

国家自然科学基金资助项目

基于机械-化学方法的微纳制造技术

史立秋 著



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

国家自然科学基金资助出版

2014 年度黑龙江省高校新世纪优秀人才支持计划

基于机械－化学方法的 微纳制造技术

史立秋 著

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

随着电子器件越来越小型化,如何方便、可控地在单晶硅表面设计和构筑具有特定功能和特性的跨尺度微纳复合结构一直是当今微纳制造领域中的热点和难点问题。本书针对该问题,提出了“基于机械-化学方法的硅表面功能性微纳结构制造新方法”这一前沿性课题。全书共6章,叙述了应用机械-化学方法在硅表面制造功能性微纳结构的全过程及其表征与分析,并对后期的应用进行了系统的研究。

本书适合于从事或有兴趣于纳米科技研究或教学的教师、研究生、本科生、科研工作者和工程技术人员阅读,也可以作为科普读物,加深读者对某一个领域的探索 and 了解。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容
版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

基于机械-化学方法的微纳制造技术/史立秋著. —北京:电子工业出版社,2014.7

ISBN 978-7-121-23712-6

I. ①基… II. ①史… III. ①半导体材料—纳米材料—硅—生产工艺 IV. ①TN304.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第147106号



策划编辑:郭穗娟

责任编辑:陈韦凯

印 刷:三河市鑫金马印装有限公司

装 订:三河市鑫金马印装有限公司

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编:100036

开 本:720×1 000 1/16 印张:6.5 字数:130千字

版 次:2014年7月第1版

印 次:2014年7月第1次印刷

定 价:39.80元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010) 88254888。

质量投诉请发邮件至 zlt@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

服务热线:(010) 88258888。

前 言

纳米科技自 20 世纪 80 年代末开始迅速发展以来，在信息、材料、生物、微电子、微制造和国家安全等方面显示出越来越重要的应用前景，已成为世界关注的重要科技前沿之一。纳米结构的制备是纳米科技发展的基础。研究成本低廉、使用方便的可控自组装制造技术对于构筑以分子为结构单元的纳米结构或器件具有重要的意义。本书提出了一种新的微纳结构制造方法，以机械 - 化学方法为主要手段，对单晶硅（100）表面制造形状、位置和功能可控的芳香烃自组装微纳结构进行了系统研究。

本书共分 6 章，各章都是环环相扣，前后呼应，连成一体；叙述了纳米技术中微纳结构加工的新方法及其结构的性能、表征、检测和应用等。既有基本原理的阐述，也有国内外近期发展的介绍，以及作者本人研究工作的汇集。书中也对一些科学现象加以挖掘和对基本原理进行深入浅出的解释。

各章的题目和内容简介如下：第 1 章绪论，介绍目前纳米科技的发展以及微纳结构制造的国内外现状，提出一种硅表面微纳结构加工的新方法——机械 - 化学方法；第 2 章硅表面可控自组装微纳结构的理论研究，主要介绍用量子化学模拟的方法从理论的角度分析和研究自组装的过程；第 3 章微加工系统的建立及微加工工艺研究，介绍利用机械 - 化学方法进行微纳结构加工的实验系统的建立和工艺研究；第 4 章硅表面可控自组装微纳结构的实验研究，讲述该方法的实验过程及实验结构的分析与表征；第 5 章自组装微纳结构的摩擦与黏附性能研究，介绍一种基于 AFM 系统改装的摩擦与粘附性能测试的系统，对微纳结构进行性能分析；第 6 章硅表面可控自组装微纳结构制造的应用研究，阐述通过机械 - 化学方法制备的微纳结构的后续应用。

本书适合从事或有兴趣于纳米科技研究或教学的教师、研究生、本科生、科研工作者和工程技术人员阅读。

本书得到了中国国家自然科学基金委员会（项目编号 51105174）、黑龙江省教育厅、黑龙江省科技厅、佳木斯大学等项目的财力支持，并入选 2014 年度黑龙江省高校新世纪优秀人才支持计划（1254 - NCET - 022）在此表示感谢！

