min时(图2(d)), 自组装膜呈单分子层结构, 覆盖率达

到85% ± 2%, 粗糙度为0.58 nm(具有原子级平整度的云母 R_q 约为0.20 nm)。二维形貌图中看出此时SAMs呈沟壑状分布。当继续延长组装时间至40 min(图2(e)), SAMs表面会出现非均一的无序结构, 其高度可达到3.5 nm, 粗糙度增大到0.94 nm, 此时自组装膜质量明显变差。

图3是30 min内云母表面FDTD SAMs覆盖率随组装时间的变化曲线。图中看出随浸泡时间增加, 覆盖率先迅速增加后趋于缓慢。文献²²中对于SAMs的生长过程用Langmuir一级动力学吸附模型进行过描述:

$$\theta/\theta_0 = 1 - e^{-Kt} \quad (1)$$

其中 θ 是 t 时间的覆盖率, θ_0 为最大覆盖率, K 为吸附速率常数, C 为FDTD组装液浓度(1 mmol · L⁻¹)。通过对 $-\ln(1 - \theta/\theta_0)$ 与 t 线性拟合得到 $K = 0.153 \text{ min} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$, 其中线性相关度 $R^2 = 0.986$, 说明FDTD分子在云母表面吸附符合Langmuir一级吸附模型。

3.3 FDTD SAMs成膜机理讨论

图4将上述实验工作分为四组进行形成机理讨论: (a) 水解和组装同时进行(直接液相沉积); (b) 先水解15 min再组装30 min; (c) 先水解再长时间

图2 组装不同时间后云母表面FDTD自组装膜的AFM二维、三维形貌及相应的高度图
Fig.2 Two-dimensional, three-dimensional AFM morphologies, and the section height profile of FDTD self-assembled films on mica at different assembly time

(a) 1 min, (b) 5 min, (c) 15 min, (d) 30 min, (e) 40 min

组装(> 30 min); (d) 长时间水解(> 30 min)再组装。图4(a)为直接液相沉积过程, FDTD水解形成硅醇单体会直接吸附到云母表面, 此时硅醇嫁接密度低, 其只能倾斜吸附在表面。而单个硅醇分子间范德华力较弱, 硅醇单体之间难以通过范德华力(VDW)相互靠近形成有序的膜。因而溶液中多余的硅醇通过氢键作用结合到已吸附单体的羟基上, 造成FDTD团聚的形成。这种团聚体的形成会进一步限制FDTD在基底表面的扩散和铺展成膜¹⁶, 并使团聚不断加重, 进而导致膜的低覆盖率和粗糙度(见图1(a))。相比于目前研究比较成熟的十八烷基三氯硅烷(OTS), OTS通过直接液相沉积可以形成有序、致密的SAMs²³⁻²⁶。分析其原因, 硅烷分子链越长会导致有利于分子有序排列的范

德华力越大, 形成的单分子膜越致密有序²⁷。FDTD分子结构中只有10个C原子, 分子间的范德华力明显低于含有18个C的OTS。同时, 氟原子体积较氢原子大, 使氟化碳链的排列密度降低, 碳链的自由度增加²⁸。因此, FDTD通过直接液相沉积难以形成高覆盖率SAMs。

图4(b)是高覆盖率SAMs的形成过程。FDTD在溶液水解过程中会通过头基的Si—OH缩合形成的硅醇低聚物。Vallant等²⁹研究OTS SAMs时提出相同的观点。而硅醇低聚物吸附到基底活性位点速率快于硅醇单体³⁰, 因而当云母浸入组装液中后, 硅醇低聚物会优先迅速吸附到基底上。根据扩散限制凝聚理论^{31,32}, 具有较大范德华力的硅醇低聚物, 会诱导硅醇单体发生迁移, 并与已吸附

图3 FDTS SAMs形成过程中云母表面覆盖率与组装时间的关系图

Fig.3 Relationship between coverage and assembly time during the formation processes of FDTS SAMs

The solid line are the best curve fit obtained with exponential functions (Eq.(1)). From the logarithmic plot $-\ln(1 - \theta/\theta_0)$ versus time, the adsorption rate constant was determined as $K = 0.153 \text{ min}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$. θ is the coverage of SAMs at different assembly time (t), θ_0 is the maximum coverage.

