摘要

本文主要围绕硅基上功能自组装膜的制备与修饰、金属纳米粒子薄膜在功能自组装膜上的制备展开了如下的工作。

1. 通过比较微波辐照法与传统清洗法亲水化处理的效果，研究了微波辐照法的亲水化处理过程。同时，通过在清洗后的硅基上组装十八烷基三氯硅烷（Octadecyltrichlorosilane, OTS）自组装膜，研究了经微波辐照法亲水化处理后的硅基作为制备自组装膜基底的效果。结果表明，当微波辐照功率在 800W 时，最佳的辐照时间为 90s，得到了亲水性很强的硅基底，对超纯水的接触角可达 6.5°。红外光谱和接触角检测结果显示，两种亲水化处理后的硅基底上均可以组装上一层结构致密的 OTS 自组装膜。从而验证了微波辐照法可以作为一种新型硅基亲水化处理方法，同时，经该方法处理后的硅基完全可以作为制备自组装膜的基底。同时，还将微波辐照法引入到烧杯清洗的过程中。

2. 通过微波辐照法与液相硅烷法相结合，以 4-（三乙氧基硅烷）-丁氰（4-(Triethoxysilyl)-butyronitrile）为硅烷试剂，制备了端基为氰基的自组装膜；在一定浓度的盐酸溶液中，通过氰基的水解，得到了端基为羧基的自组装膜。运用接触角检测、红外光谱法和原子力显微镜表征了端基为氰基和羧基的自组装膜。结果表明，在浓度为 1mol/L 的盐酸溶液中，25℃下，氰基水解为羧基，制备了具有一定亲水性的羧基自组装膜，对超纯水的接触角可达 33.4°，膜层的表面粗糙度仅为 0.0670nm，在较大范围内保持了膜层的平整有序性。从而得到了一种端基为羧基的自组装膜的新的制备方法。

3. 通过原位组装和硼氢化钠溶液还原的方法，在端基为羧基的自组装膜上，制备了银纳米粒子；经银增强显影液处理后，得到了以自组装膜为基底的银纳米粒子功能薄膜。运用原子力

显微镜、紫外光谱仪和电化学工作站表征了得到的银纳米粒子薄膜。结果表明，经银增强液显影后，自组装膜层上的银纳米粒子紫外吸收峰发生了“红移”，从395nm移到425nm，但仍在银纳米粒子的特征峰范围内。通过交流阻抗法测定了由银纳米粒子薄膜作为工作电极的极化电阻，优于同等条件下由玻碳电极作为工作电极的极化电阻。从而验证了在端基为羧基的自组装膜上制备了具有光电特性的银纳米粒子薄膜。

关键词：硅基，微波辐照，自组装膜，银纳米粒子薄膜

Abstract

In this paper, the preparation and modification of self-assembled monolayers on silicon wafer and the preparation of silver nanoparticles film on the functional self-assembled monolayers were investigated. The main research contents and conclusions are divided into the following parts.

1. The effect of both the surface morphology and the hydrophilicity of silicon wafer prepared by microwave radiation cleaning and the traditional cleaning (RCA) method were investigated. The structure and surface morphology of octadecyltrichlorosilane (OTS) self-assembled monolayers which was formed on hydrophilic silicon wafer prepared with RCA and microwave radiation cleaning method, were determined by Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy and contact angle measurements. When the microwave radiation power is 800W, the optimal exposure time for radiation is 90s, hydrophilic silicon substrate was obtained and the contact angle was around 6.5°. FTIR and AFM results showed that OTS self-assembled monolayers can be assembled on the hydrophilic silicon substrate after the treatment with RCA and microwave radiation cleaning. Therefore, the microwave radiation cleaning method could be a new type of silicon wafer cleaning process. The hydrophilic silicon substrate can be prepared as a basement of self-assembled monolayers. Meanwhile, microwave radiation cleaning method will also be introduced into the beaker washing process.

2. We use 4-(triethoxysilyl)-butyronitrile as reagent to assemble the butyronitrile on the surface of the silicon wafer which was prepared by microwave radiation cleaning method

through molecular self-assembly method. Through the hydrolysis of cyanogen, in a certain concentration of hydrochloric acid solution, carboxyl-terminated self-assembled monolayers was prepared. The cyano-terminated and carboxyl-terminated self-assembled monolayers were characterized by contact angle、Fourier transform infrared spectroscopy and atomic force microscopy. When the concentration of H^+ in the acid solution is 1mol/L and the temperature is 25℃, the carboxyl was prepared by the cyanogen hydrolyzed. Hydrophilic self-assembled monolayers surface was obtained, the contact angle was around 33.4 ° and the surface roughness is only 0.0670nm. In the large scope, the orderly formation of the film was maintained. To sum up, a new method of preparing carboxyl-terminated self-assembled monolayers was proposed.

3. Silver nanoparticles were assembled through the in-situ method on the carboxyl-terminated self-assembled monolayers surface. After treated with silver enhancer solutions, silver nanoparticles film was prepared on self-assembled monolayers. Atomic force microscopy、UV spectrum and alternating current (AC) impedance analysis have been used to characterize the thin film of silver nanoparticles. The UV absorption peak of the silver nanoparticles prepared by silver enhancer solutions shows a "red shift" phenomenon, which moves from 395nm to 425nm. But it is still within the characteristic scope of the silver nanoparticles. The silver nanoparticles film's polarization resistance was measured by AC impedance analysis in ultra pure water.

Key words: silicon wafer, microwave radiation, self-assembled monolayers, silver nanoparticles film.

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：毛强强

2009年 6月 2日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解我校有关保留、使用学位论文的规定，即：我校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅。本人授权武汉工程大学研究生处可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保　密○，　在_____年解密后适用本授权书。

本论文属于

不保密✓。

（请在以上方框内打“√”）

学位论文作者签名：毛强强　　指导教师签名：

2009年6月2日　　2009年 6月2日

第 1 章 文献综述

1.1 引言

近年来，通过自组装技术制备人为调控及功能化的纳米结构一直是相关科学研究的热点。利用自组装技术，能够按照人们的设计采用“自下而上”的方式实现有序组装，将极大地促进信息、生物、医药等领域的飞速发展。

自组装技术是超分子化学的一个重要分支，已经在界面科学、纳米材料科学、表面材料工程、微电子、分子器件和分子生物学等领域得到了非常广泛的应用[1-2]。自组装膜的成膜物质多种多样，且成膜过程较简单；同时，成膜质量不受基底材料大小和形状的限制。自组装技术可以在分子水平控制膜层的结构和性质，并且得到的自组装膜具有良好的机械稳定性和化学活性，且薄膜的组成和厚度均可控。近年来，分子自组装技术已被广泛地接受和应用于纳米复合功能薄膜的制备过程中[3]。

1.2 硅基材料

硅是非金属元素，有无定形和晶体两种同素异形体。晶体硅具有金属光泽和某些金属特性，因此常被称为准金属元素。同时，硅还是一种重要的半导体材料，是半导体器件和集成电路中使用最广泛的基底材料。掺杂微量其它元素的硅单晶可用来制造大功率晶体管、整流器和太阳能电池等。硅还可以以合金的形式使用(如硅铁合金)，应用于汽车和机械配件中。也可以与陶瓷材料一起用于金属陶瓷中。还可用于制造玻璃、混凝土、砖、耐火材料、硅氧烷和硅烷等材料。

1.2.1 硅基清洗的目的和意义

硅基经过切割、研磨、抛光等机械加工后，表面会生成加工应变层、裂纹层、多结晶层以及多种污染物的黏着[4]，对半导体及后续产品的性能、质量和成品率均有严重影响，必须清除。

硅基清洗不仅是半导体器件制造中最重要的一环，也是开展相关硅基科学研究的前提。因此，对硅基表面清洗工艺的研究成为国内外硅晶片加工及其相关领域研究的一个重要方面[5-6]。

1.2.2 硅基清洗的发展状况

硅基表面的清洗方法有很多[7-12]，但主要的清洗技术仍是化学清洗法。化学清洗法是指利用各种化学试剂与基底表面上的杂质和污染物发生化学反应，然后利用高纯去离子水冲洗基底，从而获得洁净硅基底的过程。

化学清洗可分为湿法化学清洗和干法化学清洗。其中，湿法化学清洗技术在硅基表面清洗中处于主导地位。湿法化学清洗中应用最广泛的是美国无线电公司研发的传统清洗方法（Radio Corporation of America，RCA），其用到的主要清洗试剂包括 SC1（$NH_4OH:H_2O_2:H_2O=1:1:6(V/V)$）溶液和 SC2($HCl:H_2O_2:H_2O=1:1:6(V/V)$)溶液，分别用于去除硅基表层的金属颗粒和有机污染物。硅基经清洗后，表层被氧化为硅氧化物，从而表现出很强的亲水性。但是在该法中，需要较长的清洗时间，较高的温度，所用试剂也均为高纯化学试剂，这就使清洗费用比较高，同时废液对环境的污染也比较大。

其它的湿法化学清洗方法中，比较常见的有：利用 HF[13-14]溶液、HF/H_2O_2[15]溶液、HF/缓冲溶液[16]或 NH_4F[14, 17-18]溶液的腐蚀作用，腐蚀硅基的自然氧化层，从而获得原子级平整的 Si-H 表面，使基底表现出较强的疏水性[19-20]。这些方法中，几乎都用到有毒性的 HF 溶液，对环境造成很大的污染，同时

也会危害操作人员的健康。

电解离子水法和臭氧水清洗法是近年来发展起来的化学湿法清洗方法。电解离子水法[21]主要是利用电解的方法，将超净水或添加了电解质的超纯水电解为阴离子和阳离子，通过调节电解液的浓度、电流密度等方式来控制溶液的 PH 值和氧化还原电位，得到所需要的强氧化性溶液或强还原性溶液，作为去除硅基表面金属颗粒和有机污染物的清洗液。此法的应用可以减少高纯化学试剂的用量，降低成本和减少对环境的污染。臭氧水清洗法[22]主要利用臭氧的强腐蚀性和氧化性，在腐蚀掉硅基表面的自然氧化层的同时，形成一层均匀的氧化膜。氧化膜的厚度随臭氧浓度的增高而增加，且形成的氧化膜的表面比较平坦。

干法清洗技术，是指利用等离子体、紫外线或激光产生的激活能在低温下加强化学反应，是一种气相化学处理方法。主要包括等离子体清洗，束流清洗和 UV/O_3 清洗。

等离子体清洗[23]是指在系统中通入少量的氧气，在强电场作用下，低压的氧气产生等离子体，其中活化的原子态气体具有很强的氧化性，从而去除硅基表面的有机污染物。

束流清洗技术是指利用含有较高能量的呈束流状的物质流（能量流）与硅基表面的颗粒和有机污染物相互作用，并将其带离硅基表面，达到清除的目的。常用的束流清洗技术有激光束技术，微集射束流技术和冷凝喷雾技术等[24]。

UV/O_3 清洗法中，使用来自水银石英灯的短波 UV 光照射硅基表面，有机污染物吸收其中特定波长的光能，在有氧的条件下，将有机沾污氧化，从而分解为 CO、CO_2 和 H_2O。UV/O_3 法可以去除大多数的有机污染物[25]，且对硅基表面并无机械损伤，清洗后也无需干燥。但是，其去除无机沾污和金属沾污的效果不佳。

从上述叙述中可以看出，在干法清洗过程中，仅能去除特定类型的污染物，而且在清洗过程中会留下一些物质颗粒和金

属污染物，对硅基表面造成二次污染。

此外，工业化生产中比较常用的硅基清洗方法还有机械刮片法、超声（或兆声）清洗法和旋转喷淋法等。机械刮片法主要利用在硅基表层刮擦的方法去除表层的蜡膜、灰尘、残胶和其它固体颗粒。但该法容易在硅基表面造成划伤。超声清洗[26]主要是利用超声波在水中产生的微空腔在硅基表面崩开时产生的巨大能量，来清洗硅基表面的污染物。该法操作简单，清洗效果好，但在操作过程中会产生较大的噪音，同时由于声能的作用，对硅基表层也有损伤。

旋转喷淋法是指利用机械方法将硅基以较高的速度旋转起来，同时不断向硅基表面喷液体(高纯去离子水或其它清洗液)来去除表面沾污，从而达到清洗硅基的目的[27]。该法集合了化学清洗、流体力学清洗和高压擦洗的优点，同时该法还可以与硅基的甩干工序结合在一起进行。但该法中需要较复杂的旋转机械装置及其控制系统。

硅基清洗已经由传统清洗转向精密清洗。随着半导体工业的发展，无论是集成电路还是功率器件，都朝着小尺寸方向发展，由此增加图形密度。尤其是随着超大规模集成电路工艺的日益发展，器件尺寸越来越小，因此对硅基表面的清洁度要求越来越高。硅基表面的颗粒、有机物、金属、吸附分子、微粗糙度、自然氧化层等都会严重影响器件的性能。硅基清洗技术日益在硅基科学研究和超大规模集成电路工艺研究中受到越来越多的重视。

1.3 自组装膜

1.3.1 自组装膜的定义

自组装膜就是成膜分子通过化学键或超分子作用力与基底材料间形成一种热力学稳定、排列规则的单层或多层分子薄

膜[28-29]。功能自组装膜的制备是构筑具有特定性能的纳米有序功能结构和分子器件的基础[30-31]。

1.3.2 自组装膜的发展与分类

早在1946年Zisman[32]等就报道了表面活性物质在洁净金属表面上吸附而形成单分子膜的现象，得到的单分子膜可以用于气、液相色谱分离和酶的固定。不过对于自组装膜的真正研究兴起于20世纪80年代，1980年Sagiv[33]报道了十八烷基三氯硅烷（$C_{18}H_{37}SiCl_3$，OTS）可以在亲水性的硅基上形成OTS单分子膜。1983年Nuzzo[34]等成功地在金基底上制备了基于化学吸附的烷基硫化物自组装薄膜。从此几种制备自组装单层膜（Self-assembled Monolayers, SAMs）的体系逐渐成熟和发展起来[35-37]。

