

C₆₀ 自组装单分子膜的制备及其摩擦特性*

PREPARATION AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF C₆₀-TERMINATED SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS

任嗣利^{1,2} 赵亚溥¹ 杨生荣² 孟永宏¹ 王占会¹

(1. 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)

(2. 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)

REN Sili^{1,2} ZHAO Yapu¹ YANG Shengrong² MENG Yonghong¹ WAN Zhanhui¹

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

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

摘要 利用胺基与 C₆₀ 分子的加成反应, 在 3-胺基丙基-三乙氧基硅烷 (APS) 的自组装单分子膜 (SAMs) 表面上成功的制备了与基底化学键结合的 C₆₀-SAMs。其表面水接触角约为 76°, 膜厚约为 1.15 nm, AFM 形貌像显示其表面光滑、均匀, 基本不含缺陷。摩擦学结果表明, APS 自组装单分子膜由于其分子链短, 膜的有序性差, 表面颗粒聚集物及“针孔”等缺陷多, 而不具有润滑作用。当在其上形成 C₆₀ 单分子层膜后, 表现出优异的摩擦学性能, 摩擦系数约为 0.09 ~ 0.13, 在给定实验条件下抗磨损寿命大于 10 000 次, 有望作为微型机械的边界润滑材料使用。

关键词 微电子机械系统 自组装单分子膜 摩擦特性 C₆₀

Abstract Self-assembled monolayer film of C₆₀ (C₆₀-SAMs) was prepared on 3-Aminopropyltrethoxysilane (APS) modified silicon substrate surface. The formation of the C₆₀-SAMs was confirmed by ellipsometric thickness and contact angle measurements, at the same time, the morphologies were examined using a atomic force microscopy (AFM). The surface of APS-SAMs exhibited inhomogeneous topography with grains and pin-hole defects which would disappeared when C₆₀ monolayer film was formed and the C₆₀-SAMs exhibited smooth and homogeneous morphology. The APS-SAMs has no lubricative effect due to the inhomogeneous topography; however, the C₆₀-SAMs shows excellent tribological properties. The friction coefficient value was about 0.10 after 1 000 sliding cycles, and keeps stable within 10 000 sliding cycles under 1 N loads. The high wear-resistance properties can be rationalized in terms of the mechanical stability and low volume compressibility of C₆₀ molecule. The results and analysis suggest that the chemical tethered C₆₀ was expected to be an excellent lubricant for micro-machines.

Key words Micro-electro-mechanical system; Self-assembled monolayer; Tribological properties; C₆₀

Correspondent: ZHAO Yapu, E-mail: yzhao@LNM.imech.ac.cn, Fax: +86-10-62561284

The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50023001).

Manuscript received 20010701, in revised form 20010712.

1 引言

80 年代中后期兴起的微电子机械系统 (micro-electro-mechanical system: MEMS) 或称微型机械 (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]。但结构尺寸微小化后, 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”往往交替发生, 此时粘着或锁嵌 (locking) 可能成为控制微型机械功能和寿命的重要因素^[3]。传统润滑剂已不适用于微型机械的润滑, 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。

C₆₀ 分子自 1985 年被发现以来^[4], 就以其独特的结

构及性能迅速在众多领域中引起了研究者的重视。由于其具有球状高度对称结构、较低的表面能、弱的分子间键合以及高的承载能力等一系列特点, 在摩擦学领域中引起了科学家们的极大兴趣^[5~9], 球状分子的结构使人们希望它能够在摩擦过程中作为“分子轴承”, 起到特殊的润滑作用, 然而实验结果却令人失望^[5]。Luengo 等^[5]在真空状态下用升华沉积的方法在云母表面制备了约 50 nm 厚的 C₆₀ 膜, 结果显示, 由于 C₆₀ 分子之间及与基底之间的结合方式为非化学键作用, 而很容易被磨损, 也没有表现出异常的润滑作用, 而且具有非常大的静摩擦力。为了改善这一问题, Tsukruk 等^[7]在末端为 -N₃ 基团的有机硅烷类自组装单分子膜 (SAMs) 表面上制备了与基底化学键结合的 C₆₀ 自组

* 20010701 收到初稿, 20010712 收到修改稿。国家自然科学基金重点基金资助项目 (50023001)。

单分子膜 (C_{60} -SAMs),并用摩擦力显微镜 (FFM) 深入地研究了其摩擦学性能,发现 C_{60} 膜具有稳定的摩擦特性。Lee 等^[9]及 Lander 等^[6]也作了类似的研究。但以上这些报道都没有对 C_{60} 膜的抗磨损能力作深入的研究。本文在末端为 $-NH_2$ 的 SAMs 表面上制备了化学键结合的 C_{60} -SAMs,研究了其摩擦特性和抗磨损能力,结果表明 C_{60} -SAMs 具有低的摩擦和高的抗磨损能力,预料有望作为微型机械的边界润滑材料。

