

自组装单层膜表面制备 BiFeO_3 图案化薄膜的研究

谈国强 宋亚玉 苗鸿雁* 博海洋 夏 傲

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 采用短波紫外光(UV)对十八烷基三氯硅烷(OTS)自组装单分子层(SAMs)进行刻蚀, 利用化学液相法在 OTS-SAMs 模板表面制备出铁酸铋(BiFeO_3)图案化薄膜。通过接触角、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线能谱(EDS)等测试手段对 OTS 膜和 BiFeO_3 薄膜进行表征。结果表明, 以 OTS 为模板利用化学液相法成功制备出边缘轮廓清晰、条纹宽度为 10~20 μm 的 BiFeO_3 图案化薄膜。

关键词: 十八烷基三氯硅烷(OTS); 自组装; 铁酸铋薄膜; 图案化

中图分类号: O614.23*3; O614.81*1; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-2048-05

Micropatterning BiFeO_3 Thin Films on Self-assembled Monolayers

TAN Guo-Qiang SONG Ya-Yu MIAO Hong-Yan* BO Hai-Yang XIA Ao

(The Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education of China, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021,)

Abstract: Different kinds of micro-patterns were fabricated within octadecyltrichlorosilane (OTS) self-assembled monolayers (SAMs) utilizing UV lithography. The BiFeO_3 pattern films have been formed on silanol SAMs by the chemical solution deposition (CSD). The crystal phase composition, microstructure and topography of the as-prepared films were characterized by contact angle tester, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy disperse spectroscopy (EDS). The large contrast between octadecyl regions and silanol regions suggests selective deposition of BiFeO_3 film on the silanol regions with deposited line width of 10~20 μm .

Key words: octadecyltrichlorosilane(OTS); self-assembly; BiFeO_3 films; micropatterning

BiFeO_3 具有三方扭曲的钙钛矿结构, 室温下同时具有两种结构有序, 即铁电有序($T_c \sim 830^\circ\text{C}$)和 G 型反铁磁有序($T_N \sim 370^\circ\text{C}$), 是少数室温下同时具有铁电性和磁性的铁磁电材料之一^[1-5]。

表面图案化是指在至少一维方向上生成纳米级或者微米级的规则表面结构, 它在超分子科学、材料学、微电子学及细胞生物学等方面均有重要的科学意义和应用价值。表面图案化可用多种技术得以实现, 如光刻、基于扫描探针的微机械方法

(Micromachining)、微接触的印刷术 (microcontact Printing) 等^[6]。在基底表面制备微结构的方法中, 微接触印刷是一项很有发展前景的新方法, 该方法是以 Whitesides 研究组^[6-8]为代表的多个研究集体开创的一种使用高分子弹性“印章”和自组装单分子膜技术在基片膜上印刷微米和纳米量级图纹的新技术。这种方法的最大优点就是操作简单, 图案形状易于控制, 但由于母膜仍基于光刻制备, 因此它无法完全克服光刻极限。光刻技术是一种被广泛应用的蚀刻方

收稿日期: 2009-06-22。收修改稿日期: 2009-08-25。

国家自然科学基金项目(No.50672055), 国家科技支撑计划项目(No.2006BAF02A28), 国家自然科学基金项目(No.50872077), 陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mhy@sust.edu.cn

第一作者: 谈国强, 男, 45 岁, 副教授; 研究方向: 湿化学合成纳米陶瓷薄膜和粉体。

法,光刻技术在现代制造业,尤其是大规模集成电路制造中发挥着不可替代的作用;结合其他工艺,用于密封部件、电路元件的加工及线路板的制作;并已应用于微小型电极的制作^[9,10]。

自组装单层膜(self-assembled monolayers)技术(简称 SAMs 技术)是仿生合成工艺的核心技术,它是通过表面活性剂的活性头基与基底之间产生化学吸附,在界面上自发形成有序分子组装层。由于 SAMs 是有机分子在溶液中(或者有机分子蒸汽)自发通过化学键牢固地吸附在固体基底上所形成的超薄有机膜,因此它具有原位自发形成、成键高度有序排列、缺陷少、结合力强、呈“结晶态”等特点。SAMs 制备方法简便易行,无需特殊设备^[11]。

本工作是采用紫外光照射仪作为光刻蚀设备,利用短波紫外光($\lambda=184.9\text{ nm}$)对 OTS(十八烷基三氯硅烷)-SAMs 进行表面图案化改性,得到微米级图案,结合化学液相法设计了一种工艺简单,经济的方法,在图案化的 OTS-SAMs 表面制备 BiFeO₃ 图案化薄膜。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