自组装单层膜的成膜分子从结构上可以分为三部分：一部分是头基，它可以与活性基底以共价键或离子键的形式结合；二是分子的烷基长链，分子链间可以引入特殊的基团，从而使单分子膜具有特殊的物理或化学性质；三是分子的功能端团，常见的有$-CH_3$，$-CH=CH_2$，-OH，$-NH_2$，-SH，-COOH等。如图1.1所示。可以通过选择不同的功能端基，获得不同化学性能的膜层基底。

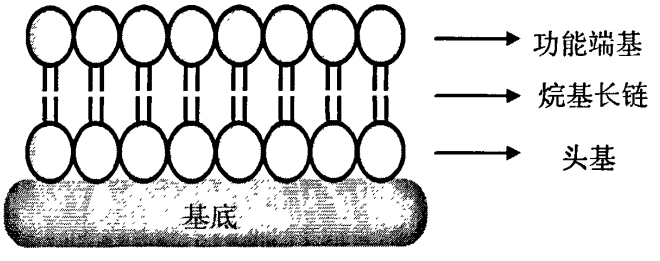


图1.1 自组装单层膜的结构示意图

Fig 1.1 The structure diagram of the self-assembled monolayers

根据不同的成膜机理[38],可以将自组装单层膜分为以下四种：（1） 长链烷烃类脂肪酸在固体基底上的自组装单层膜；（2）有机硅烷类自组装单层膜；（3）烷基硫醇类自组装单层膜；(4)硅基底上的烷基自组装单层膜。

（1）长链烷烃类脂肪酸在固体基表面上的自组装单层膜

长链烷基脂肪酸（$C_nH_{2n+1}COOH$）通过羧酸阴离子与金属或金属氧化物表面阳离子之间的酸碱反应，可以在基底表面形成自组装单层膜[39]。脂肪酸在基底表面的吸附状况大致可以分成以下三种功能类型：(1)脂肪酸化学吸附于金属氧化物表面，形成金属脂肪酸盐；（2）通过质子转移到晶格氧原子的化学吸附方式，形成自组装单层膜结构；（3）物理吸附，没有质子的转移。这三种功能型自组装膜的代表性例子是羧酸分别化学吸附于铜基底、铝基底和单晶硅基底上。Tao[40]通过研究不同链长的烷基脂肪酸在银、铜和铝基底表面形成的 SAMs 的结构，发现在不同的基底表面上，羧基与基底的键合方式、烷基长链的取向以及缺陷程度等都存在很大的差别。同时，通过反射红外光谱和接触角测量等表征手段，发现因烷基分子链中碳原子的个数不同（奇数或偶数），会造成末端基团取向的不同。

（2）有机硅烷类自组装单层膜

有机硅烷类(如烷基氯硅烷、烷氧基硅烷、烷氨基硅烷等)自组装单层膜的形成需要可以羟基化的固体表面作为基底。能够用作该类自组装单层膜的基底包括单晶硅、石英、玻璃、云母、砷化锌、氧化锗，甚至经过紫外或臭氧氧化过的金基底[41]等。该类自组装单层膜层会与基底成一定的角度，如十八烷基三氯硅烷（Octadecyltrichlorosilane，OTS）自组装膜层在基底上倾斜的角度为 15-17° [42]。

该类自组装膜单层膜的形成机理存在不同的看法，Zhuravlev[43]认为有机硅烷一端与硅原子相连的易水解基团水解后，与基底表面的硅羟基缩合形成稳定的Si—O—Si键，各

硅烷有机分子之间相互缩合形成二维网状聚硅烷，图1.2 为氯硅烷在基底表面的自组装示意图。Ttip和Hair[44]则认为有机硅烷一端与硅原子相连的易水解基团水解后，大部分为吸附在基底表面的水膜上，仅少部分与基底形成Si—O—Si键。

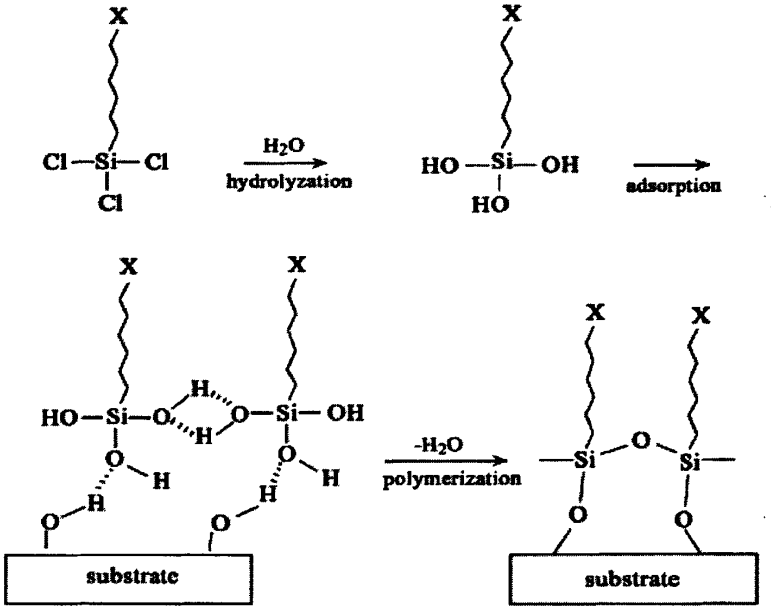


图1.2 烷基三氯硅烷在基底表面自组装过程示意图

Fig1.2 Schematic description of the assembly of organic silane monolayers on the substrate surface

对于该类自组装单层膜的形成过程也存在不同的观点。Cohen 和 Sagiv[45]等报道 OTS 分子将首先在基底上形成“岛”状结构，然后再形成有序的单层膜。而 Ohtake[46]和 Mathauer[47]等则认为该过程是无序的、均相的，而且最终形成的单层膜也是不完整的。图 1.3 是两种过程的形成示意图。

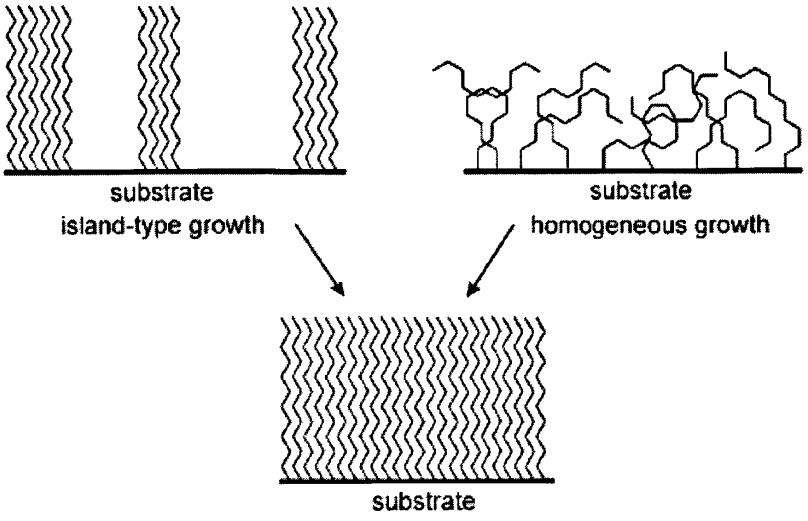


图 1.3 有机硅烷类自组装膜的海岛型和均相型组装过程示意图

Fig 1.3 Schematic representation of island-type growth and homogeneous growth of SAMs.

在该类自组装单层膜的形成过程中，溶剂的类型[48]，溶液中水分的含量[49-50]，组装的温度[51-52]和组装的时间等[53-54]起着非常重要的作用。溶液中痕量的水对于有机硅烷类单层膜的形成具有催化作用。当溶液中含水过少时，形成的单层膜是不完整的，缺陷很多；而当溶液中含水过多时，容易导致溶液中硅烷分子之间的聚合，使膜层表面变得粗糙。McGovern[55]等研究发现，OTS 水解形成单层膜的最佳条件是：每 100ml 溶剂中含有 0.15mg 的水。同时，硅烷分子的成膜和自聚两种反应均会受到温度的影响。形成致密有序的自组装单层膜的临界温度是烷基分子链长的函数。反应温度升高，自聚反应增强；温度降低，表面成膜反应加强，成膜速率也同时降低，减少了单层膜的热无序性，从而可以形成有序的自组装膜[56]。只有当反应温度低于成膜分子的特征临界温度，才能制备出高质量和紧密排列的有序自组装单层膜。徐国华[57]等通过原子力显微镜和接触角测定的方法，研究了反应时间对 OTS 分子膜成膜的影

响。结果表明，反应时间在 2min 内，膜层表面接触角迅速提高到 98°，15min 后基本稳定在 105°。

有机硅烷类自组装成膜过程中因为有低聚物的生成，从而限制了硅烷分子的流动性。因此，此类自组装膜一般要比其它类自组装膜的有序性差得多。另外，由于有机硅烷类自组装成膜的质量对反应条件非常敏感，因此其重现性并不是很好，细微的反应条件变化可能导致质量相差很大的自组装分子膜。但是该类自组装膜中有机硅烷分子与基底以共价键的形式结合在一起，分子链之间也相互聚合成键，因此膜层结构很稳定，能抵抗较强的外界应力或侵蚀，且具有良好的热稳定性[58-59]。所以该类自组装分子膜仍然是表面改性和表面功能化的理想基底。

（3）烷基硫醇类自组装单层膜

烷基硫醇类在过渡金属基底上的自组装单层膜是目前研究最多的自组装分子膜体系之一[60-65]。该类自组装体系的驱动力是成膜分子可以与金属基底之间形成很强的共价键，因而形成的自组装膜具有很好的稳定性[66]。早在 1946 年，Zisman 就发现，通过吸附的作用，可以在洁净的金属表面制备单分子层。1983 年，Nuzzo[34]等在金基底上制得了二正烷二硫醚的自组装膜，自此以后，硫醇/金基底自组装膜才真正引起研究者的重视。对于烷基硫醇类自组装膜的成膜机理，可以看作是 S—H 氧化加成到金基底上，并放出氢分子，反应如下：

$$RSH + Au^0_n \rightarrow RS^-Au^+ \cdot Au^0_{n-1} + 1/2H_2 \uparrow$$

烷基硫醇通过Au—S共价键，牢固地吸附在金基底之上，从而形成具有一定取向且高度有序的自组装单层膜。烷基硫醇在Au表面的吸附动力学研究表明[61]，在稀溶液中，烷基硫醇的自组装过程包括两个阶段：1）受扩散控制的Langmuir吸附过程，这是一个快过程；2）表面结晶化的过程，烷基链将从无序状态转到有序状态，从而形成一个二维晶体的结构，这是一个慢过程。快过程只需要几分钟，当其结束的时候，膜的接

触角接近最终值，膜的厚度也达到最终厚度的80-90%，而慢过程则要持续几个小时。除了金以外，能够作为有机硫化物自组装膜基底的物质还有：银、铜、铂、汞、铁以及纳米级别的金微粒、GaAs和ZnP微粒等。

（4）硅基底上的烷基自组装单层膜

Linford 和 Chidsey[67-68]首次报道了烷基链能够通过 C—Si 键键合到硅基底上形成刚性自组装单层膜。他们利用二酰基过氧化物的末端烯烃与硅基底上的 H—Si 之间进行一系列的自由基反应，生成烷基自组装单层膜。

X 射线衍射分析表明，这种体系的自组装单层膜具有相当多的缺陷，而且这一领域的研究并不多。但是这种直接把有机物连接到硅表面的能力，表明有机材料和半导体材料之间可以直接作用。这种自组装方式为有机材料与硅等半导体材料直接藕合，提供了一种手段，从而可以在半导体材料表面制备具有光电性能的有机薄膜，因而在制备有机光电分子器件方面具有潜在的应用前景。

单分子自组装是十分普遍的现象，除了上述几种常见的自组装单层膜外，随着研究的逐步深入，将会有更多类型的自组装分子膜的出现。表 1.1 给出了常见的几种自组装分子膜体系[69]。

自组装多层膜是在自组装单层膜的基础上构成的。构筑自组装多层膜的方式主要有以下两种：（1）二磷酸化合物多层膜；（2）基于化学吸附的自组装技术。

（1）二磷酸化合物多层膜

将磷酸中的羟基用烷基链取代，则这种含有磷酸基团的烷基化合物在含有磷酸的表面通过四价过渡金属离子的参与可以自组装形成单层膜。如果烷基链的两端均是磷酸时，则可与四价过渡金属离子在磷酸盐修饰的表面形成多层膜。

（2）基于化学吸附的自组装技术

这一过程主要包括两个步骤[30]：（1）在一定的基底上化学

吸附一层单层膜；（2）将单层膜的端基活化，使其能够再次吸附下一层成膜有机分子。反复重复这两个步骤，就可以制备多层膜。由于层间是以化学键结合的，所以得到的多层膜具有很好的稳定性和有序性。