2 实验部分

2.1 实验用原料 C_{60} 纯度高于 99.9%,3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APS) 纯度高于 99%,溶剂用甲苯和丙酮均为分析纯。

2.2 C_{60} -SAMs 的制备 单晶硅片作基底,使用前 90 下在 Piranha 溶液 (H_2SO_4 $H_2O_2 = 7/3$ (V/V)) 中浸泡 30 分钟使表面羟基化,用蒸馏水漂洗后立刻浸入 3 mM 的 APS 的水-丙酮 ($V_{H_2O} : V_{丙酮} = 2 : 5$) 溶液中浸泡 12 h,这样使单晶硅表面形成 APS-SAMs。取出后,蒸馏水漂洗并用高纯 N_2 气吹干,立即投入到 0.1 mM 的 C_{60} 甲苯溶液中于室温 ($25 \sim 30$) 下进行反应 36 小时后取出,甲苯中超声两次,每次 1 分钟,以除去表面的物理吸附,即得 C_{60} -SAMs。

2.3 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 ($25 \sim 30$) 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。

2.4 膜厚测量 椭圆偏光显微成像装置由中科院力学所研制,其原理及功能详见文献 [10]; Gaertner 公司 L116-E 型椭圆偏振光测厚仪,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 C_{60} 单分子层膜的折光系数分别取为 1.429 和 1.5。

2.5 原子力显微镜 (AFM) 像 日本 Seiko 公司 SPA400 型原子力显微镜。采用矩形悬臂梁 (Lever),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。扫描成像时采用 DFM 模式。

2.6 摩擦实验 在小往复动摩擦系数精密测定仪上进行摩擦实验,实验条件为法向载荷 1 N,行程 7 mm,摩擦速率 9 cm/min,摩擦对偶选用 $\varnothing 4$ mm 的 Si_3N_4 陶瓷球,室温及相对湿度 $RH = 65\% \sim 70\%$ 下测定。当单晶硅基底的摩擦系数突然增大到约 0.67 时,表示膜已经被磨穿,此时的摩擦次数为膜的抗磨损寿命。

3 结果与讨论

3.1 C_{60} -SAMs 的结构分析

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 $-NH_2$ 的 SAMs (APS-SAMs), $-NH_2$ 能与 C_{60} 分子发生加成反应,形成化学键连接的 C_{60} -SAMs^[10],这一过程如图 1 所示。

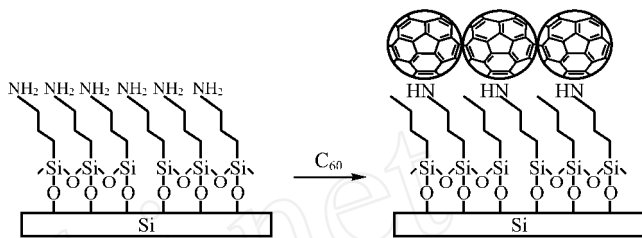


图 1 C_{60} 单分子层膜的形成示意图

Fig. 1 Schematic views of the formation of C_{60} monolayer film

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 C_{60} -SAMs 表面的水接触角列于表 1。

表 1 单晶硅表面形成有机膜后接触角的变化

Tab. 1 Contact angles on various film surfaces tested

表 面	水接触角/ $^\circ$	膜厚/nm
SiO_2/Si	< 3	~ 2.0
APS	45.0	0.44
C_{60}	76.0	1.15

APS-SAMs 表面的水接触角为 45.0° ,和文献报道的一致^[11,12]。 $-NH_2$ 是极性较强的基团,由其形成的末端基团的 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 $-NH_2$ 相连的亚甲基 CH_2 暴露出来,使得接触角增大。当形成 C_{60} 的单分子层膜后,接触角上升到 76.0° ,表现出非亲水性,和文献的报道相近^[11-14],表明 C_{60} -SAMs 已经形成。