尽管著者为本书付出了十分的心血和努力，但书中仍然存在一些疏漏和欠妥之处，敬请广大读者批评指正。

著者 史立秋
2014 年 4 月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 纳米技术的提出和微纳制造	1
1.2 硅表面微纳结构加工技术	2
1.2.1 “自上而下”的刻蚀技术	2
1.2.2 “自下而上”的自组装方法	4
1.3 基于机械-化学方法的微纳结构制造技术的研究现状	6
1.3.1 硅表面可控自组装微纳结构制造技术	6
1.3.2 硅表面自组装微纳结构的模拟计算	10
1.4 本书的主要研究内容	12
参考文献	13
第 2 章 硅表面可控自组装微纳结构的理论研究	19
2.1 引言	19
2.2 硅表面可控自组装微纳结构的反应机理分析	19
2.3 量子化学模拟的理论基础	20
2.3.1 局域密度近似和广义梯度近似	22
2.3.2 赝势	23
2.4 模型的建立和计算方法	24
2.4.1 建立模型	24
2.4.2 计算方法	27
2.5 计算结果和讨论	28
2.5.1 键角和键长	28
2.5.2 晶面能量	31
2.5.3 化学键布居	33

2.6 本章小结	33
参考文献	34
第3章 微加工系统的建立及微加工工艺研究	35
3.1 引言	35
3.2 微加工系统的建立	35
3.2.1 微加工系统的原理	35
3.2.2 微加工系统的介绍	37
3.3 微结构加工工艺研究	38
3.3.1 刀具的选取	38
3.3.2 微结构加工的主要步骤	42
3.3.3 加工过程中刻划力的影响	43
3.3.4 典型微结构的加工	46
3.4 本章小结	47
参考文献	48
第4章 硅表面可控自组装微纳结构的实验研究	49
4.1 引言	49
4.2 实验材料和设备	49
4.3 硅表面可控自组装微纳结构的制造	51
4.3.1 硅片的预处理	51
4.3.2 芳香烃重氮盐溶液的配制	52
4.3.3 实验步骤	52
4.4 可控自组装微纳结构的检测	53
4.4.1 微观形貌的表征	53
4.4.2 组成元素的分析	56
4.4.3 结构和成键类型的分析	59
4.5 本章小结	64
参考文献	64
第5章 自组装微纳结构的摩擦与黏附性能研究	66
5.1 引言	66



5.2 自组装结构摩擦性能的研究	66
5.2.1 基于 AFM 建立摩擦性能测试系统	66
5.2.2 AFM 检测摩擦性能的原理	68
5.2.3 摩擦性能的测量结果及分析	68
5.2.4 纳米摩擦性能的影响因素分析	71
5.3 自组装结构黏附性能的检测	73
5.3.1 自组装结构的水接触角测量	73
5.3.2 力曲线检测黏附力原理	75
5.3.3 黏附性能的测量结果及分析	76
5.4 本章小结	79
参考文献	79
第 6 章 硅表面可控微纳结构制造技术的应用研究	81
6.1 引言	81
6.2 自组装掩模的制备及微结构加工	81
6.2.1 硅表面形成自组装掩模的原理	82
6.2.2 利用掩模加工微结构	83
6.2.3 加工结果和讨论	83
6.3 硅表面固定单链 DNA	85
6.3.1 硅表面固定单链 DNA 的原理	85
6.3.2 实验方法	86
6.3.3 结果和讨论	87
6.4 硅表面连接碳纳米管	89
6.4.1 硅表面连接碳纳米管的原理	90
6.4.2 实验方法	90
6.4.3 硅表面连接碳纳米管的表征	91
6.5 本章小结	92
参考文献	92

第 1 章 绪 论

1.1 纳米技术的提出和微纳制造

纳米科技是 20 世纪 80 年代末逐步发展起来的包括纳米材料学、纳米电子学、纳米化学、纳米生物学、纳米机械学等多个研究领域交叉的前沿学科，它的发展大大拓展和深化了人们对客观世界的认识，并将带来新一轮的技术革命。纳米科技在信息、材料、环境、能源、化学、生物、医学、微电子、微制造和国家安全等方面显示出广泛的应用前景，已成为世界关注的重要科技前沿之一。随着纳米科学技术的发展，设计和构筑具有特定功能和特性的纳米结构作为纳米器件研制的前提成为人们十分感兴趣的研究热点。而且随着电子器件越来越小型化，人们对纳米结构的需求也越来越迫切，为此进行了广泛的探索和研究。

目前，纳米结构的制备主要有两种途径：“自上而下”的高分辨刻蚀技术和“自下而上”的直接组装工艺^[1]。“自上而下”的方法是由微电子技术中的常规光刻技术发展而来的。这一方法是将大块材料经改性或者分割成较小的所需形状，通常涉及去除或蚀刻工艺以获取最终的形状，如常规的光刻技术。“自下而上”的方法是采用分子尺度材料作为组元去构建新一代功能纳米尺度装置的新的制作方法。