图4 不同水解(第一步)和组装(第二步)时间下FDTS自组装膜的形成机理

Fig.4 Scheme of formation mechanism of FDTS self-assembled films under different hydrolysis time (1st) and assembly time (2nd)

(a) 1st and 2nd simultaneously; (b) 1st 15 min, 2nd 30 min; (c) 1st 15 min, 2nd > 30 min; (d) 1st > 30 min then 2nd; VDW: van der Waals force

的硅醇低聚物发生缩合。通过水解、吸附、迁移和缩合过程, FDTS自组装膜不断增长, 最终形成如图2(d)的沟壑状单分子层形貌。

在图4(c)过程中, 组装30 min后的SAMs覆盖率并未达到100%, 膜间存在一定的空隙。过长的组装时间(> 30 min)使得溶液中多余的硅醇低聚物继续结合到空隙间的Si-OH键上, 从而使膜的粗糙度增大^{8,33}(如图2(e)所示)。在图4(d)过程中, 较长的水解时间(> 30 min)使溶液中水解形成的硅醇浓度会增大, 硅醇间彼此不断地交联, 进而会形成无序的高聚物吸附在基底表面。Bunker等¹⁶认为这种高聚物可能是反相胶束或多层膜结构。高聚物的形成降低了自组装膜的有序度, 同时严重增大膜的粗糙度(如图1(e)所示)。

4 结 论

在室温下, 将 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FDTS 溶液静置水解 15 min, 再把云母浸入自组装 30 min 的方法, 有效降低了 FDTS 液相沉积过程中 SAMs 的团聚问题, 成功制备出覆盖率为 $85\% \pm 2\%$, 均方根粗糙度为 0.58 nm 的高质量 FDTS SAMs, 且单分子膜的生长过程符合 Langmuir 一级动力学吸附模型。在 FDTS 自组装过程中, 水解和组装同时进行, 过长的水解(大于 30 min)或组装时间(大于 30 min)均会导致 FDTS 的团聚, 难以制备出高质量的 SAMs。本文改善 FDTS SAMs 质量将对材料表面抗污染、抗摩擦和抗黏附研究提供重要基础。