椭圆偏光显微成像是一种新型的超薄膜及表面显示技术,它将传统的光学椭圆术和 CCD 摄像、计算机采样和图象处理技术相结合。不仅可以测量光波的幅值变化,而且对于光波的位相变化很敏感,即对相位体所引起的光波的位相变化有极高的灵敏度,其纵向厚度分辨率达 0.1 nm,可以清晰的显示表面纳米级厚度的变化和分布。本实验中用于椭圆偏光显微成像样品的制备方式如图 2a 所示,即将 APS-SAMs 和 C_{60} -SAMs 在单晶硅基底表面制备成阶梯状。成像结果显示于图 2b,图中明暗分布界面分明,其亮度与基底表面上的膜厚有关,越亮的区域表示膜的厚度越大。进一步证明了 APS-SAMs 和 C_{60} -SAMs 在单晶硅基底表面上已经形成,而且为分层排布。

APS-SAMs 和 C_{60} -SAMs 的绝对膜厚度值列于表 1。其中 APS-SAMs 的膜厚为 0.44 nm,这一值稍小于 APS 的链长,说明 APS 分子在单晶硅表面上以一定的角度倾斜。 C_{60} -SAMs 的膜厚为 1.15 nm (不包括 APS 层),

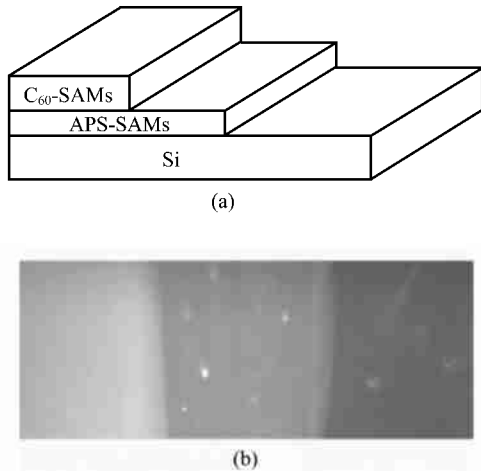


图 2 单晶硅基底表面上 APS-SAMs 和 C₆₀-SAMs 的制备方式 (a) 及其椭圆偏光学显微二维像 (b)
Fig. 2 The preparation mode of the APS-SAMs and C₆₀-SAMs on Si substrate and their ellipsometry image

接近于 C₆₀ 分子的直径 1 nm^[5], 这进一步证明了 C₆₀ 单分子层膜已经形成。

图 3a、b 分别示出 APS-SAMs 及在其上又形成 C₆₀ 单分子层膜时的 AFM 形貌像。可见, APS-SAMs 的表面并不均匀 (inhomogeneous) (图 3a)。一方面, 其表面上存在一些大小尺寸不一的颗粒状的聚集物, 这是 APS 在溶液中发生自聚形成聚集物后沉积到单晶硅表面的结果; 另一方面, 有大量的“针孔”(pin-hole) 等缺陷存在, 这说明有机硅烷类 SAMs 的成膜效果较差 (成膜条件, 如水的含量、温度及固体表面的情况等对有机硅烷类 SAMs 的成膜质量影响较大, 其中对短链硅烷类分子影响更大^[15])。当在 APS-SAMs 表面上形成 C₆₀ 的单分子层膜后 (图 3b), 缺陷基本消失, 表面变得比较光滑 (smooth)、均匀 (homogeneous), 表面均方根粗糙度为 0.56 nm, 与文献 [7, 13] 的报道一致。这可能是由于较大的 C₆₀ 分子对 APS-SAMs 表面的颗粒及“针孔”等缺陷起到了覆盖作用。

3.2 C₆₀-SAMs 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。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 4 示出 C₆₀-SAMs 表面摩擦系数与摩擦次数的变化关系曲线。由图可见, C₆₀-SAMs 具有优异的摩擦学性能。摩擦系数一开始约 0.13, 这一值与文献 [6] 的报道一致。此后, 随着摩擦的进行, 摩擦系数逐渐降低, 摩擦约 1 000 次后降至最低约 0.09 并保持稳定。

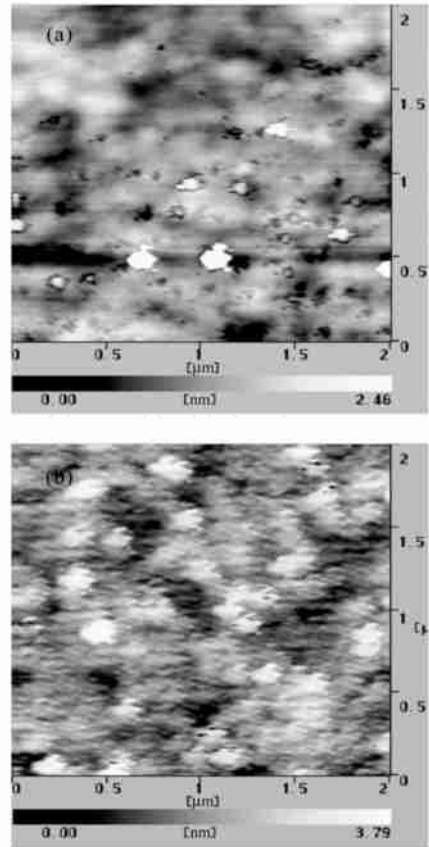


图 3 APS-SAMs (a) 及在其上形成的 C₆₀-SAMs (b) 的 AFM 形貌像
Fig. 3 The AFM morphologies of APS-SAMs and C₆₀-SAMs