随着纳米科技的发展，纳米制造技术的研究正致力于采用自下而上的化学构筑方式代替传统的自上而下的加工技术，这预示着未来装置的集成将依赖于纳米尺度材料，其中包括大分子（诸如 DNA 分子）和低维纳米结构（如金属颗粒和单层）。但是由于“自下而上”的方法无法实现形状和位置的可控自组装，其发展受到了一定的限制。

人们开始研究多种多样的微纳制造方法，而侧重点应放在成本低廉、使用方便的方法上。机械-化学相结合的方法应运而生，该方法是将“自上而下”的高分辨刻蚀技术和“自下而上”的化学自组装工艺结合起来，实现了机械刻划和纳米修饰一步完成。利用该方法不但可以在单晶硅基底上制备具有特殊性质、特殊功能的特定结构，实现形状和位置的高度可控，而且大大地提高了制造自组装结构的效率。因此，为了利用机械-化学方法在硅表面制备形状和位置可控的功能性自组装微纳结构，本书首先通过建立一套能够在溶液中进行工作的微加工系统，从理论和实验两

方面研究芳香烃重氮盐分子在硅表面的可控自组装机理,实现硅基底上微纳结构的制造。此外,基于原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)系统建立一套 AFM 外部控制系统及软件,对制备的微纳结构进行纳米摩擦性能和黏附性能的检测;通过在硅表面制造带有不同末端基团的芳香烃结构,研究了机械-化学这种可控微纳结构制造技术的实际应用,可以用来制备硅表面抗腐蚀的掩模,以及在硅表面固定 DNA 和连接碳纳米管。该技术为构筑以分子为结构单元的纳米结构或器件提供了一条合理的途径,对推进化学、生物电子器件的发展将会有重要的意义。

1.2 硅表面微纳结构加工技术

硅在微电子领域已成为最重要的基础材料。在电子商品中,几乎所有微处理器的集成电路都依赖于单晶硅片。目前能够实现硅表面微/纳米尺度的加工技术,以加工方法可分为“自上而下”的刻蚀技术和“自下而上”的自组装微/纳米制备技术。微/纳米级刻蚀技术通常是指用于微电子技术中的基于半导体材料的加工技术,如各种光刻技术、三束加工技术和扫描探针显微技术;而“自下而上”的微/纳米制备技术,主要包括目前研究较多的自组装、LB 法和分子沉积法等。下面分别对各种技术进行简要介绍。

1.2.1 “自上而下”的刻蚀技术

自上而下的微/纳米结构加工技术主要包括 LIGA 技术、三束加工技术、微小机床的加工技术及 SPM(扫描探针显微镜)刻蚀技术等,下面逐一简介其发展状况。

LIGA 技术是 20 世纪 80 年代初在德国卡尔斯鲁尔原子能研究中心为提炼铀-235 研制喷嘴结构的过程中产生的。该技术是由半导体光刻工艺派生出来的,是采用光刻方法一次生成三维空间微机械构件的方法。目前,采用 LIGA 技术可以制造各种各样的微器件和微装置,可加工的材料为金属(含合金)、陶瓷、聚合物和玻璃等^[2,3]。这项技术是当前微小零件加工制作的主要技术,得到了十分广泛的应用。然而 LIGA 技术的局限在于很难加工出三维的微小结构;此外, LIGA 工艺所需要的 X 射线同步辐射光源比较昂贵和稀少,致使其使用受到一定的限制。

以电子束、光子束、离子束为代表的能量束微加工技术与微电子、光电子技术相互促进,取得了飞速发展,成为制造纳米结构的常用方法^[4~8]。电子束刻蚀技术可以通过在 50~100kV^[9~11]电压下工作的一个商业用的 SEM 和 TEM 设备产生电子束。一般的电子束光刻系统有两种工作方式:电子束直写和投影曝光。因为电子束直径很小,而制作集成电路的圆片又很大,利用这种方法光刻的分辨力虽然很高,

但效率很低,所以电子束直写方法通常用于制备高分辨率的掩模板,很难适用于大规模批量化生产。目前很多新颖的电子器件,例如量子点、量子线等都是采用电子束直写技术来制备的。电子束投影曝光除了制作掩模板外,也可以像 DUV 一样经掩模板进行投影曝光。然而,电子束曝光技术面临的主要问题是低的产率,以及库仑相互作用、邻近效应、热效应等物理效应的影响。离子束技术和电子束技术一样面临着众多的困难,例如它们都需要将带电粒子通过掩模板照射到涂有光刻胶的硅片表面,而且与传统工艺相比,都需要在真空中进行。