十八烷基三氯硅烷(OTS 纯度 98%,购自天津泛氟国际贸易有限公司);五水硝酸铋(纯度 $\geq 99.0\%$,购自天津市环海化工厂);九水硝酸铁(纯度 $\geq 98.5\%$,购自国药集团化学试剂有限集团);柠檬酸(纯度 $\geq 99.5\%$,购自天津市化学试剂六厂);基片选用普通载波片;其它试剂均为分析纯试剂。

采用上海梭伦信息科技有限公司 SL200B 型接触角仪对经紫外照射前后基片的接触角进行测量。采用日本理学公司 D/max-2200 X 射线衍射仪进行物相鉴定,测量条件:Cu K α 辐射源;石墨单色器 $\lambda=0.15418\text{ nm}$;管电压和电流分别为 40 kV 和 20 mA;扫描步长为 0.020;扫描范围 15°~70°;固体探测器;DS-RS-SS=1°-0.3 nm⁻¹。采用日本 JEOL 公司的 JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM 测试条件:室温 25℃,加速电压 15.0 kV)和 JSM6400 扫描电子显微镜(SEM)对试样进行表面形貌的观察(室温 25℃,加速电压 5.0 kV),并用 X 射线能量色散能谱仪(EDS,JSM6400,加速电压 25 kV)对试样进行元素定量分析(元素测量范围:B-U,分辨率:130 eV)。采用了日本 SPA 400-SPI3800N 型原子力显微镜 (AFM)进行观测,设备的主要技术指标:扫描范围:

最大值 20×20 μm ,最小值 1×1 μm ,表面粗糙度最大值为 2 μm 。

1.2 自组装单层膜的制备及图案化

将玻璃基片切割成 20×10 mm 的长方形,依次置于洗涤剂、丙酮、乙醇中反复超声波震荡清洗,用氮气吹干,在紫外下照射 30 min,然后迅速浸入新配制的含 1vol%OTS-甲苯溶液中,OTS 有机分子一端的官能团(Si-Cl)经溶液中少量水化合后-Cl 的位置被取代生成 HCl 和 Si-OH,部分水解产物 Si-OH 与基底表面亲水性氧化硅 Si-OH 产生化学吸附,形成 Si-O-Si 的共价键。其它 Si-OH 相互缩合形成一网状结构^[12],如图 1 所示。浸泡完后的基片立即用丙酮在超声波下清洗,用氮气吹干,置于 120℃下保温 5 min 去掉残留杂质。然后将该 OTS-SAMs 基体在光掩膜的覆盖下,在紫外光($\lambda=184.9\text{ nm}$)下照射 2 h,得到图案化 SAMs。OTS 自组装层受到紫外光照射的区域发生光化学改性,基体表面呈良好的亲水性;而未被紫外光照射的区域表面依然呈现原有疏水性。

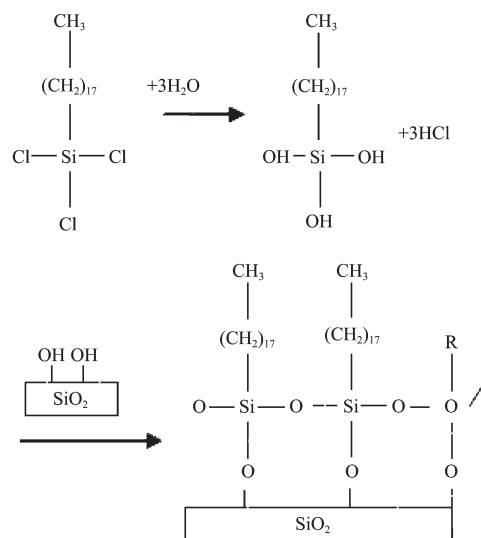


图 1 OTS 自组装分子膜层的形成示意图

Fig.1 Scheme for preparation of OTS-SAMs

1.3 图案化 BiFeO₃ 薄膜的制备

将 Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Bi(NO₃)₃·5H₂O 以 1:1 的比例溶于稀醋酸中(水与醋酸的体积比为 1:6),搅拌使之完全溶解,保持溶液浓度为 0.3 mol·L⁻¹,将柠檬酸按一定量物质的量的比($n_{\text{总金属离子}}:n_{\text{柠檬酸分子}}=1:1$)加入前一步配制的溶液中,剧烈搅拌得到稳定的前驱体溶液。用提拉法制备薄膜,提拉速度为 1 mm·min⁻¹。提拉过程结束后,将薄膜立即在 60℃低温环境下干