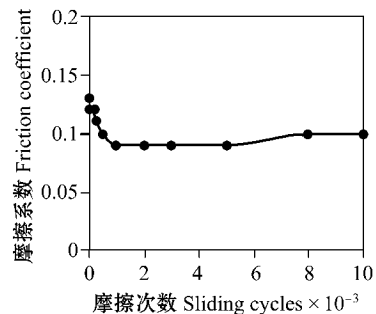


图 4 C₆₀-SAMs 表面的摩擦系数随摩擦次数的变化关系曲线
Fig. 4 Variation in the friction coefficient of C₆₀ monolayer films with sliding cycle

Luengo 等^[5] 在研究物理吸附 C₆₀ 膜的摩擦学性能时发现, 随着摩擦的进行, 摩擦系数从 0.17 逐渐降至 0.14, 这一数值虽然比我们的结果高一些, 但所表现出来的规律却是一样的。这可能是由于摩擦过程中, 在陶瓷球压力的作用下 C₆₀-SAMs 膜变得更加致密及有可能带来的有序化使表面平整化, 表面微凸体的斜角变小, 从而导致了摩擦系数的降低。早期研究摩擦的学者, 肖 (M. C. Shaw) 和马克思 (E. F. Macks)^[16] 认为, 摩擦力是由粘着、表面粗糙度及犁沟三个因素综合作用的结果, 他们提出的摩擦系数的表达式为

$$\mu = \tau / H + \tan \alpha + \mu_p$$

式中 τ 为材料剪切强度, H 为材料硬度, α 为表面微凸体的斜角, μ_p 为考虑犁沟效应时的分量。由此可见, 如

表面微凸体的斜角 变小,摩擦系数 μ 就会相应降低。

Tsukruk 等^[7]在微观条件下用 FFM 研究 C_{60} -SAMs 的摩擦学性能时发现,摩擦系数在 0.04 ~ 0.08 之间,比我们的结果要小得多。其原因是,首先在宏观实验条件下所用的陶瓷球表面可能有着较高的粗糙度,而且摩擦速率要比微观实验条件下大得多,这样摩擦过程中在压力的作用下更易使 C_{60} -SAMs 发生变形,耗能模式增多,能量散失速率加快,使摩擦系数增高^[7]。其次,宏观实验条件下一般会存在着“犁沟”现象,而在用 FFM 进行的微观摩擦实验中“犁沟”效应变得很弱或消失,也是其中的一个重要原因。

从图 4 还可以看出,给定 1 N 的实验条件下,摩擦 10 000 次 C_{60} -SAMs 表面摩擦系数仍保持在约 0.10 (基底表面的摩擦系数约 0.67),表明 C_{60} 膜没有被破坏,显示了极高的抗磨性。从前面水接触角测量及膜厚测量中知道 APS-SAMs 的表面 C_{60} 膜为单分子层分布,由于 C_{60} 分子具有较高的机械稳定性,摩擦过程中 C_{60} 分子被分裂、破坏的可能性极小,因此如可能产生磨损,则最有可能发生在 C_{60} 分子与 APS 之间化学键的断裂或者 APS 从基底上被直接“拔”出。如果是这样表面就会产生许多缺陷,则摩擦过程中 C_{60} -SAMs 在缺陷处会极易被破坏,导致润滑失效,摩擦系数迅速升高。但在实验中并未发现这种现象,表明在给定的实验条件下 C_{60} -SAMs 未发生磨损或磨损可被忽略。

陶瓷球与 C_{60} -SAMs 对磨 10 000 次后,立即让其与单晶硅基底进行对磨时发现,摩擦系数在摩擦几次内迅速上升到约 0.65,说明 C_{60} 分子并没有向陶瓷球表面发生转移形成转移膜,这进一步从侧面表明 C_{60} -SAMs 在给定的实验条件下没有产生磨损。与基底化学键结合的 C_{60} -SAMs 这种极强的抗磨性是由其表面不含缺陷或缺陷极少及其本身所特有的机械强度和较高的承载能力所决定的。