以上介绍的微加工技术都是基于物理作用而形成的结构或零件,另外一种加工方法就是采用传统的超精密加工的手段:采用超精密机床及微小刀具来实现微小尺寸零件的加工。例如,Takeuchi 在玻璃表面进行极薄切削(铣削),加工出了直径仅 1mm 的三维人脸^[12]。Egashira 利用一种工件振动的微超声波加工方法,在石英玻璃和硅上加工出了直径为 $5\mu\text{m}$ 的小孔^[13]。Kitahara 等人开发出了世界上第一台微型车床,体积为 $32\text{mm} \times 25\text{mm} \times 30.5\text{mm}$,质量约 0.1kg,主轴电动机额定功率为 1.5W,切削黄铜时获得表面粗糙度为 $1.5\mu\text{m}$ 、圆度为 $2.5\mu\text{m}$ ^[14~16]的效果。国内哈尔滨工业大学已经建立了一台微型机床,并加工出了 3mm 大小的三维人脸^[17]。与其他微加工方法相比,由于没有采用高能量束加工方法,这种方法在加工三维结构和获得高的加工精度方面具有很大的优越性。

扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscope, SPM)的主要用途是测量物体表面的微观三维形貌和结构。然而随着研究的深入,人们发现通过控制探针与表面之间的作用,在纳米级甚至原子分子级范围内可以改变物体表面的结构,从而将其从测量领域扩展到纳米加工领域。其中以原子力显微镜(AFM)的机械去除和扫描隧道显微镜(STM)的纳米刻蚀技术尤为突出。AFM 机械去除是通过针尖与表面的原子间作用力测量表面形貌的,因此在接触模式下通过增加针尖与表面之间的作用力会在接触区域处产生局部结构变化。当材料的变形超出其屈服极限时,表面将产生塑性变形,这就是采用机械去除加工方法的基本原理。基于 AFM 微探针机械去除加工法主要包括两种方式:其一,采用弹性系数为 $10 \sim 100\text{N/m}$ 的硅或者氮化硅悬臂梁,探针半径 $10 \sim 30\text{nm}$,这种探针可以在较软的金属、聚合物、单分子膜等材料表面加工纳米结构;其二,采用端部粘有金刚石针尖的不锈钢悬臂在样品表面进行加工。不锈钢悬臂梁的弹性系数可达 $100 \sim 300\text{N/m}$,针尖端部半径为 $30 \sim 50\text{nm}$,因此采用这种悬臂时可加工的材料范围很广。目前基于这种机械直接去除方法的研究主要集中在摩擦磨损方面^[18~21],而在纳米加工方面则主要集中在二维规则图形,功能电子器件的加工制作和微修复等方面。STM 是通过调节作为反馈信号的隧道电流来控制针尖和样品之间的距离的。减小偏压或增加隧道电流均可使针尖更接近样品表面,

直至与样品接触。STM 纳米刻蚀使用的基底材料主要是半导体材料，这主要是考虑到这类材料成熟的处理工艺及其在电子器件、传感器等领域的潜在应用前景。Marrian 等^[22,23]研究了在 Si (100) 表面上多种自组装单层 (Self-assembly Monolayers, SAMs) 的刻蚀工艺，通过改进，他们获得了 15nm 的分辨力^[24]。Sugimura 和 Nakagiri 则利用多步修饰技术制备了含有两种不同有机硅烷单分子膜的共面纳米结构^[25]，他们首先在基底上生长一层有机硅烷单分子膜，然后利用 STM 针尖施加电位，在吸附水的作用下发生电化学局部降解。随后，这部分区域可以再吸附另一种有机硅烷分子，这样就在基底表面生成了双组分、纳米级的自组装膜图案。这一过程实现了纳米结构在特定区域的增长，并可以进一步作为其他功能材料定位生长的模板。但是，目前所有基于 SPM 技术的主要挑战是如何在保持高分辨力的情况下提高探针扫描速度，从而促使 SPM 加工技术的商用化。虽然出现了像 IBM 的“百足虫”结构和 DPN 多针尖技术的多针尖并行制造系统，但如何精确控制并行系统中的每个针尖还是个难题^[26]。

随着器件特征尺寸的不断缩小，特别是进入纳米尺度的范围内，上述技术将面临着很多挑战，既有来自于基本物理规律的物理极限，也有来自于材料、技术、器件和传统理论方面的物理极限。上述技术和改进措施导致成本增加，而市场对成本增加是难以接受的。能否在提高单位芯片面积上的功能数的同时而又维持成本不变，甚至有所降低，这将是考验摩尔定律能否继续有效的试金石。不论摩尔定律再能延长多久，CMOS 终归要走向尽头，达到发展的终点。这使得人们不得不考虑其他方法来替代现有的光刻系统，研究能够高效、低成本、适合规模化生产的新兴技术作为微纳尺度的加工技术。