表 1.1 常见的自组装分子膜体系

Table 1.1 Common systems of self-assembled monolayers

基底	自组装分子	键合形式
Au	RSH, ArSH(硫醇)	RS-Au
Au	RSSR(双硫醇)	RS-Au
Au	RSR(硫醇)	RS-Au
Au	RSO2H	RSO_2-Au
Au	R_3P	R_3P-Au
Ag	RSH, ArSH	RS-Ag
Cu	RSH, ArSH	RS-Cu
Pd	RSH, ArSH	RS-Pd
Pt	RNC	RNC-Pt
GaAs	RSH	RS- GaAs
InP	RSH	RS-InP
SiO_2,玻璃	$RSiCl_3$,$RSi(OR)_3$	-Si-O-SiO_2
Si/Si-H	$(RCOO)_2$	R-Si
Si/Si-H	$RCH=CH_2$	RCH_2CH_2Si
Si/Si-H	RLi, RMgX	R-Si
金属氧化物	RCOOH	RCOO-MOn
金属氧化物	RCONHOH	RCONHOH-MOn

1.3.3 自组装膜的应用与前景

（1）制备无机薄膜材料

通过自组装技术与化学液相沉积技术相结合，可以在基底的自组装膜上制备多种无机薄膜材料。Turgenman[70]等利用端基为苯基的三氯硅烷自组装单层膜为模板，通过液相沉积法，制备了具有高度一致取向性的 ZnO 薄膜。

（2）表面改性技术

自组装膜的成膜过程中，不受基底表面形状的影响，而且可以在基底上形成排列致密的稳定结构。当端基功能团为疏水的基团时，如烷基，利用自组装技术可以将金属表面与外界或溶液中的水分或其它腐蚀性溶液有效地隔绝开，是一种非常有前景的金属表面防护方法，是最具潜力替代传统磷化及铬酸钝化的金属表面预处理方法[71-72]。而在金属基底上组装上一层组装膜后，并不会干扰光的传播，所以对金属基体的外观并不造成影响。因此，也可以将自组装膜应用于 Au 和 Ag 等贵金属的保护[73]。

（3）基底表面的图案化

通过选择不同的功能端基，可以构筑表面不同化学性质的自组装膜，已经在表面改性和微观结构设计领域得到了广泛地应用。利用“自上而下”和“自下而上”相结合的方法，可以在基底上利用不同端基的不同物理化学性质，构筑图案化自组装膜。这些结构和性质图案化的表面不但为研究者定性和定量地研究润湿和去湿现象提供了理想的模型表面，而且也为研究者提供了一种有效地来控制这些现象的手段，实现了其它方法难以实现的液体材料微结构的有序化，从而为发展新型的微液流系统，微反应器，以及液体芯片奠定了基础[74]。Lu[75]等研究发现，通过化学沉积的方法，选择性地将 ZnS 沉积在以 -COOH 和 $-CH_3$ 交替排列的图案化基底上，从而构筑了纳米尺度的“花坛”。

（4）生物医用材料中的应用

自组装膜因其在常温下的高度有序性和高稳定性，而且具

有纳米尺度的结构和界面效应，是一种与生物薄膜相类似，同时又能固定有机或无机生物分子的薄膜结构。通过对末端功能基团的设计，可以将各种功能基、多肽、蛋白质和生物分子精确地固定在膜层表面[76]。而被固定的生物分子（如核酸、抗体、酶等）形成了具有高度选择识别性和生物活性的生物传感器[77]。

金基底上的烷基硫醇类自组装单层膜，在研究生物传感器和生物芯片领域有着广泛地应用[78-80]。利用含寡氧化乙烯桥连生物配体的烷基硫醇吸附到金表面形成的单分子层，并结合表面等离子体共振技术，可以构建一个研究蛋白质在表面识别的理想平台[81]。

（5）在纳米材料制备中的应用

图 1.4 是由美国世界技术评估中心提供的纳米科技组织图[31]，由图中可以看出，分子自组装技术是构筑纳米结构和纳米功能器件的基础。迄今为止，纳米材料科学的发展历程可以分两个阶段：第一阶段为纳米材料的制备和性质研究，这是纳米科技高度发展的基础；第二阶段就是制备或组装纳米结构材料或器件。而纳米结构薄膜是纳米材料第二阶段发展的一个重要分支。在限定的基底上用纳米结构组装得到纳米结构薄膜或直接在基底上构筑具有独特结构的纳米结构[42]，研究其在电子医疗环境信息等领域的应用。通过自组装的方法形成的纳米微粒薄膜倾向于 2D 结构薄膜，因为纳米微粒很小，精确的定位是电子信息工业首要解决的问题。2D 有序纳米结构薄膜表面的粒子分布具有周期性，比较易于单独定位任何一个粒子，是未来芯片生产的主导材料。2D 有序纳米结构薄膜的发展是纳米电子学实验室走向工业生产的先决条件。而 3D 纳米结构薄膜材料在磁存储，催化，光通讯以及 3D 人工神经网络方面，依然是十分重要的材料。

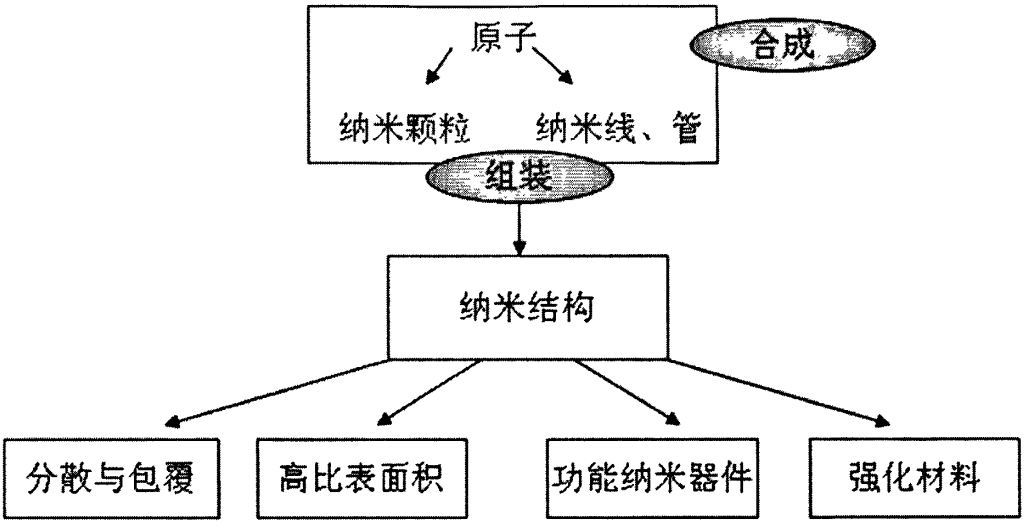


图 1.4 纳米结构科学与技术组织图

Fig 1.4 Chart of nanostructure science and technology organization

虽然自组装单层膜是组织有序的单分子层，但仍然会存在缺陷。通过 STM 分析表明，针孔缺陷的平均直径在 1 ～ 5 nm 之间。将针孔作为微电极阵列，可以用于多种电化学分析研究中，如背景的扣除，电子传递媒体的研究，特别是可广泛地应用于快速电极反应动力学的研究中。左卫霞[82]等利用金 / 十八硫醇成膜电极作为电化学沉积模板，在一定的电位下，采用计时电流法制备了粒径在 100nm 左右的铜纳米粒子。

1.3.4 自组装膜的表征

（1）接触角检测

接触角检测（Contact angle goniometry, CAG）是一种检测表征自组装膜表面亲疏水性的有效方法[83]。接触角检测中，通过测量滴在膜层表面的水滴（或其它液体）与膜层所构成的接触角，来判断膜层表面功能基团的亲疏水性。自组装膜是在固体基底上化学吸附一层有机薄膜，其有序度和致密度都会影响

基底的润湿性。液体在组装了一层分子膜的基底上的铺展程度，只取决于端基基团的性质和这些基团在膜层表面排列的紧密程度，而与基底的性质无关。纯水在亲水性官能团（如-COOH，$-CO_2CH_3$，-OH 等端基）覆盖的表面容易铺展，而在疏水性官能团（如-CH3，$-CH=CH_2$ 等）覆盖的表面则不易铺展开。所以，通过纯水在组装膜表面前后接触角的变化，可以推断成膜分子的端基官能团在基底表面的排列情况以及组装膜在基底表面的排列有序度。

（2）红外光谱法

红外光谱法（Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR）通过测量成膜分子中不同功能基团的分子振动频率，来判断自组装膜的分子结构，且具有不破坏样品的优点。只有当分子的振动是垂直于基底表面时，才能被检测到，而当其平行于基底表面时，则会因为分子与基底之间的偶极振动而不能被检测到。红外光谱法已经被广泛地应用于自组装膜中碳链在基底表面的排列情况和不同功能端基的检测。如果碳链在基底的排列是有序的，则会在 2800-3000cm^{-1} 内出现比较尖锐的烷基特征峰。如果碳链在基底表面的排列是无序的，则该特征峰的宽度会增大，且频率位置也会发生红移。所以通过比较谱图中出现在不同位置的特征峰及其峰的宽度，则可以检验膜层中不同官能团[84]及其在基底的排列有序度，是表征基底表面膜层分子的有效方法。

（3）X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）是利用 X 射线来轰击样品，将自组装膜层中原子的电子轰击出来，采集这些电子，并通过分析这些电子进入检测器时的动能，从而确定原子之间的键能，进一步确定其成键情况。同时，可以确定自组装膜层中的成膜分子和原子的类别和价态。XPS 是定性的表征基底表面与成键原子之间成键性质的方法。其在探明物质表面结构和组成方面所具有的特殊功能，已被广泛地应

用于自组装膜成膜信息的获取过程中[85-86]。

（4）电化学表征

循环伏安法（Circular Volt-ampere, CV）是将组装有自组装膜的基底放入探针离子或分子的电解液中，进行循环扫描。通过检测到的电化学信号的强弱变化，表征自组装膜在基底的组装程度和膜层的缺陷程度[87]。

（5）椭圆光度法

椭圆光度法（spectroscopic ellipsometry，SE）可以通过推算膜的折射率，测定膜的厚度[88]，从而表征成膜分子的结构和在基底上的取向。

除了以上的方法外，可以用于自组装单层膜的谱学表征方法还包括增强拉曼散射光谱法和反射红外光谱法，只是目前研究中用的比较少[89]。

（6）扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscopy, STM）是一种基于电子隧道效应而制成的扫描显微镜。其压电器件的机械变化，可以精确地控制定位探针在确定原子上，并在原子阵列表面一个一个原子地扫描，提供了一种原子分辨的表面分析手段，从而可以很好地表征单分子膜的纳米结构[90-93]。STM还可以对表面原子台阶和表面吸附等表面现象进行表征。

（7）原子力显微镜

原子力显微镜（Atomic force microscope, AFM）是通过样品表面力同距离的关系而获得样品的表面形貌。其工作原理是利用尖端有灵敏的弹簧臂的针尖作为微悬臂，由于针尖尖端原子与样品表面存在极微弱的排斥力，通过在扫描时控制这种力或针尖与表面的距离恒定，当针尖扫描样品表面时，微悬臂随样品表面的起伏而变化。利用光学检测法，检测到微悬臂对应于样品表面起伏的变化，从而表征样品的表面形貌[94-95]。

1.4 论文工作

首先，我们研究了利用微波辐照法对硅基表面进行亲水化处理的过程。通过比较利用微波辐照法和传统清洗法处理后的硅基的表面亲水性，验证了微波辐照亲水处理的效果。通过对比在经两种方法亲水化处理后的硅基上组装 OTS 膜的成膜情况，检验了经微波辐照清洗后的硅基底作为制备自组装单层膜的基底的效果。并且我们还研究了不同微波辐照时间对硅基表面接触角的影响，得到了最佳的微波辐照时间。同时，我们还将微波辐照工艺运用到烧杯清洗过程中。

其次，我们提出了一种端基为羧基的自组装膜的制备的新方法。在微波辐照法处理后的硅基底上，采用液相硅烷化的方法，制备了平整均实的氰基自组装膜。在一定浓度的盐酸溶液中，通过氰基的水解反应，制备了端基为羧基的自组装膜，为后续金属纳米粒子薄膜的制备提供了良好的功能基底。

最后，在端基为羧基的自组装膜上制备了一层银纳米粒子薄膜。在一定浓度的硝酸银溶液中，将银离子固定在羧基自组装膜表面，然后通过还原和显影，在自组装膜表面制备了一层银纳米粒子薄膜。

第 2 章 实验仪器与检测

2.1 实验仪器

实验用到的主要仪器见表 2.1

表 2.1 主要实验仪器

Table 2.1 main equipment

仪器（设备）名称	生产单位
BG-easy PIPET 型连续可调移液器	北京百晶生物技术有限公司
KQ5200E型超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
DHG-9071A型电热恒温干燥箱	上海精宏实验设备有限公司
UPH-Ⅱ-10 型优普超纯水机	成都超纯科技有限公司
DZKW 型电热恒温水浴锅	北京市永光明医疗仪器厂
DHG-9071 A 型电热恒温干燥箱	上海精宏实验设备有限公司
微波反应器	佛山市顺德区格兰仕微波电器有限公司

2.2 检测手段

2.2.1 接触角检测仪

接触角测量在 SL2008 型接触角测定仪(上海梭伦信息科技有限公司)上进行，温度为 25℃，湿度为 40%，超纯水作测定液，利用悬滴法测定基底对超纯水的静态接触角。

2.2.2 傅立叶红外变换光谱仪

红外光谱在傅立叶变换显微红外/拉曼光谱仪(VERTEX 70，德国 Bruker 公司)上测定，采用透射模式，红外光束与硅基表面的法线方向成 73.9° 角入射，扫描次数为 256，分辨率为 $4cm^{-1}$，以亲水化清洗后的硅基底做背景扫描，在 4000-400 cm^{-1} 全范围扫描。