4 结论

接触角测量、膜厚测量及 AFM 形貌像表明,在 APS-SAMs 表面上成功的制备了与基底化学键结合的 C_{60} -SAMs。APS-SAMs 由于其分子链短,膜的有序性差,表面颗粒聚集物及“针孔”等缺陷多,而不具有润滑作用。当在其上形成 C_{60} -SAMs 后,表现出了优异的摩擦学性能,摩擦系数约为 0.10,在给定实验条件下抗磨损寿命大于 10 000 次,有望作为微型机械的边界润滑材料使用。

References

- Wen S Z. Nanotribology. Beijing: Tsinghua University Press, 1998 (In Chinese) (温诗铸. 纳米摩擦学. 北京:清华大学出版社,1998).
- Srinivasan U, Houston M R, Howe R T, Maboudian R. Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1998, 7: 252 ~ 260.
- Chen P J, Wallace R M. Thermal properties of perfluorinated *n*-alkanoic acids self-assembled on native aluminum oxide surfaces. *J Vac Sci Technol. A*, 1998, 16: 700.
- Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162 ~ 163.
- Luengo G, Campbell S E, Srdanov V, Wudl F, Israelachvili J N. Direct measurement of the adhesion and friction of smooth C_{60} surfaces. *Chem. Mater.*, 1997, 9: 1 166 ~ 1 171.
- Lander L M, Brittain W J, Cepalma V D, Grolmo S R. Friction and wear of surface-immobilized C_{60} monolayers. *Chem. Mater.*, 1995, 7: 1 437 ~ 1 439.
- Tsukruk V V, Everson M P, Lander L M, Brittain W J. Nanotribological properties of composite molecular films: C_{60} anchored to a self-assembled monolayer. *Langmuir*, 1996, 12: 3 905 ~ 3 911.
- Bhushan B, Gupta B K, van Cleef G W, Capp C, Coe J V. Sublimed C_{60} films for tribology. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62: 3 253 ~ 3 255.
- Lee S, Shon Y S, Lee R, Perry S S. Structural characterization and frictional properties of C_{60} -terminated self-assembled monolayers on Au(111). *Thin Solid Films*, 2000, 358: 152 ~ 158.
- Jin G, Meng Y H, Xing J H, Zhao Z Y. Detection of biologic molecular films with imaging ellipsometry. *Journal of Test and Measurement Technique*, 1998, 12(3): 166 ~ 170 (In Chinese) (靳刚,孟永宏,邢建华,赵子彦. 生物吸附膜层的图像显示. 测试技术学报, 1998, 12(3): 166 ~ 170).
- Chen K, Caldwell B, Mirkin C A. Fullerene self-assembly onto $(MeO)_3Si(CH_2)NH_2$ -modified oxide surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 1 193 ~ 1 194.
- Caldwell W B, Chen K, Mirkin C A, Babinec S J. Self-assembled monolayer films of C_{60} on Cysteamine-modified gold. *Langmuir*, 1993, 9: 1 945 ~ 1 947.
- Shon Y S, Kelly K F, Halas N J, Lee T R. Fullerene-terminated alkanethiolate SAMs on gold generated from unsymmetrical disulfides. *Langmuir*, 1999, 15: 5 329 ~ 5 332.
- Tsukruk V V, Lander L, Brittain W J. Atomic force microscopy of C_{60} tethered to a self-assembled monolayer. *Langmuir*, 1994, 10: 996 ~ 999.
- Yang S R, Ren S L, Zhang J Y, Zhang X S. Structure and self-assembly mechanism of self-assembled monolayers. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, 22: 470 ~ 476 (In Chinese) (杨生荣,任嗣利,张俊彦,张绪寿. 自组装单分子膜的结构及其自组装机理. 高等学校化学学报, 2001, 22: 470 ~ 476).
- Shaw M C, Macks E F. *Analysis and Lubrication of Bearings*, New York: McGraw-Hill, 1949. 457 ~ 461.

作者简介

任嗣利,男,1974年3月生,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,博士研究生。主要从事有机超薄膜的制备及其在纳米摩擦学中的应用研究。

杨生荣,男,1964年5月生,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研究员,博士生导师。目前主要从事薄膜材料的微观摩擦学研究。

赵亚涛,男,1963年8月生,河北晋州人,汉族。理学博士,中国科学院力学研究所研究员,博士生导师,非线性力学国家重点实验室(LNM)主任。主要从事微系统力学和冲击动力学的研究。

ZHAO Yapu, male, born in Jinzhou, Hebei Province in December 1963. He is a professor at LNM, Institute of Mechanics, CAS, and director of the State Key Lab. of Non-Linear Mechanics. His research interests include microsystem mechanics and impact dynamics.