1.2.2 “自下而上”的自组装方法

随着集成电路技术的飞跃发展，微细加工水平已经达到半导体微电子器件的材料极限，这促使人们以极大的热情去发展各种新材料的纳电子器件及其加工技术。化学工作者们成功地合成功能分子 (Functional Molecular, FM) 并由此组织成超分子基团功能体系，这是一种自下而上、由小而大的制作方向，即由原子、分子及其集合体向较大尺寸“合成”出器件的单元结构，并进而组织成器件。在得到功能分子后，如何将其组合成一定的器件结构，即如何形成一定的有序结构，甚至阵列结构，是决定这第二类加工技术是否能真正成为纳米器件加工技术的关键因素。将 FM 形成有序结构的技术主要有气、液相外延技术、Langmuir-Boldgett (LB) 技术、自组装 (Self-assembly, SA) 技术，以及电化学技术等。其中 SA 技术因其具有高稳定性 (相比于 LB 技术而言)，通过层间分子中心对准，可实现 2D 或 3D 有序的超



晶格结构；可仿自然生物膜形成 BLM 以及 S-BLM；有机、无机分子以及大分子、小分子等都可适用，关键在于分子头尾基功能团的设计以及附着基底表面的处理；同时还具有方法简单，无需复杂、昂贵的处理设备（相比于半导体气、液相外延而言）的特点，故受到了广泛的重视。

在利用 SA 技术制造微纳米结构领域中最为活跃的技术之一，就是自组装单层技术^[27]，其作为一种制备超薄有序膜结构的新技术，它不仅为研究表面和界面现象提供了能在分子水平上精确控制界面性质的理想方法，而且是人工设计能获得特定功能膜材料的有效方法，从而迅速成为界面催化、化学及生物传感、防腐蚀等方面的研究重点^[28,29]。自组装单层是分子通过化学键自发地在固/液或气/固表面形成的有序膜结构，其研究已形成许多体系，可以在不同的基底表面组装不同的分子。根据基底材料和组装分子种类的不同，主要可以分为以下几类：

- (1) 脂肪酸类在 Ag、AgO、Al₂O₃ 和 CuO 表面的 SAMs；
- (2) 有机硅烷类在 Si、SiO₂ 和硅聚合物表面的 SAMs；
- (3) 有机硫化合物在 Au、Ag 等金属和 GaAs、InP 等半导体材料表面的 SAMs；
- (4) R₃SiH 在 Ti、Ni、Fe、Mo 等金属表面的 SAMs。

其中有机硅烷在 Si 表面和硫醇在 Au 表面的分子自组装是研究最多的体系。近年来随着纳米科学的兴起以及人类对微观层次理解的加深，人们对自组装单层行为进行了广泛而深入的研究，无论是在膜的稳定性、有序性和制备工艺上，还是在成膜的多样性和复杂程度上都有了长足的进步。

1995 年，Linford, Childsey 等人第一次报道了在氢终止的硅表面制备稳定致密单层膜的方法^[30]。Si 很容易被 HF 或 NH₄F 腐蚀得到平整的氢终止的表面，Si—H 表面在加热条件下可以与烯烃、炔烃反应生成由共价键连接的 Si—C 有机膜。这种膜在 615K 时仍表现出良好的热稳定性；另外，多种检测手段如红外、X 射线光电电子能谱、椭圆偏振、接触角检测、AFM 等证明了这种膜在空气及一些较苛刻的化学条件中，如有机溶剂、强酸中煮沸回流、超声等条件中都是稳定的。此外，还有其他修饰硅表面的方法。例如，1997 年，Wagner 提出的光化学的方法^[31]，用紫外光引发自由基反应生成稳定的 Si—C 共价键，制备致密平整的单层膜等。Wolkow 等人^[32,33]报道了苯乙烯分子能够在已经附有氢原子的硅表面上，自组装成一排排有序的队列。首先是使硅在高真空中得到一个光滑的表面，然后在这个表面上连接氢原子，接着利用扫描隧道显微镜从硅的表面上除去单个的氢原子，从而得到了一个不稳定的硅单键，这样就提供了苯乙烯分子能够连接的场所。Wolkow 所做的是一种可应用于商业的方法，如果这些类似的有序队列能够通过一些能传输电子的分子而制得的话，就能够在预先已制得的硅表面上，自组装形成只有一个分子宽的导线。