燥,然后在 350 ℃ 的高温下进行预处理 10 min 以便配合物及有机物分解。最后将样品放于马弗炉中以 3 ℃·min⁻¹ 速率升温,在 550 ℃ 的高温下保温 2 h。

2 结果与讨论

2.1 自组装薄膜的表征

图 2 是在不同紫外线照射时间下 OTS-SAMs 功能化表面润湿角的变化曲线。从图中我们可以发现,未照射时,基片表面呈现疏水性,其接触角高达 115°。当 OTS-SAMs 经过 5 min 照射后,润湿角就已明显地下降,当照射时间超过 30 min,基片表面的润湿性达到最小值,并不再有明显的变化,平均润湿角小于 5°。由此可以判断,基片上的 OTS-SAMs 经过紫外线照射后,末端疏水性的烷基-CH₃ 转变为亲水性的-OH,并且亲水性优异,达到了功能化的效果。

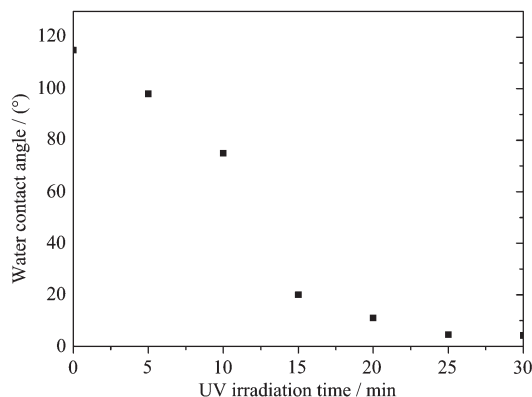


图 2 OTS 自组装分子膜层经不同紫外线照射后的水接触角

Fig.2 Water contact angle of OTS-SAMs irradiated by UV light for various time

2.2 BiFeO₃ 图案化薄膜的表征

具有不同功能基团的 SAMs 可以用来制备不同形态的薄膜或控制成核。这种膜本身可以通过紫外线照射等有选择地改性,使得薄膜表面具有不同的物理和/或化学性质。图 3 所示为 OTS-SAMs 的图案化制备及其表面选择区域发生光化学改性示意图和 BiFeO₃ 图案化薄膜的扫描照片。OTS 自组装膜基体在光掩膜覆盖下受到紫外光照射的区域发生光化学改性,基体表面呈良好的亲水性,为硅烷醇基区域;而未被紫外光照射的区域表面依然呈现原有疏水性,为烷基区域。这样就形成了包含有亲水的硅烷醇基区域和疏水的烷基区域的模板(图 3a)。图 3b 和 3c

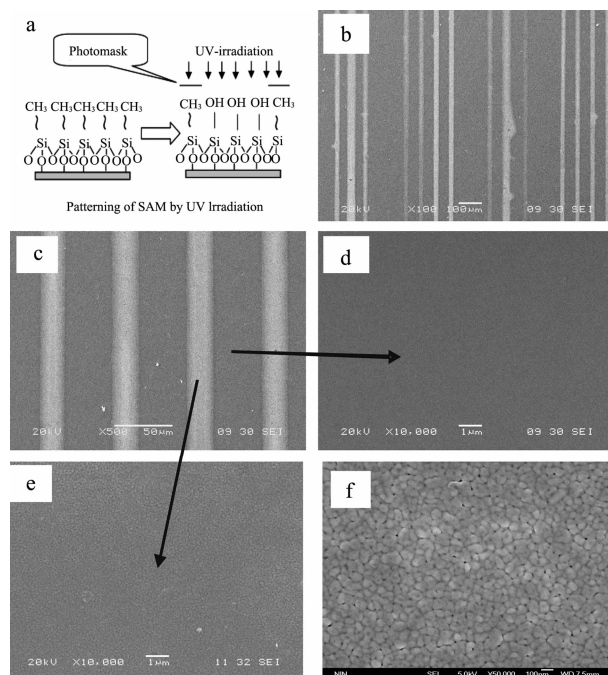
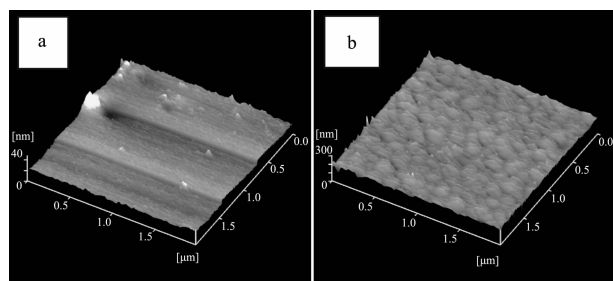