2.2.3 紫外光谱仪

利用 UV-1800PC 紫外-可见分光光度计(上海美普达仪器有限公司)对原位组装的银纳米粒子和银纳米粒子薄膜进行紫外-可见光谱分析，扫描范围为 200-800nm，扫描间隔 1nm。

2.2.4 原子力显微镜

利用 Veeco-DI Multimode Nanoscope 3D SPM 型(维易科精密仪器(上海)有限公司)扫描探针显微镜对亲水化处理后的硅基底、端基为氰基和羧基的自组装膜和银纳米粒子薄膜的表面形貌进行表征，为不对基底表面形成划痕，针尖采用轻敲模式。为确保图像能真实地反应样品表面形貌，对样品先做了 5μm×5μm 大面积观察，再在其中选取具有代表性的 1μm×1μm 面积扫描其表面图像。

2.2.5 电化学工作站

通过 CHI660C 型电化学分析仪(Electrochemical Analyzer，上海辰华仪器有限公司)测量了银纳米粒子薄膜的极化电阻。分别以玻碳电极、硅片、负载有银纳米粒子薄膜的硅片为工作电极，铂电极为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，纯水(电阻率 18MO·cm)为支持电解质，起始电势分别为-0.05V，-0.1V，-0.2V，-0.5V，-0.8V，频率范围 100kHz~0.1Hz，正弦函数波

幅值 5mV，温度 25℃，测量电化学阻抗谱。

第 3 章 硅基底的微波辐照亲水化清洗方法

3.1 引言

现阶段的硅基清洗技术，过多地使用高纯度的化学试剂（例如氢氧化钠，浓硫酸，盐酸，双氧水，氟化胺，氢氟酸等），能量消耗过大，清洗过程耗时长，且有的对硅基表面的损伤较大，仅能去除特定类型的污染物。因此，这些方法已逐渐无法适应半导体工业及相关硅基科学研究高速发展的需求。

Bent [96]研究发现,利用微波等离子体表面改性技术,可将PDMS(聚二甲基硅氧烷)表面由高疏水性改性为高亲水性。本文将微波辐照技术引入到硅基表面的清洗过程中，提出了一种新型的硅基清洗方法。首先将硅基进行预处理，以去除表层的有机污染物。然后在一定的功率条件下，将硅基置于微波反应器中进行微波辐照。硅基表层被均匀地氧化为硅氧化物，从而使得基底具有很强的亲水性。由于微波辐照的高热效率，从而使该清洗过程能够在很短的时间内完成。同时，利用微波辐照的加热均匀性，在硅基表面形成一层厚度均匀且平整的氧化物表层。由于表层为化学活性很强的硅羟基，从而为硅基表面的进一步改性和修饰提供了良好的功能基底。同时，我们还将微波辐照法引入到烧杯的清洗过程中。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料与试剂

实验所用的基底材料为高掺杂P型单晶硅基，购于上海智研电子科技有限公司。十八烷基三氯硅烷(Octadecyltrichlorosilane,简称OTS)，纯度为90+%，购自Aldrich公司。其余试剂包括：氟化铵（NH_4F，上海市奉贤奉城试剂厂）、

甲苯（C_6H_6，天津市大茂化学试剂厂）、丙酮（CH_3COCH_3，天津市东丽区天大化学试剂厂）、过氧化氢（H_2O_2，天津市大茂化学试剂厂）、浓硫酸（H_2SO_4，≥98%，开封东大化工有限公司试剂厂）、氢氟酸（HF，≥40%，国药集团化学试剂有限公司）、氨水（NH_4OH，25~28%，天津市大茂化学试剂厂）、盐酸（HCl，36~38%，开封东大化工有限公司试剂厂）均为分析纯。氮气和氩气含量均为 99.995%，购自武汉华星工业技术有限公司。去离子水经装置(UPH-Ⅱ-10型优普超纯水机)净化后使用，电阻率为18.00 MΩ·cm。

3.2.2 硅基底不同亲水化处理

3.2.2.1 传统亲水化处理方法（RCA 法）

将切割好的硅基按如下步骤处理：(1) 依次用丙酮、甲苯超声清洗 3min，取出后用超纯水清洗，高纯氮气吹干；(2) 放入 Piranha 溶液（98%H_2SO_4：30%H_2O_2 =4：1（v/v））中，在 80℃下清洗 10min，取出后用超纯水清洗，高纯氮气吹干；(3) 放入 HF：NH_4F=1：7（v/v）溶液（DHF）中，在 20℃下处理 90s，取出后用超纯水清洗，高纯氮气吹干；(4) 放入 NH_4OH：H_2O_2：H_2O=1：2：10(v/v)溶液（SC1）中，在 80℃下处理 10min，取出用超纯水清洗，高纯氮气吹干；(5) 放入 HCl：H_2O_2：H_2O=1：1：6 溶液（SC2）中，在 80 ℃下处理 10 min，取出用超纯水清洗，高纯氮气吹干。

3.2.2.2 微波辐照亲水化处理

将切割好的硅基按如下步骤处理：(1) 依次在甲苯、超纯水中超声清洗 3min，取出后用超纯水清洗，高纯氮气吹干；(2) 在 HF：H_2O=1：50 溶液中腐蚀 15s，取出用超纯水清洗，高纯

氮气吹干；(3)将处理后的硅基放入干净的培养皿中，一并放入微波反应器内，调节微波辐照时间，考察微波辐照时间对其处理的影响。取出后用超纯水清洗，高纯氮气吹干。

3.2.2.3OTS 自组装膜的制备

将经上述两种方法处理后的硅基放入新配置的浓度为 1 mMol/L 的 OTS-甲苯溶液中，18℃下组装 2h，硅基取出后浸泡三氯甲烷超声清洗 2min，超纯水清洗，高纯氮气吹干。

3.2.2.4 微波辐照亲水化清洗方法的应用

取三只被污染的烧杯，分别编号为 1 号、2 号和 3 号烧杯。将 2 号和 3 号烧杯用超纯水冲洗，用锡箔纸将 3 号烧杯半边包住，然后将 2 号和 3 号烧杯放入微波炉内辐照 3 分钟。取出后，将 3 个烧杯放在一起，照取其效果图。

3.3 结果与讨论

3.3.1 接触角检测

通过测量硅基表面的接触角，检验经传统清洗方法(RCA 法)和微波辐照法清洗后的亲水化处理效果。图 3.1 为未经清洗、经传统方法清洗和微波辐照法处理后的硅基对超纯水的接触角。从图 3.1(a)中可以看到，未经清洗的硅基表面对超纯水的接触角为(24.6±1.5)°，表明其表面亲水性较差。这是由于清洗前，硅基表面有很多污染物，主要包括颗粒、有机物、金属污染等。传统清洗法清洗时，甲苯、丙酮溶液溶解并除去了大部分的表面有机污染物；DHF 溶液腐蚀掉硅基表面的自然氧化层，从而去除其中的金属颗粒污染；SC1 和 SC2 溶液可以去

除硅基表面残留的有机污染物和颗粒，并将硅基表层氧化，使其表现出很强的亲水性，如图 3.1(b)所示。测得 RCA 法处理后硅基表面的接触角为(5.9±1.9)°，与文献中数据一致[97]。微波辐照法中，甲苯溶液溶解除去了硅基表面大部分的有机污染物，然后经稀 HF 溶液腐蚀掉硅基表面的自然氧化层，除去其中的颗粒污染，再通过微波辐照，硅基表层被氧化为致密的硅氧化物膜层。从而使硅基表层表现出较强的亲水性，表面对纯水的接触角可达(7.8±1.3)°，如图 3.1(c)所示。

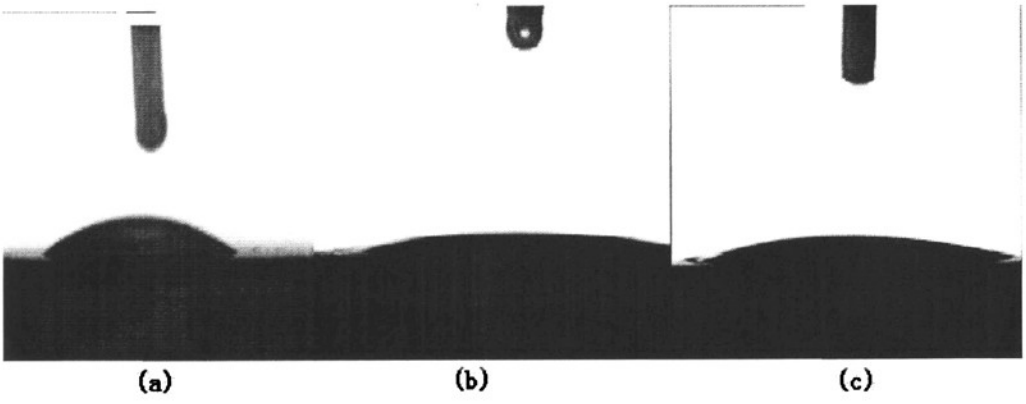


图 3.1 未经清洗和经传统清洗方法和微波辐照法亲水化处理后的硅基对超纯水的接触角

Fig3.1 The contact angle of the water on the silicon wafer surface before and after RCA treatment and microwave radiation cleaning method

(a)：未经清洗；(b)：经传统清洗法；(c)：经微波辐照法

接触角测量是表征自组装膜表面功能端基非常有效的手段。在经过传统清洗法和微波辐照法亲水化处理的硅基底上分别组装 OTS 自组装膜，通过接触角检测，我们测量了其对超纯水的接触角，分别为(106±0.9)°与(105±1.1)°，表现为典型的疏水表面，如图 3.2 所示。与文献[98-99]中报道的 105-110 °相吻合，说明我们成功地在经两种亲水化处理后的硅基表面组装了 OTS 自组装膜。

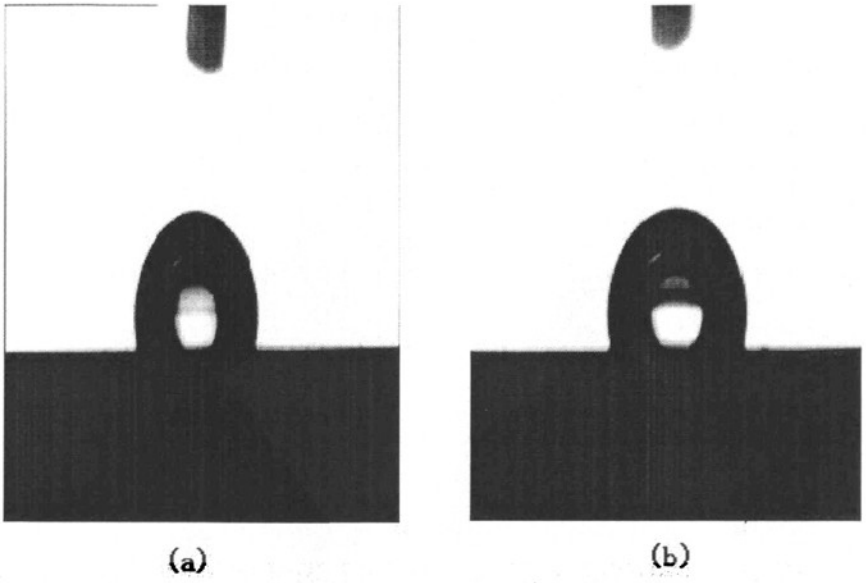


图 3.2 在经传统清洗法和微波辐照亲水化处理后的硅基上组装 OTS 膜的接触角图

Fig 3.2 The contact angle of the water on the OTS monolayer form on hydrophilic silicon surface prepared with RCA and microwave radiation cleaning method

(a)：经传统方法清洗后组装 OTS 膜；(b)：经微波辐照亲水化处理后组装 OTS 膜

3.3.2 红外光谱检测

在 4000-400 cm^{-1} 范围内测量了组装了 OTS 自组装膜的硅基的红外谱图，如图 3.3 所示，对该谱图的分析归结于表 3.1。谱图中 2917cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 两处的吸收峰为-CH_2-的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰；2964cm^{-1} 和 2879cm^{-1} 两处的吸收峰为-CH_3 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰。这主要归结于硅基底上 OTS 成膜烷基链中的-CH_2-和-CH_3 功能基团，

与文献中报道的 OTS 膜红外谱图数据一致[100-102]。这 4 处峰的出现，有力地说明了 OTS 膜已经成功地组装到亲水化处理后的硅基底上，且膜层较平整、均一。

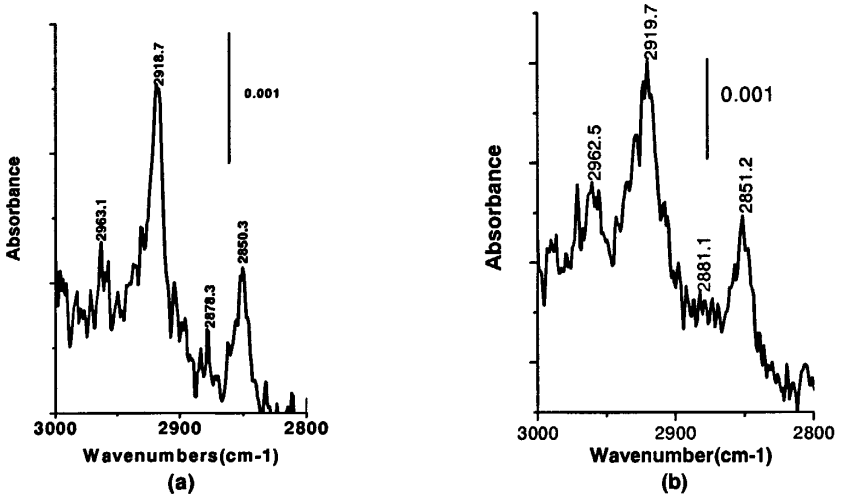


图 3.3 经传统清洗法和微波辐照法亲水化处理后的硅基上组装 OTS 的红外谱图

Fig 3.3. Quantitative Brewster angle FTIR spectra of OTS monolayer form on hydrophilic silicon surface prepared with RCA and microwave radiation cleaning method