国内一些学者也在硅基底表面自组装方面进行了大量的研究。王金清、杨生荣等人^[34]通过自组装,在硅表面制备有机硅烷/ Ag_2O 纳米微粒复合膜,对单晶硅表面进行了硅烷化处理,获得了较为均匀的硅烷化表面(APS/SAMs),采用分子自组装成膜技术成功地使 Ag_2O 纳米微粒组装到硅烷化表面。AFM形貌分析结果表明 Ag_2O 纳米微粒在APS/SAMs表面上呈亚单层分布,这一结果为纳米电子器件的构筑提供了实验参考。为了在硅基底上得到不同化学基团修饰的图形,2001年北京大学物化研究所的赵新生等人^[35]在氢终止硅(111)表面运用光刻技术和光化学反应结合来控制表面成膜反应的位置,成功地制备了硅表面上不同头基终止的单层膜的微观图形。2002年中国科学院兰州化学物理研究所的周金芳等人^[36]通过紫外激发在氢终止的单晶硅表面制得了十八烯的反应膜,并采用接触角测定仪、红外光谱仪、椭圆偏光仪及原子力显微镜等表征了薄膜的结构和摩擦学特性。结果表明,在紫外光照射下,十八烯在硅表面通过键合生成有序反应膜,从而降低硅表面的粘着能和减小摩擦。

利用“自下而上”的自组装来合成新材料是一种新的方法,它在制造高质量、大数量及结构与性质可控的新材料上有着巨大的潜力。传统的材料制备遵循“自上而下”的原则,这样的做法存在着许多弊端。然而自组装所采用的却是“自下而上”的模式,合理利用特殊分子结构中所蕴涵的各种相互作用,分层次地逐步生长,最终巧妙地形成多级结构,自组装法必将对纳米科技起到积极的推动作用。

1.3 基于机械-化学方法的微纳结构制造技术的研究现状

“自上而下”的刻蚀技术有其自身的加工局限性,但“自下而上”的自组装技术只能制备特定的图形结构,并不能按照人们的设计得到形状和位置高度可控的无缺陷功能性结构,这就需要外加条件对其调控,将“自下而上”的自组装技术与现有的“自上而下”的微结构加工技术相结合制备具有复合图形结构的功能性器件,使得两者的优点均充分发挥出来,于是“机械-化学”相结合的制造技术应运而生。在机械-化学实验中,按照人为的设计通过机械刻划达到微纳结构在形状和位置上的可控,同时结合化学自组装技术在刻划的结构上共价连接具有不同末端基团的有机分子,以实现硅表面的功能化。该技术实现了硅表面图形化和功能化的一步完成,是纳米结构制备追求的重要目标之一。

1.3.1 硅表面可控自组装微纳结构制造技术

利用半导体材料硅片或与硅相关的物质(二氧化硅等)为基底的自组装技术是一项很有前景的微纳结构制备技术,利用该技术可以进行硅表面防护及修饰、降低



摩擦作用, 以及进行表面其他性质(如亲油或亲水性质)改善等。在硅表面制造 SAMs 微纳结构方面, 目前主要有两种方法: 前一种是利用 Si—O—Si 键, 即通过在预氧化的硅表面上发生硅烷耦合反应。后一种是直接利用 Si—C 键, 即通过在氢终止的硅表面上发生热的、光化学的或电化学的反应。后一种方法更加具有吸引力是由于以下几个原因:

(1) 和 Si—O—Si 键相比, Si—C 键更不容易水解;

(2) 由于有机分子直接结合在单晶硅表面的 Si 原子上, 后一种方法的制备具有更高的结构顺序;

(3) 前一种方法中对于氧化物厚度的控制比较困难^[37]。

由于这类 SAMs 结构的有序性和常温下的高稳定性, 尤其是所制得的功能 SAMs 具有纳米尺度结构和界面性质, 适于构建传感界面和用于生物活性物质的固定, 并且硅基是集成电路和芯片技术的基本材料, 故很受生物传感器和生物芯片研究者的青睐。

利用机械-化学方法在硅表面制造自组装微纳结构, 这一过程是在液态环境中进行的: 先通过机械刻划(例如 AFM 针尖刻划、金刚石刀具刻划、钨碳合金球刻划等)使单晶硅表面的化学键如 Si—O 或 Si—H、Si—Si 键断裂, 形成硅的自由基, 然后引发它们与溶液中含有的有机分子共价结合以形成微纳结构, 如图 1-1 所示。这样, 硅基底上经过刻划的地方将引发聚合生长, 实现了形状和位置可控的自组装结构制造技术, 解决了单独应用自组装技术的弊端, 而且用机械-化学方法在硅片表面刻划生长的微纳结构在空气、水、热酸和 X 射线条件下的稳定性很好, 这就使得它具有更好的应用前景。