图 3 (a)OTS-SAMs 的形成及选择区域发生光化学改性示意图;(b)和(c)图案化 BiFeO₃ 薄膜的 SEM 照片,(d) 烷基区的放大图片,(e)硅烷醇基区的放大图片,(f) 是(e)图的高分辨率图片

Fig.3 (a)Schematic outline of the preparation of OTS self-assembled monolayers and region-selective modification by UV light; (b and c) SEM images of micropatterns of BiFeO₃ thin film on OTS/OH-patterned SAM micropatterns; Enlarged SEM photographs of octadecyl regions (d) and silanol regions(e); (f) Magnified area of (e)

为不同放大倍数的图案化 BiFeO₃ 薄膜的 SEM 照片,亮色条纹为硅烷醇基区域吸附的 BiFeO₃ 薄膜,暗色区域为烷基区域,亮色条纹宽度在 10~20 μm 之间,线边缘轮廓清晰,硅烷醇基区和烷基区薄膜的明显差别说明 BiFeO₃ 薄膜在图案化的 OTS-SAMs 发生了选择性吸附。通过烷基区(图 3d)和硅烷醇基区(图 3e) 的放大图可以进一步证实这种选择性吸附,从图可以看出紫外光未照射的区域(烷基区域)几乎没有 BiFeO₃ 薄膜,而经过紫外线照射的区域(硅烷醇基区域)薄膜致密均一。图 3f 为在硅烷醇基区 BiFeO₃ 薄膜的高分辨率图片,BiFeO₃ 薄膜的表面平整而致密,其颗粒大小、粒径分布均匀。粒径大小在 100 nm 左右。

图 4 为烷基区域和硅烷醇区域薄膜的 AFM 照片,扫描范围是 2×2 μm,从图 4a 中可以看出,烷基区域几乎没有 BiFeO₃ 薄膜,而在硅烷醇区域,晶体

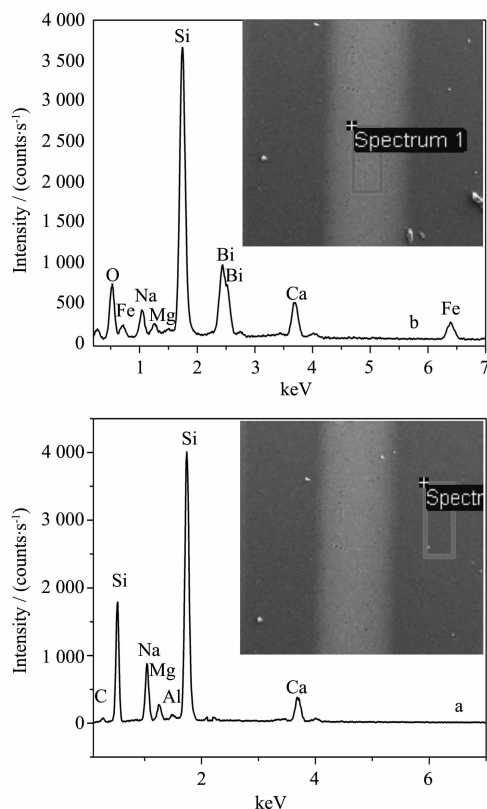


(a) octadecyl regions; (b) silanol regions

图 4 图案化 BiFeO_3 薄膜的 AFM 图Fig.4 AFM images of BiFeO_3 patterns

呈随机排列,分布均匀,薄膜表面具有相对平滑和致密的结构,无明显的裂缝和孔洞等缺陷,平均粒径为 80~120 nm,这与 SEM 结果相吻合。

图 5 中分别选择的是烷基区域和硅烷醇区域的面能谱。从图 5a 和表 1 可以看出在烷基区域没有 Bi 和 Fe 元素出现,Mg、C、Na、Si、Al 等为玻璃基板中所含元素,因为样品表面经过了喷金处理,所以含有少量 Au 元素,这与 SEM 图相一致,说明在烷基区域没有吸附上 BiFeO_3 。而在硅烷醇基区域中(图 5b 和表 2),Fe、Bi、O 元素均出现,Bi、Fe 元素含量较



(a) octadecyl regions, (b) silanol regions

图 5 图案化 BiFeO_3 薄膜的 EDS 图Fig.5 EDS spectra of BiFeO_3 patterns

表 1 烷基区域 EDS 测试元素含量

Table 1 Elemental content on octadecyl region

Element	Weight / %	Atom / %
C K	5.09	8.38
O K	47.85	59.15
Na K	8.93	7.68
Mg K	1.99	1.62
Al K	0.38	0.28
Si K	28.95	20.38
Ca K	4.65	2.29
Au M	2.17	0.22
Total	100.00	