(a)：经传统方法清洗后组装 OTS 膜；(b)：经微波辐照亲水化处理后组装 OTS 膜

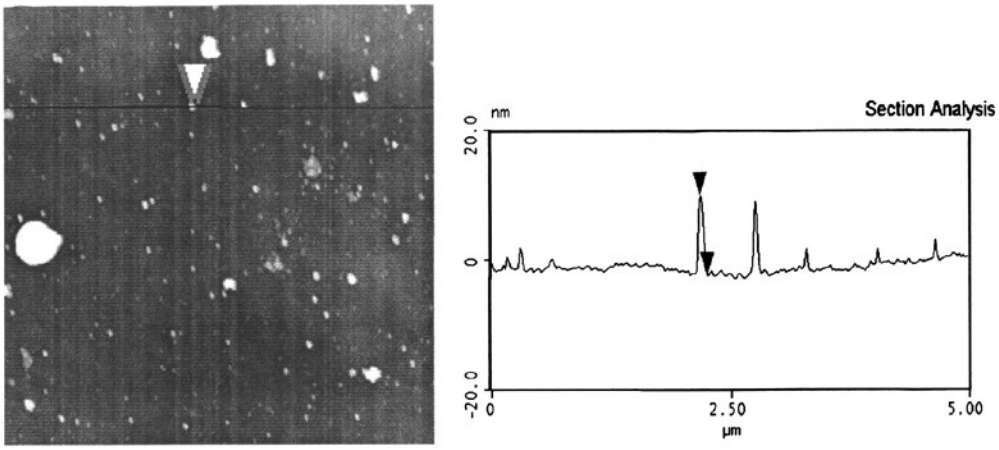
表 3.1 经传统清洗法和微波辐照亲水化处理后的硅基上组装 OTS 的红外谱图归纳

Table 3. 1 All-in-one of FTIR spectra of OTS monolayer form on hydrophilic silicon surface prepared with RCA and microwave radiation cleaning method

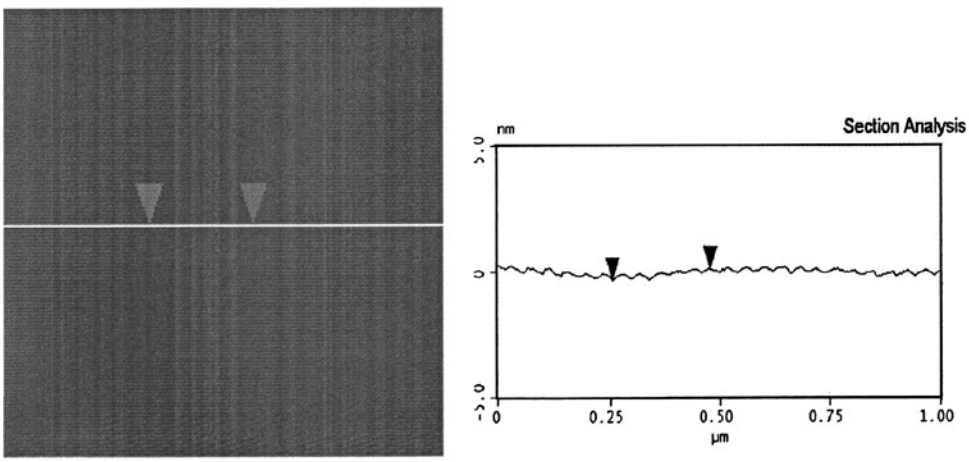
吸收峰位置（cm^{-1}）	基团振动模式
2917	$-CH_2-$的反对称伸缩振动
2850	$-CH_2-$的对称伸缩振动
2964	$-CH_3$ 的反对称伸缩振动
2879	$-CH_3$ 的对称伸缩振动

3.3.3 原子力显微镜检测

平整均匀的硅基底是自组装膜制备的首要基础。通过原子力显微镜（AFM）检测和表征了经微波辐照亲水化清洗后的硅基底的表面形貌。图 3.4 是未经清洗和经微波辐照法亲水化处理后硅基表面的 AFM 图。由图中可以看出，未经清洗前，表面由于沾污的污染物比较多，使硅基底的表面较粗糙，由图 3.4(a)可见其剖面线的粗糙度为 0.567nm。经微波辐照亲水化处理后的硅基表面的粗糙度仅为 0.059nm，表面高度起伏在 1nm 范围内，从而说明得到了较平整的硅基底。



(a)



(b)

图 3.4 硅基未经清洗和经微波辐照后的 AFM 图

Fig 3.4 AFM images of the silicon wafer surface treated by microwave radiation cleaning method

(a): 未经清洗； (b):微波辐照后

3.3.4 微波辐照时间对亲水化处理效果的影响

通过检测表面接触角的变化，来表征基底亲水化程度的变化。将预清洗后的硅基放入微波炉中，在微波功率为 800W 的

条件下，改变辐照时间(0~150s)，考察辐照时间对硅基表面接触角的影响。图 3.5 为微波辐照时间对硅基表面接触角的影响图。由图 3.5 可见，随着辐照时间的延长，硅基表面接触角迅速减小。辐照时间超过 90 s 后，接触角减小的幅度变缓，其值逐渐稳定于 7.5°。因此，可以确定 90 s 为最佳微波辐照时间。

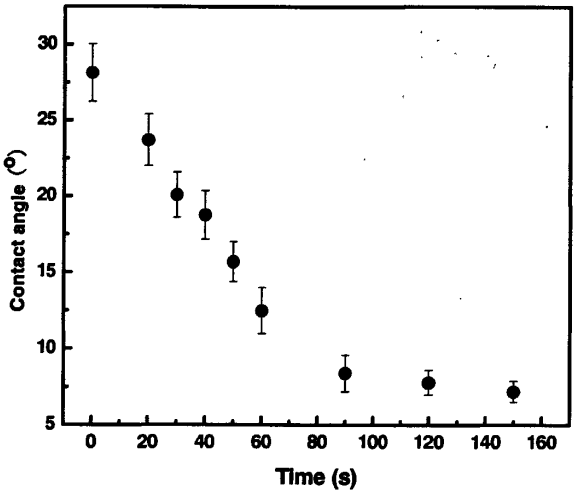


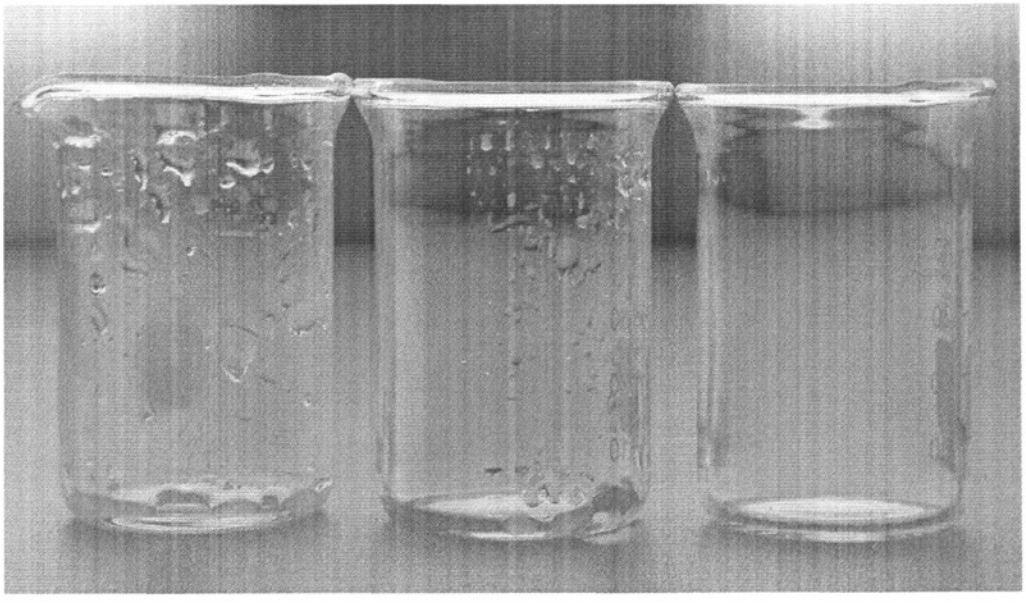
图 3.5 微波辐照时间对硅基表面接触角的影响

Fig 3.5 Microwave radiation time vs. the contact angle on the silicon surface

3.3.5 微波辐照工艺的应用

微波辐照法的应用不仅限于硅基的表面清洗和改性，还可以应用于其它清洗工艺中。我们将微波辐照法引入到烧杯的清洗过程中，通过比较清洗前后烧杯壁对纯水的润湿程度，来检验微波辐照的清洗效果。图 3.6 为超纯水在经微波辐照前后的烧杯壁上的润湿效果图。如图所示，3.6(a)为清洗前烧杯壁对超纯水的润湿图。由于污染物的存在，超纯水以水珠的形式挂

于烧杯壁上。3.6(b) 为将烧杯的一半以锡箔纸遮住，再经微波清洗后对超纯水的润湿图。可以看到在锡纸遮住的一半烧杯壁上，超纯水以水珠的形式挂于壁上；而在另一半，超纯水则以水膜的形式铺展在烧杯壁上。3.6(c)为完全经微波辐照清洗后烧杯壁对超纯水的润湿图。在干净的烧杯壁上，超纯水以水膜的形式铺展于烧杯壁上。



(a) (b) (c)

图 3.6 超纯水在经微波辐照前后的烧杯壁上的润湿效果图

Fig 3.6 The ultrapure water on the wall of beaker before and after microwave radiation method

(a)：清洗前；(b)：遮住一半再微波辐照；(c)：全部微波辐照

3.4 小结

（1）硅基经微波辐照后，在其表层形成了一层高度亲水且平整的硅氧化物表层。接触角检测表明，其表面对纯水的接触角可达 6.5°。原子力显微镜检测表明，清洗前由于较多污

染物的沾污，使得硅基表面较粗糙，粗糙度为 0.567nm；经微波辐照亲水化处理后的硅基在较大范围内是平整的，粗糙度仅为 0.0590nm。

（2）接触角、红外光谱和原子力显微镜检测显示，在亲水化处理后的硅基表面上成功地组装了一层平整均一的 OTS 单层膜。表明经微波辐照清洗后的硅基底，完全可以作为制备自组装单层膜的基底。同时，我们探索了在微波功率为 800W 的条件下，最佳的辐照时间为 90s。

（3）综上所述，我们得到了一种新的硅基表面亲水化处理方法。

（4）通过对比微波辐照前后的烧杯壁对纯水的不同润湿效果，检验了微波辐照法在烧杯清洗过程中的应用效果。

第 4 章 端基为羧基的自组装膜的制备

4.1 引言

分子自组装技术可以通过控制末端基的类型和烷基链长等方法来制备具有特殊功能和用途的表面，这一特性使其在有序纳米结构材料与器件方面得到了广泛地应用[103-107]。纳米结构或器件制备的基础，就是要制备出具有不同功能端基(烷基、氨基、氰基、羧基等)的分子自组装膜[108-111]，在此基础上，再利用不同端基的不同性质，组装上不同的纳米粒子，结合原子力显微镜（AFM）加工技术，制备功能纳米结构[112-113]。

端基为羧基的自组装膜因其很好的化学、热力学和机械性质，从而提供了一种良好的分子自组装组装模板[112-114]。文献中制备端基为羧基的自组装膜的方法主要有两种，如图 4.1 所示。4.1(a)为先在基底上组装上端基为烷基的自组装膜，然后利用原子力显微镜的针尖，将烷基局部电氧化成羧基[115]。该种方法虽然可以选择性地氧化端基，但是所需设备较昂贵，且操作复杂。4.2(b)为先在基底上组装上端基为碳碳双键的自组装膜，然后利用 $KMnO_4$、KIO_4、O_3 等氧化剂，将烯烃端基氧化为羧基[116]。该种方法的特点是操作和所需设备比较简单，但端基氧化的不彻底，效率不高。

本研究提出了一种新的制备端基为羧基的自组装膜的方法。如图 4.2(c)所示，运用微波辐照法与液相硅烷化相结合的方法，在亲水化处理后的硅基底表面首先组装上端基为氰基的自组装膜，然后在一定的温度和酸性溶液条件下使氰基水解，从而制得端基为羧基的自组装膜，为后续进一步组装纳米粒子，制备纳米薄膜结构做了前期的准备工作。通过原子力显微镜、红外光谱及表面接触角的测量，表征了端基为氰基和羧基的自组膜在硅基底上的表面润湿性和表面形貌。