References

- (1) Pu, J. B.; Jiang, D.; Mo, Y. F.; Wang, L. P.; Xue, Q. J. *Surface & Coatings Technology* **2011**, 205, 4855. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.089
- (2) Ewers, B. W.; Batteas, J. D. *RSC Advances* **2014**, 4, 16803. doi: 10.1039/C4RA01427H
- (3) Xu, L. H.; Wang, L. M.; Shen, Y.; Ding, Y.; Cai, Z. S. *Fibers and Polymers* **2015**, 16, 1082. doi: 10.1007/s12221-015-1082-x
- (4) Wilson, K. A.; Finch, C. A.; Anderson, P.; Vollmer, F.; Hickman, J. J. *Biomaterials* **2012**, 33, 225. doi: 10.1016/j.biomaterials.2011.09.036
- (5) Wang, D.; Ni, Y.; Huo, Q.; Tallman, D. E. *Thin Solid Films* **2005**, 471 (1–2), 177. doi: 10.1016/j.tsf.2004.06.158
- (6) Desbief, S.; Patrone, L.; Goguenheim, D.; Guérin, D.; Vuillaume, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2870. doi: 10.1039/C0CP01382J
- (7) Raza, M. A.; Kooij, E. S.; van Silfhout, A.; Poelsema, B. *Langmuir* **2010**, 26, 12962. doi: 10.1021/la101867z
- (8) Kristalyn, C. B.; Watt, S.; Spanninga, S. A.; Barnard, R. A.; Nguyen, K.; Chen, Z. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 353, 322. doi: 10.1016/j.jcis.2010.09.057
- (9) Ling, F. Z.; De Coster, J.; Lin, W. Y.; Witvrouw, A.; Celis, J. P.; De Wolf, I. *Sensors and Actuators A-Physical* **2012**, 188, 320. doi: 10.1016/j.sna.2012.01.011
- (10) Frechette, J.; Maboudian, R.; Carraro, C. *Journal of Microelectromechanical Systems* **2006**, 15, 737. doi: 10.1109/JMEMS.2006.878893
- (11) Hoque, E.; DeRose, J. A.; Hoffmann, P.; Mathieu, H. J. *Surface and Interface Analysis* **2006**, 38, 62. doi: 10.1002/sia.2179
- (12) Pan, Z. H.; Zhang, W.; Kowalski, A.; Zhao, B. X. *Langmuir* **2015**, 31, 9901. doi: 10.1021/acs.langmuir.5b02884
- (13) Wang, A.; Cao, T.; Tang, H.; Liang, X.; Black, C.; Salley, S. O.; Mcallister, J. P.; Auner, G. W.; Ng, K. Y. S. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces* **2006**, 47, 57. doi: 10.1016/j.colsurfb.2005.11.016
- (14) Hu, J. M.; Liu, L.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Progress in Organic Coatings* **2007**, 58, 265. doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.11.008
- (15) Kushmerick, J. G.; Hankins, M. G.; de Boer, M. P.; Clews, P. J.; Carpick, R. W.; Bunker, B. C. *Tribology Letters* **2001**, 10, 103. doi: 10.1023/A:1009082530479
- (16) Bunker, B. C.; Carpick, R. W.; Assink, R. A.; Thomas, M. L.; Hankins, M. G.; Voigt, J. A.; Sipola, D.; de Boer, M. P.; Gulley, G. L. *Langmuir* **2000**, 16, 7742. doi: 10.1021/la000502q
- (17) Tan, M.; Zhang, H.; Wang, Y.; Ma, H.; Zhu, J.; Han, J. *Applied Surface Science* **2008**, 254, 6332. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.03.174
- (18) Pellerite, M. J.; Wood, E. J.; Jones, V. W. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 4746. doi: 10.1021/jp013820m
- (19) Choi, J.; Sakurai, K.; Kato, T. *Surface and Interface Analysis* **2010**, 42, 1373. doi: 10.1002/sia.v42:6/7
- (20) Rozlosnik, N.; Gerstenberg, M. C.; Larsen, N. B. *Langmuir* **2003**, 19, 1182. doi: 10.1021/la025906s
- (21) Balgar, T.; Bautista, R.; Hartmann, N.; Hasselbrink, E. *Surface Science* **2003**, 532–535, 963. doi: 10.1016/S0039-6028
- (22) Major, R. C.; Zhu, X. Y. *Langmuir* **2001**, 17, 5576. doi: 10.1021/la010821x
- (23) Carraro, C.; Yauw, O. W.; Sung, M. M.; Maboudian, R. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 4441. doi: 10.1016/jp9810195
- (24) Iimura, K. I.; Nakajima, Y.; Kato, T. *Thin Solid Films* **2000**, 379, 230. doi: 10.1016/S0040-6090(00) 01544-3
- (25) Wang, C. S.; Feng, X.; Lu, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, 21, 586. [王昌松, 冯 新, 陆小华. 物理化学学报, **2005**, 21, 586.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20050602
- (26) Zhou, Z. W.; Xu, G. H.; An, Y.; He, C. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, 30, 1509. [朱志文, 徐国华, 安 越, 何潮洪. 物理化学学报, **2014**, 30, 1509.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201405282
- (27) Stevens, M. J. *Langmuir* **1999**, 15, 2773. doi: 10.1021/la981064e
- (28) Robinson, G. N.; Keabian, P. L.; Freedman, A.; Depalma, V. *Thin Solid Films* **1997**, 310, 24. doi: 10.1016/S0040-6090(97) 00327-1
- (29) Vallant, T.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H.; Leitner, T.; Resch, R.; Friedbacher, G. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 7190. doi: 10.1021/jp981282g
- (30) Resch, R.; Grasserbauer, M.; Friedbacher, G.; Vallant, T.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H. *Applied Surface Science* **1999**, 140, 168. doi: 10.1016/S0169-4332(98) 00585-6
- (31) Witten, T. A.; Sander, L. M. *Physical Review Letters* **1981**, 47, 1400. doi: 10.1103/PhysRevLett.47.1400
- (32) Meakin, P. *Physical Review Letters* **1983**, 51, 1119. doi: 10.1103/PhysRevLett.51.1119
- (33) Paso, K.; Helberg, R. M. L.; Raaen, S.; Sjöblom, J. *Journal of Colloid & Interface Science* **2008**, 325, 228. doi: 10.1016/j.jcis.2008.05.015