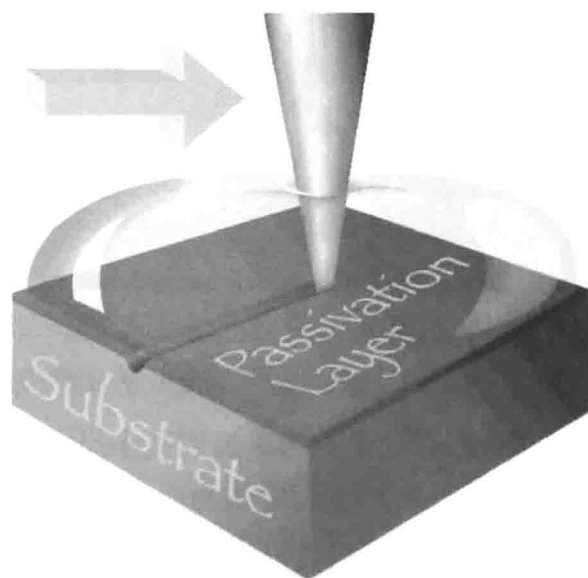
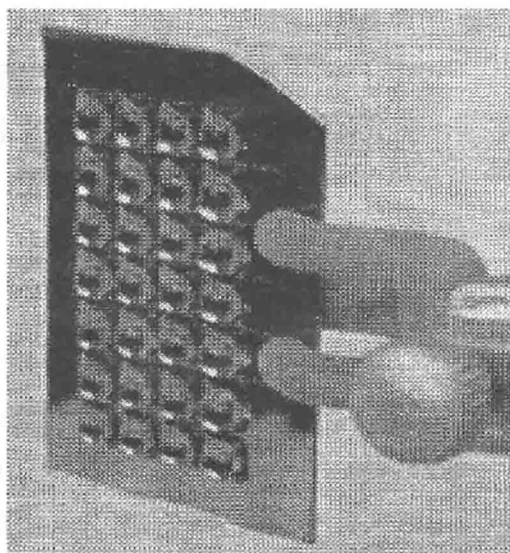
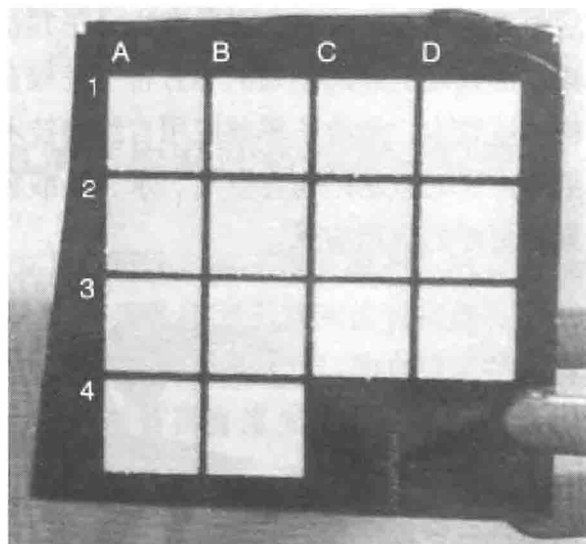


图 1-1 基于机械-化学方法制备纳米结构的示意

2001 年美国杨百翰大学化学系的 Niederhauser 等人在烯烃和炔烃的有机溶剂中，用金刚石刀尖在 $2 \sim 3\text{N}$ 的作用下刻划硅表面的氧化层，制成了疏水栅栏，并用水和甲醇混合液滴进行了实验^[38]，如图 1-2 (a) 所示。SEM 图像显示刻划的图形特征很不规整，宽度大约 $100\mu\text{m}$ ，深度大约 $5\mu\text{m}$ 。2002 年 Niederhauser 等人将这一方法扩展到在同一个硅表面制得了不同种烯烃单层结构，如图 1-2 (b) 所示。这种混合单层结构研究的目的是为了更加容易地通过多种官能团进一步地修饰表面，制造更先进的材料^[39]。2003 年 Lua 等人^[40]首先将氢终止的 Si (111) 表面用十六烯溶剂浸湿，然后用 $1/32$ 英寸（约为 0.8mm ）大小的钨碳合金球（黏结在一个短的金属棒上）代替金刚石刀具刻划浸湿的 Si (111) 片（在合理的刻划力下，钨碳球甚至能避免穿透硅表面的氧化层），表面图形特征宽度可以小于 $50\mu\text{m}$ ，并且有亚微米级的边线粗糙度。更引人注目的是，图形深度只有几个纳米。用该方法制造了 $10 \sim 20$ 埃米深度的微型疏水栅栏，栅栏内部通过浸入体积比为 $50:50$ 的 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中使其亲水，所制成的栅栏可以侵入胶体碳、半导体纳米颗粒和 DNA 溶液中，取出后这些物质可以沉积进栅栏内部。这项技术可以用来沉积矩阵材料于疏水性栅栏内，用于 MADLIU 能谱分析。