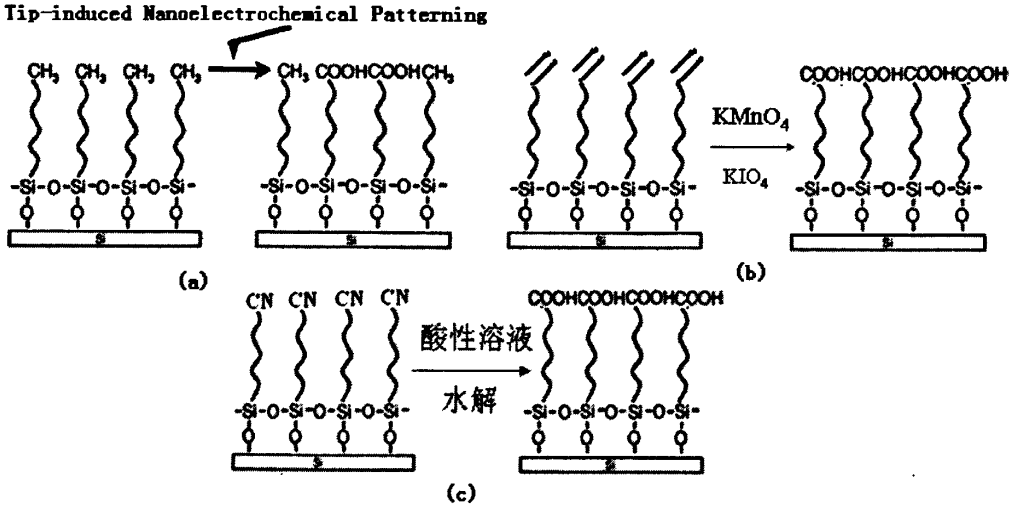


图 4.1 端基为羧基的自组装膜的不同制备方法

Fig 4.1 Different kinds of systhesize methods for carboxylic acid-terminated SAMs

(a):原子力显微镜针尖的局部电氧化；(b):无机酸氧化；(c):酸性水解

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料与试剂

实验所用的基底材料为高掺杂P型单晶硅基，购于上海智研电子科技有限公司。4-（三乙氧基硅烷）-丁氰（4-(Triethoxysilyl)-butyronitrile），其纯度为98 %，购自Aldrich公司。其余试剂包括：甲苯（C_6H_6，天津市大茂化学试剂厂）、丙酮（CH_3COCH_3，天津市东丽区天大化学试剂厂）、盐酸（HCl，36-38%，开封东大化工有限公司试剂厂）和氢氟酸（HF，≥40%，国药集团化学试剂有限公司）均为分析纯。氮气和氩气含量均为 99.995 %，购自武汉华星工业技术有限公司。去离子水经装置(UPH-Ⅱ-10型优普超纯水机)净化后使用，电阻率为18.00MΩ·cm。

4.2.2 硅基底的表面亲水化处理

将切割好的硅基按如下的步骤处理：(1) 依次将硅基在甲苯、丙酮、超纯水中超声清洗 3min，再用超纯水冲洗，高纯氮气吹干；(2) 在 HF : H_2O=1 : 50 溶液中腐蚀 15s，取出后用超纯水清洗，高纯氮气吹干；(3)将处理后的硅基放入干净的培养皿中，一并放入微波炉内，调节微波辐照功率为 800W，辐照时间为 60s，取出后用超纯水清洗，高纯氮气吹干。

4.2.3 氰基表面自组装膜的制备

在氩气保护下将亲水化处理后的硅基浸入到新配制的 1 mMol/L 的 4-（三乙氧基硅烷）-丁氰/甲苯溶液中，20℃下反应 1h。待其组装完毕后取出，放入甲苯溶液中超声清洗 3min，用超纯水清洗，高纯氮气吹干。

4.2.4 羧基表面自组装膜的制备

将上步得到的样品放入 1mol/L 的盐酸溶液中，25℃下，静置 24h，取出后，用超纯水清洗，高纯氮气吹干，。

4.3 结果与讨论

4.3.1 接触角检测

液体在自组装单分子膜表面的铺展程度，仅取决于膜层端基基团的性质和这些基团在膜层表面排列的紧密程度。因此，测量自组装单分子膜表面的润湿性是表征膜层端基非常有效的手段。采用悬滴法分别测量了硅基底上端基为氰基和羧基的表面接触角。如图 4.2(a)所示，水滴滴在端基为氰基的自组装

膜表面时，不能很好地铺展开，呈半球状，测得其表面接触角为(65.9±1.9)°，说明我们所制得氰基表面具有较强的疏水性。氰基在一定的酸性条件下水解为羧基，其表面接触角会有相应的变化。如图 4.2(b)所示，水滴接触膜表面后，能较好地铺展开，测得其表面接触角为(33.4+1.2)°，与文献中羧基自组装膜的接触角数据 31-36° 相一致 [111,117]，说明氰基经水解后得到的羧基表面具有一定的亲水性。

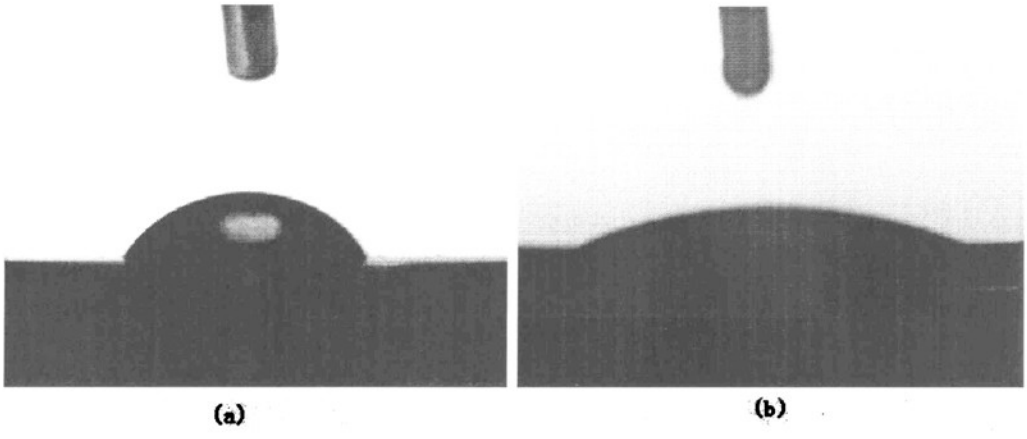


图 4.2 硅基底上端基为氰基和羧基的表面接触角图

Fig 4.2 The contact angle of the water on the cyano-terminated SAMs and carboxylic acid-terminated SAMs on silicon wafer

(a): 氰基自组装膜；(b): 羧基自组装膜

4.3.2 红外检测

红外光谱图中不同功能基团的特征峰，是检测和验证不同端基自组装膜的有效手段。图 4.3 是端基分别为氰基和羧基自组装膜的红外光谱图。在图 4.3(a)中，2250cm^{-1} 附近出现的峰对应于脂肪族 C≡N 的伸缩振动吸收峰，从而说明氰基自组装膜已成功地组装在硅基底。图 4.3(b)中，1710cm^{-1} 附近出现

的峰为羧酸中 C=O 键的伸缩振动吸收峰，与文献[117]中相一致。同时,在 2250cm^{-1} 附近的氰基的特征峰已明显的减少，说明绝大部分的氰基已成功地水解为羧基。在图 4.3(a)中，在 1715cm^{-1} 附近出现了小的吸收带状峰，说明在氰基自组装膜制备的过程中，已有少量的氰基开始水解，形成羧基，Steiner[111]等报道了相似的现象。1500-1800cm^{-1} 附近的伸缩振动吸收带为背景和硅基表面残留的水分以及表层羧酸分子之间形成二聚物的共同作用而形成的。

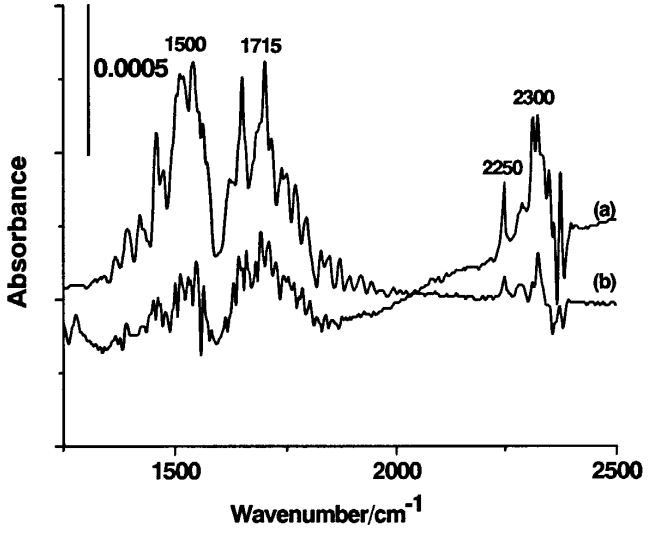


图 4.3 硅基上端基为氰基和羧基自组装膜的红外光谱图

Fig 4.3 Quantitative Brewster angle FTIR spectra of cyano-terminated SAMs and carboxylic acid-terminated SAMs form on silicon wafer

(a): 氰基自组装膜；(b): 羧基自组装膜

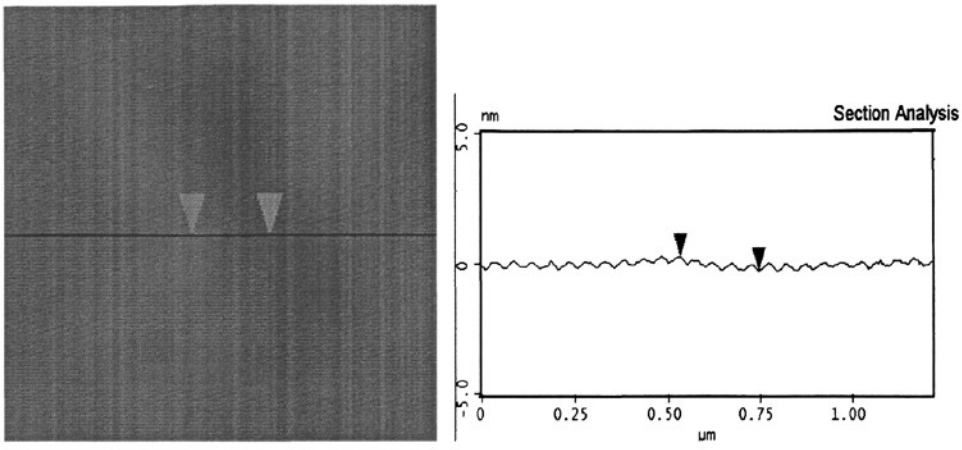
表 4.1 硅基上端基为氰基和羧基自组装膜的红外光谱图归结

Table 4.1 All-in-one of FTIR spectra of cyano-terminated SAMs and carboxylic acid-terminated SAMs form on silicon wafer

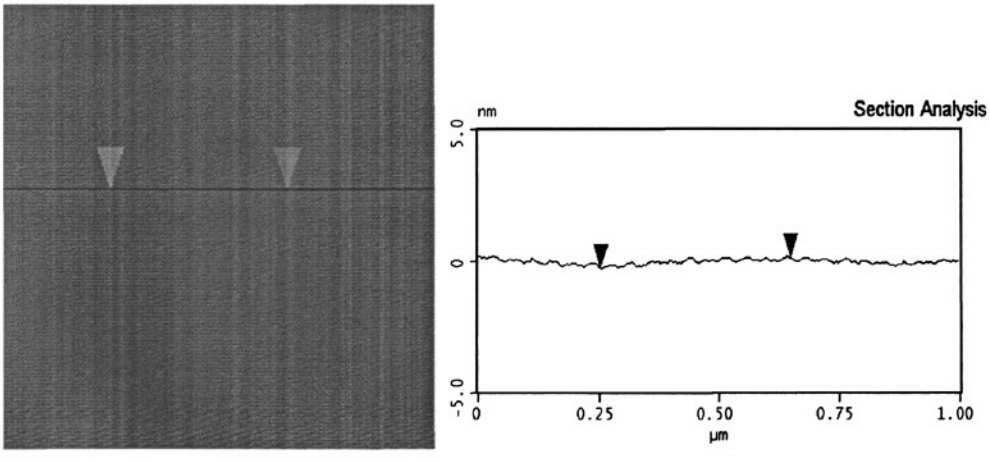
吸收峰位置（cm^{-1}）	基团振动模式
2250	脂肪族 C≡N 的伸缩振动吸收峰
1715	C=O 键的伸缩振动吸收峰
1500	氢键的吸收峰
2300	CO_2 的吸收峰

4.3.3 原子力显微镜检测

平整均匀的功能自组装膜基底是后续组装纳米粒子和功能薄膜的基础。通过原子力显微镜分别检测和表征了端基为氰基和羧基自组装膜的表面形貌。图 4.4 为硅基底上端基分别为氰基和羧基自组装膜的表面形貌图。由图 4.4(a)可以看出，氰基自组装膜的表面粗糙度为 0.0580nm。这些结果显示，在较大范围内，氰基自组装膜层是均匀平整的。同时，氰基经水解为羧基后，表面粗糙度 0.0670nm。表明水解后在较大范围内保持了膜层的均匀平整性，可以作为后续工艺的功能基底。



(a)



(b)

图 4.4 硅基底上端基为氰基和羧基的自组装膜的表面形貌图

Fig 4.4 AFM images of the cyano-terminated SAMs and carboxylic acid-terminated SAMs form on silicon wafer

(a)：氰基自组装膜；(b)： 羧基自组装膜

4.4 小结

（1）在微波辐照法处理后的硅基底上，以 4-(三乙氧基硅烷)-丁氰作为硅烷试剂，采用液相硅烷化，制备了平整均实的氰基自组装膜。接触角、红外光谱和原子力显微镜检测结果显