表 2 硅烷醇基区域 EDS 测试元素含量

Table 2 Elemental content on silanol region

Element	Weight / %	Atom / %
C K	6.52	13.93
O K	30.95	49.61
Na K	4.80	5.35
Mg K	1.24	1.31
Al K	0.26	0.25
Si K	23.72	21.66
Ca K	4.48	2.87
Fe K	4.66	2.14
Au M	3.31	0.43
Bi M	20.07	2.46
Total	100.00	

大,分别为 2.46% 和 2.14%,Bi/Fe=1.1,基本符合 BiFeO_3 的化学计量。这更进一步证明 BiFeO_3 在硅烷醇基区存在而烷基区域没有吸附。

图 6 为硅烷醇基区薄膜在退火温度 550 °C 的 XRD 分析结果。样品图中的衍射峰与 PDF 卡中(20-

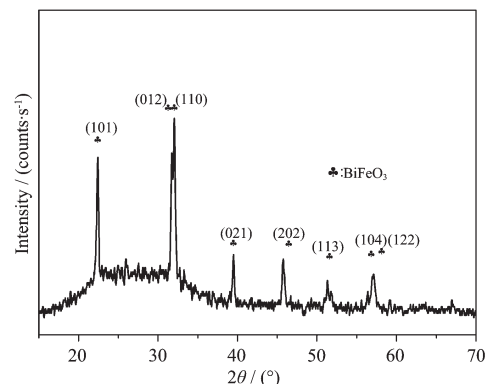


图 6 功能化的 OTS-SAMs 基底上的薄膜在 550 °C 煅烧温度下的 XRD 结果

Fig.6 XRD pattern of BiFeO_3 films deposited on the UV-modified OTS-SAMs substrates at 550 °C

0169)BiFeO₃ 标准衍射峰几乎一致,铁酸铋所有晶面均出现,并且(101)晶面的衍射峰较强,没有杂相峰,表明 BiFeO₃ 薄膜纯度很高。这说明功能化的 OTS-SAMs 对 BiFeO₃ 薄膜的成核起着明显的诱导作用,可进行清晰图案化的 BiFeO₃ 薄膜的制备。

3 结 论

对玻璃基板表面进行了硅烷化处理,获得了较为均匀的硅烷化表面(OTS-SAM),在光掩膜的覆盖下,通过紫外光的刻蚀,使 OTS-SAMs 发生选择性的化学改性,得到图案化的 OTS 单分子膜;采用化学液相法在图案化的自组装膜表面成功制备图案清晰的 BiFeO₃ 图案化薄膜。由 SEM 照片和 EDS 能谱图中看出,BiFeO₃ 薄膜在硅烷醇基区吸附、生长,而烷基区域没有吸附。

参考文献:

- [1] YANG Cai-Xia(杨彩霞), LIN Yin-Yin(林殷茵), TANG Ting-Ao(汤庭鳌). *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2005**,**36**(3):340~345
- [2] LIU Hong-Ri(刘红日), LIU Tang-Kun(刘堂昆), LI Jing-De(李景德). *J. Funct. Mater. Devices. (Gongneng Cailiao Yu Qijian Xuebao)*, **2005**,**11**(2):168~172
- [3] Hill N A. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(29):6694~6709
- [4] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. *Science*, **2003**,**299**:1719~1722
- [5] Rao B U M, Srinivasan G. *Appl. Phys. Lett.*, **1991**,**58**(21):2441~2443
- [6] Xia Y, Zhao X M, Whitesides G M. *Microelectron. Eng.*, **1996**,**32**:255~268
- [7] Kumar A, Biebuyck H A, Whitesides G M. *Langmuir*, **1994**,**10**:1498~1511
- [8] Xia Y, Zhao X M, Kim E, et al. *Chem. Mater.*, **1995**,**12**:2332~2337
- [9] ZOU Bo(邹 渤), ZHANG Li(张 丽), WU Li-Xin(吴立新), et al. *Chinese Science Bulletin(Kexue Tongbao)*, **2001**,**46**(6):441~443
- [10] HE Cun-Fu(何存富), FENG Xi-Wang(冯喜旺), WU Bin(吴 斌), et al. *Transducer and Microsystem Technologies (Chuangganqi Yu Weixitong)*, **2006**,**25**(10):76~78
- [11] Gao Y F, Koumoto K. *Crystal Growth & Design*, **2005**,**5**(5):1983~2017
- [12] LIU Jian(刘 剑), TAN Guo-Qiang(谈国强), MIAO Hong-Yan(苗鸿雁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(3):517~521