(a) 炔烃



(b)

图 1-2 在炔烃、戊烯到十八烯的一系列烯烃中刻划硅得到的栅栏

2003 年 Mowat 等人^[41]将机械-化学方法扩展到更小尺寸的表面功能化，主要是用 AFM 针尖来刻划氢终止的硅表面，用 $5\mu\text{N}$ 的力能得到 30nm 宽的直线。这个技术需要用 AFM 液体池，将针尖和硅基底浸入到辛醇等溶剂中。AFM 针尖比以前所用的刻划工具都小，改善了力的控制，减小了表面损害，有利于加工尺寸的控制。



2005 年 Cannon 等人^[42]改进了机械-化学刻蚀过程中用的金刚石刀具的刀尖把持机构,或者末端微进给机构,使其可以更好地控制刻划力。用金刚石刀尖结合这末端进给机构,可以 0.08N 的力刻划出更窄的特征线 ($1 \sim 10\mu\text{m}$)。在高的刀尖力下刻划的直线宽 $8 \sim 15\mu\text{m}$,深 $5\mu\text{m}$;在低的刀尖力下刻划的直线宽 $8\mu\text{m}$,深度小于 $1\mu\text{m}$ 。目前,用金刚石针尖以最小的力刻划得到的图形深度为 $0.1\mu\text{m}$,但表面粗糙度仍然是个问题。2007 年 Li Yang 等人^[43]综合上述方法分别用金刚石刀具和硬质合金球在 1,9-十二烯、葵稀和辛烯溶液中刻划氧终止的硅表面和氢终止的硅表面,制得了均匀的石蜡单层和混合单层。

使用边刻划边生长这种机械和化学相结合的方法,制备自组装单层微纳结构不同于以往的常用方法,比如加热氢终止的硅片,使 Si—H 键断裂再和烯烃、炔烃等有不饱和键的溶液反应生成由共价键 Si—C 连接的有机膜,也不同于紫外线光引发自由基产生,生成稳定的 Si—C 共价键制备致密平整的 SAMs,虽然这种光照的方法比加热法要方便、快捷,但它一般并不能实现硅片的可控自组装。这种用机械-化学方法修改,或者是刻划硅的方法,已被证实为能同时得到功能化和成形硅表面的成本最低、速度最快的方法^[44~46]。

目前,所提到的机械刻划方法中,用 AFM 针尖进行刻划时,虽然能加工出表面质量较好的纳米结构,但加工范围较小,效率较低,造价较高;而用金刚石刀具刻划,虽然可以提高加工的效率,但难以保证微结构有较好的表面质量。因此,需要建立一套适合在溶液中加工微纳结构的系统。同时,机械-化学方法中用的有机溶剂大多利用醇类、炔烃、烯烃等长链分子,主要是由于,一方面实验中对于长链分子的检测易于短链分子,另一方面长链分子可以形成高度有序的结构。但是,这些溶剂在硅表面制备的自组装单层 (SAMs) 结构应用范围较窄,后续应用较少,主要受到 SAMs 头基的限制。溶剂的选取应考虑与硅表面容易组装、生长的结构稳定性好,最主要的一点是应考虑后续应用要广泛。

短链分子因其头基的多样性和灵活性,逐渐被人们所认识,并且吸引了越来越多人的研究兴趣。其中芳香族重氮盐因其重氮基可以被其他基团取代,并能生成多种类型的产物,近年来,许多研究者把芳香烃重氮盐有机分子通过电化学方法应用到硅基底上,通过这一中间介质可以实现硅-金属、硅-生物分子以及硅-碳纳米管的连接^[47,48]。

2003 年 Wacaser 等人^[49]用末端为羧基的芳香烃重氮盐在硅表面生成自组装膜,由于羧基带有很强的吸电性,研究在其上吸附铂离子,然后用电化学还原的方法把铂离子还原为铂原子,就实现了金属离子在自组装膜上的固定。此方法可以用来研究制备纳米导线或其他功能部件,这些技术还可以用来指导在固体基底上组装金属