示，组装所得到的氰基表面的接触角为 65.9°，具有一定的疏水性质，且自组装膜在较大范围内较为平整均一，表面粗糙度仅为 0.0580nm。

（2）端基为氰基的自组装膜在浓度为 1mol/L 的盐酸水溶液 25℃下水解 24h 后，得到了具有一定亲水性的端基为羧基的自组装膜。接触角检测结果表明，其表层对超纯水的接触角为 33.4°，具有一定的亲水性。红外和 AFM 检测表明，水解后的膜层在较大范围内保持了良好的平整性，表面粗糙度仅为 0.0670nm。

（3）综上所述，我们得到了一种制备端基为羧基的自组装膜的新方法。

第 5 章 羧基自组装膜的修饰与应用

5.1 引言

随着科技的发展，硅基纳米材料和薄膜开始在纳米功能器件、传感器、太阳能电池等领域发挥越来越重要的作用，特别是在光电集成器件方面，具有广阔的应用前景[118]。

金属纳米薄膜材料由于独特的光学、电学、磁学等特性及其在实际生活中的广泛应用，已经引起国内外研究者的广泛兴趣。其可以广泛地应用于高档玻璃、光伏器件、平板显示器件、光通讯器件、光数据存储器件和磁数据存储器件等。现阶段，金属纳米薄膜的制备方法主要有以下几种：溶胶-凝胶法[119]、磁控溅射法[120]、化学气相沉积[121]、电化学沉积[122]、湿化学沉积、旋转涂覆和刻蚀等。尽管这些金属薄膜制备方法日趋成熟，但是这些方法大多需求大型精密仪器、生产条件苛刻、耗能等。

金属纳米粒子可以通过湿化学法沉积在半导体基底或自组装膜上，从而制备金属纳米薄膜[123-125]。本文中通过原位组装的方法，在端基为羧基的自组装膜上，制备了银纳米粒子；经银增强显影液处理后，得到了以自组装膜为基底的银纳米粒子功能薄膜。如图 5.1 所示。通过原子力显微镜、紫外光谱和电化学工作站表征了得到的银纳米粒子和银纳米粒子薄膜。

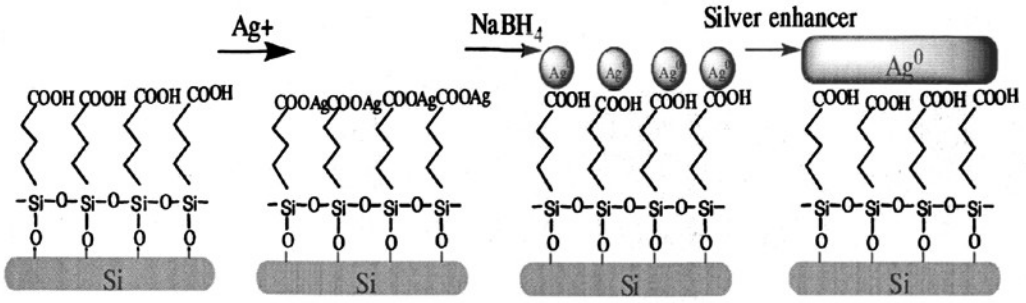


图 5.1 银纳米粒子薄膜制备流程图

Fig5.1 Preparation of the silver nanoparticles film

5.2 实验部分

5.2.1 实验材料与试剂

实验所用的基底材料为高掺杂P型单晶硅基和石英片，购于上海智研电子科技有限公司。其余试剂包括：硼氢化钠（$NaBH_4$），硫代硫酸钠（NaS_2O_3），银增强显影剂（Silver Enhancer Solution ）以上试剂均购自Sigma-Aldrich。硝酸银（$AgNO_3$，≥99.8%，天津市博迪化工有限公司），氮气和氩气含量均为 99.995 %，购自武汉华星工业技术有限公司。去离子水经装置（UPH-Ⅱ-10型优普超纯水机）净化后使用，电阻率为18.00MΩ·cm。

5.2.2 含有 Ag+离子的羧基自组装膜的制备

在硅基底和石英片上自组装一层端基为羧基的自组装膜后，将其放入 1mMol/L 的硝酸银溶液中，在 20℃下静置 24h，取出后用超纯水缓慢冲洗硅基表面，以去除残留在硅基表面的硝酸银溶液。

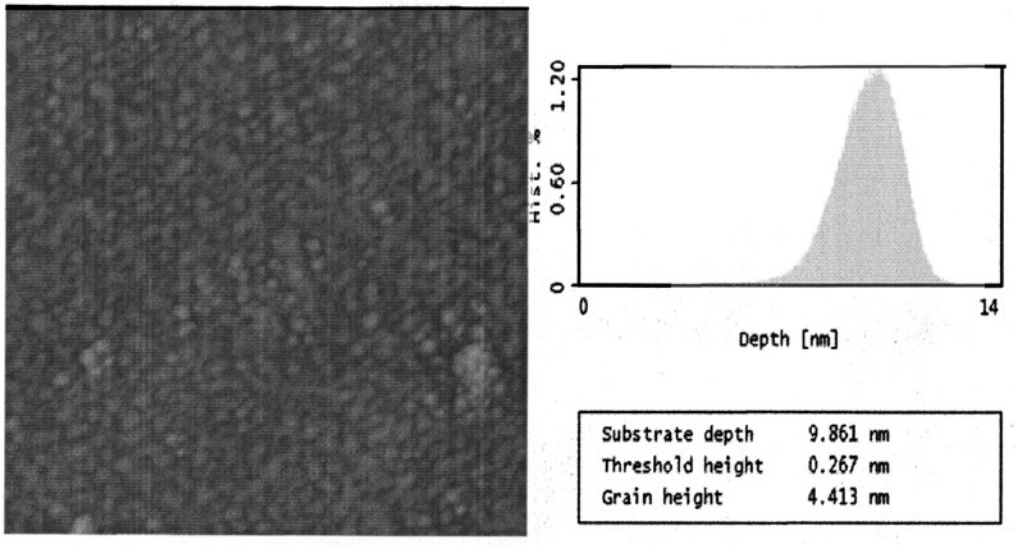
5.2.3 自组装膜表层金属薄膜的制备

将上述处理后的硅基底和石英片放入新配制的 1mol/L 硼氢化钠溶液中，反应 20s。取出后用超纯水缓慢冲洗基底表面，然后，在氩气保护下，将其放入银增强显影液中，静置 10min，取出后放入新配制的 2.5%（质量分数）硫代硫酸钠溶液中，清洗 2min。取出用超纯水清洗，高纯氮气吹干。

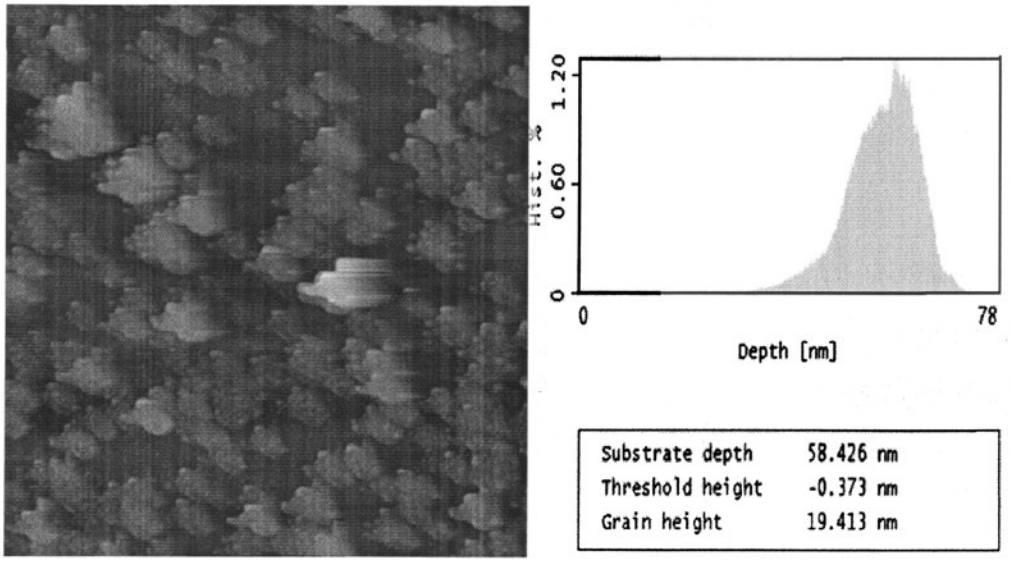
5.3 结果与讨论

5.3.1 原子力显微镜检测

通过原子力显微镜表征了所得到的自组装膜上银纳米粒子及其薄膜的表面形貌。为了不对表面造成划痕，探针采用轻敲模式。随机选取表面 5μm×5μm 范围进行扫描。图 5.2 为自组装膜上银纳米粒子及其薄膜的表面形貌图。图 5.2(a)为自组装膜上银纳米粒子的表面形貌图，扫描范围为 2μm×2μm，如图所示，所形成的银纳米粒子均匀地分布在自组装膜表层，银纳米粒子粒径分布在 4nm 左右。图 5.2(b)为自组装膜上银纳米粒子薄膜的表面形貌图，扫描范围为 5μm×5μm，如图所示，经银增强液作用后，银纳米粒子的粒径迅速增大，粒径分布在 20nm 左右。



(a)



(b)

图 5.2 自组装膜上银纳米粒子及银纳米粒子薄膜的表面形貌图

Fig 5.2 AFM images of silver nanoparticles and silver nanoparticles film on SAMs surface

(a):银纳米粒子；(b):银纳米粒子薄膜

5.3.2 紫外光谱检测

以亲水化处理后的石英玻璃片作为背景基线，测量了端基为氰基和羧基的自组装膜浸泡硝酸银溶液和经硼氢化钠溶液还原后和显影后的紫外光谱。图 5.3 为自组装膜上银纳米粒子和银纳米粒子薄膜的紫外光谱图。在未经银增强显影作用前，端基为羧基的自组装膜层表面的银纳米粒子分布较均匀，聚集程度较高，但粒径较小，对应的银特征吸收峰在 395nm，如图 5.3 a 所示，文献中银纳米粒子的峰相一致[126-128]。谱线吸收峰对称且相应的半峰宽比较窄，说明制备的银纳米粒子尺寸均匀且具有良好的单分散性。而端基为氰基的自组装膜上，因不能与硝酸银作用，虽然经硼氢化钠溶液还原，也没有银纳米离子生成，所以紫外光谱图显示为一条直线。如图 5.3 b 所示，制得的银纳米粒子薄膜的紫外主吸收峰“红移”到 425nm，这是由于薄膜中的纳米银粒径显著增大，导致吸收光谱发生了“红移”现象，但其特征峰仍在银纳米粒子的吸收峰范围内[129-130]。而处在 750nm 的弱的吸收峰在其他学者的研究中也出现了相似的情况[131]。

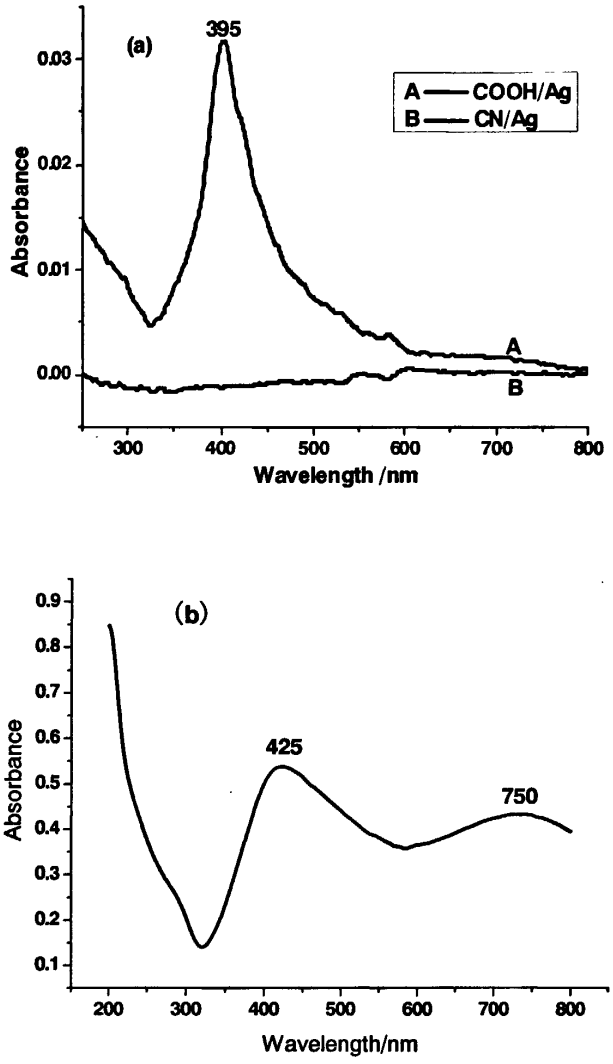


图 5.3 自组装膜上银纳米粒子和银纳米粒子薄膜的紫外光谱图

Fig 5.3 UV-Vis spectra of the silver nanoparticles and silver nanoparticles film on self-assembled monolayers

(a) 银纳米粒子紫外光谱图; (b) 银纳米粒子薄膜的紫外光谱图

5.3.3 金属薄膜的导电性检测

杨新红[132]等在研究弱酸性 KCl 溶液中 Zn^{2+}的沉积机理时证实，当电势在-1.0V 至-1.08V 之间，可观察到电极上会有气泡产生，为 H^+在电极表面的还原所得。本文中为考察银纳米粒子薄膜的交流阻抗特性，避免副反应析氢的发生，将起始电压设定在-0.05V 至-0.8V 之间。图 5.4 是银纳米粒子薄膜和玻碳电极的交流阻抗图。当电势由-0.8V 降低到-0.05V，由银纳米粒子薄膜和纯水构成的体系的极化电阻（半圆部分直径，R_P）由 $4.813\times10^4\Omega\cdot cm^2$ 增加到 $4.936\times10^4\Omega\cdot cm^2$，如图 5.4a 所示。由玻碳电极和纯水构成的体系的极化电阻介于 $1.1\times10^5\Omega\cdot cm^2$ 到 $1.11\times10^5\Omega\cdot cm^2$ 之间，如图 5.4b 所示。前者极化电阻低于后者极化电阻。在半圆部分和直线部分（离子扩散控制）之间玻碳电极阻抗图出现了感抗环，而银纳米粒子薄膜与纯水构成的体系的电极阻抗图没有。对硅基底上自组装膜与纯水构成的电极测量了其极化电阻，其电势阻抗谱不成规律，如图 5.4c 所示。从而说明了极化电阻的降低主要是由银纳米粒子薄膜比表面大、电子转移位点多造成的，而不是硅基底上的自组装膜。

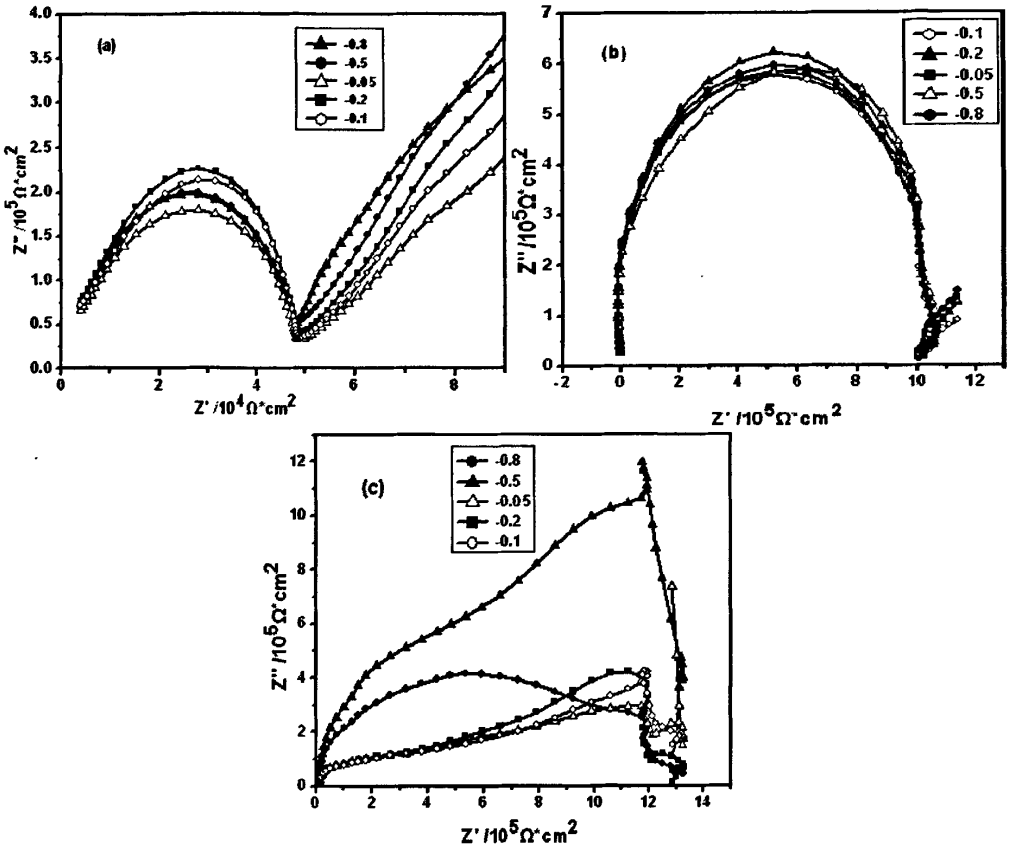


图 5.4 不同电势下银纳米粒子薄膜、玻碳电极和硅基底上自组装膜的复数阻抗平面图

Fig5.4 Complex impedance plane plots of silver nanoparticles film and glassy carbon electrode at different potentials

(a) 银纳米粒子薄膜; (b) 玻碳电极; (c) 硅基底上的自组装膜

5.4 小结

通过原位组装的方法，在端基为羧基的自组装膜上，制备了银纳米粒子；经银增强显影液处理后，得到了以自组装膜为基底的银纳米粒子功能薄膜。通过原子力显微镜、紫外光谱和电化学工作站表征了得到的银纳米粒子薄膜。结果表明，在自

组装膜基底上形成的银纳米粒子粒径大约在 4nm 左右；经银增强液显影后，得到的自组装膜层上的银纳米粒子的粒径在 20nm 左右。银纳米粒子薄膜的紫外吸收峰发生了“红移”现象，从 395nm 移到 425nm，但仍在银纳米粒子的特征峰范围内。起始电压设定在-0.05V 至-0.8V 之间时，由银纳米粒子薄膜作为工作电极的极化电阻在 $4.813\times10^4\Omega\cdot cm^2$ 到 $4.936\times10^4\Omega\cdot cm^2$ 之间，优于同等条件下由以玻碳电极作为工作电极的极化电阻 $1.1\times10^5\Omega\cdot cm^2$。综上表明，在端基为羧基的自组装膜上制备了具有光电特性的银纳米粒子薄膜。

第6章 结论

（1）硅基经微波辐照后，在其表层形成了一层高度亲水且平整的硅羟基层。接触角检测表明，其表面对纯水的接触角可达6.5°。原子力显微镜检测表明，清洗后的硅基在较大范围内是平整的，表面粗糙度仅为0.0590nm。同时，我们探索了在微波功率为800W的条件下，最佳的辐照时间为90s。硅基底经进一步表面修饰后，接触角、红外光谱和原子力显微镜检测显示，在亲水化处理后的硅基表面成功地组装了一层平整均一的OTS单分子膜，表明经微波辐照清洗后的硅基底，完全可以作为自组装单分子膜研究的基底。综上所述，我们得到了一种硅基表面亲水化处理的新方法，为后续单分子自组装膜的制备提供了平整的硅基底。

（2）在微波辐照法处理后的硅基底上，以4-(三乙氧基硅烷)-丁氰作为硅烷试剂，采用液相硅烷化，制备了平整均实的氰基自组装膜。端基为氰基的自组装膜在浓度为1mol/L的盐酸性水溶液中25℃下水解24h后，得到了具有一定亲水性的端基为羧基的自组装膜。接触角检测表明，其表层对超纯水的接触角为33.4°。红外和AFM检测表明，在较大范围内，水解后的膜层具有较好的平整性，表面粗糙度仅为0.0670nm。综上所述，我们得到了一种新的制备端基为羧基的自组装膜的方法，为后续组装金属纳米粒子薄膜提供了良好的功能基底。

（3）通过原位组装的方法，在端基为羧基的自组装膜上，制备了银纳米粒子；经银增强显影液处理后，得到了以自组装膜为基底的银纳米粒子功能薄膜。通过原子力显微镜，紫外光谱，电化学工作站表征了得到的银纳米粒子薄膜。结果表明，在自组装膜基底上形成的银纳米粒子粒径大约在4nm左右；经银增强液显影后，得到的自组装膜层上的银纳米粒子的粒径在20nm附近。银纳米粒子薄膜的紫外吸收峰发生了“红移”，从

395nm 移到 425nm，但仍在银纳米粒子的特征峰范围内。通过交流阻抗法测定了由银纳米粒子薄膜作为工作电极的极化电阻，同等条件下优于有玻碳电极作为工作电极的极化电阻。综上表明，在端基为羧基的自组装膜上制备了具有光电特性的银纳米粒子薄膜。

参考文献

[1] Bryce M. R, Petty M. C. electronically conductive Langmuir-Blodgett films of charge-transfer materials [J]. Nature, 1995, 374: 771-776.

[2] 吴扬哲，王彬，雷勇波等. 壳聚糖的分维模拟及自组装复合膜的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程，2005, 21(3): 258-265.

[3] Reihs T, Muller M, Lunkwitz. Preparation and adsorption of refined polyelectrolyte complex nanoparticles [J]. J. Colloid Interface Sci., 2004, 271:69-79.

[4] Quirk M, Serda J. 半导体制造技术 [M]. 电子工业出版社，北京，2005.

[5] Zhang F, Busnaina A. A, Fury M. A, et al. The removal of deformed particles from silicon wafer [J]. J. Electron Mater., 2000, 23(2):207.

[6] Zant P. V. 芯片制造 [M]. 电子工业出版社，北京，2005.

[7] Hasebe R, Teramoto A, Kuroda R, et al. Three-step room-temperature cleaning of bare silicon wafer surface for radical-reaction-based semiconductor manufacturing [J]. J. Electrochem. Soc., 2009, 156(1):H10-H17.

[8] Zhang J. X, Liu Y. L, Tan B. M, et al. A diamond electrochemical cleaning technique for organic contaminants on silicon wafer surfaces [J]. Chin. J. Semicond., 2008, 29(3):473-477.

[9] Angermann H. Passivation of structured structured p-type silicon interfaces: Effect of surface morphology and wet-chemical pre-treatment [J]. Appl. Surf. Sci. 2008, 254(24):8067-8074.

[10] Tan B. M, Li W. W, Niu, X. H, et al. Effect of surfactant on

removal of particle contamination on Si wafers in ULSI [J]. Trans. Nonferrous. Met. Soc. China 2006, 16:195-198.

[11] Lee J. M, Curran C, Watkins. Laser removal of particles from silicon wafers using UV, visible and IR radiation [J]. Appl. Phys. A 2001, 73:219-224.

[12] Takshashi M, Liu Y. L, Narita H, et al. Si cleaning method without surface morphology change by cyanide solutions [J]. Appl. Surf. Sci. 2008, 254:3714-3720.

[13] Mertens J, Finot E, Heintz O, et al. Changes in surface stress, morphology and chemical composition of silica and silicon nitride surfaces during the etching by gaseous HF acid [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253:5101-5108.

[14] Higashi G. S, Becker Y. J, Chabal Y. J, et al. Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solution of NH_4F versus HF [J]. Appl. Phys. Lett. 1991, 58(15):1656-1658.

[15] Norio I, Toshihiko I, Yasuhisa O. Impact of H_2O_2 inclusion in HF solution on bulk and silicon-on-insulator wafer surfaces [J]. J. Electrochem. Soc. 2006, 153(1):G59-G66.

[16] He Y, Thiry P. A, Yu L. M, et al. The chemical etching mechanism of H-terminated Si(111) surfaces in different ph solutions studied by HREELS [J]. Surf. Sci. 1995, 331/333:441-446.

[17] Fukidome H, Matsumura M. Electrochemical study of atomically flattening process of silicon surface in 40% NH_4F solution [J]. Appl. Surf. Sci. 1998, 130/132:146-150.

[18] Hsiao G. S, Virtanen J. A, Penner R. M. Scanning tunneling microscopy investigations of the Si(111) topography produced by etching in 40% NH_4F : Observation of an optimum etch duration [J]. Appl. Phys. Lett. 1993, 63(8):1119- 1121.

[19] Angermann H, Rappich J, Korte L, et al. Wet-chemical passivation of atomically flat and structured silicon substrate for solar cell application [J]. Appl. Surf. Sci. 2008, 254, 3615-3625.

[20] 王科范，刘金峰，邹崇文等. 一种硅表面化学清洗方法 [J]. 真空科学与技术学报，2007, 27(4):322-326.

[21] 闫志瑞. 半导体硅片清洗工艺发展方向[J]. 电子工业专用设备, 2004, 116:23-26.

[22] Lee J, Park K, Lim S. Improvement of photoresist removal efficiency in ozonated water cleaning system [J]. J. Indu. Eng. Chem. 2008, 14:100-104.

[23] Lee C, Kim H. W, Kim S. Organic contaminants removal by oxygen ECR plasma [J]. Appl. Surf. Sci. 2007, 253:3658-3663.

[24] Feng Y, Liu Z, Vilar R. Laser surface cleaning of organic contaminants [J]. Appl. Surf. Sci., 1999, 150:131-136.

[25] Choi K, Eom T. J, Lee C. Comparison of the removal efficiency for organic contaminants on silicon wafers stored in plastic boxes between UV/O_3 and ECR oxygen plasma cleaning methods [J]. Thin Solid Films, 2003,435:227-231.

[26] 刘玉岭，常美茹. 硅研磨片超生波清洗技术的研究 [J]. 电子工艺技术，2006, 27(4):215-217.

[27] 凤 坤，史迅达，李 刚等. 兆声清洗法和离心喷射清洗法的比较 [J]. 半导体学报, 2005, 26(2):410-413.

[28] Schwartz D. K. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation [J]. Annu. Rev. Phys. Chem., 2001, 52 107-137.

[29] Love J. C, Estroff L. A, Kriebel J. K, et al. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology [J]. Chem. Rev., 2005, 105(4):1103-1170.

[30] 沈家聪等. 超分子层状结构-组装与功能[M]. 科学出版社，北京，2004.

[31] 朱静等. 纳米材料和器件[M]. 清华大学出版社，北京，2003.

[32] Bigelow W. C, Pickett D. L, Ziidssman. Oleophobic monolayers-films adsorbed from solution in non-polar liquids [J]. J. Colloid Sci., 1946, 1(1):513-538.

[33] Sagiv J. Organized monolayer by adsorption. 1. Formation and structure of olephobic mixed monolayers on solid surface [J]. J. Am. Chem. Soc., 1980,102:92-98.

[34] Nuzzo R. G, Allara D. L. Adsorption of functional organic disulfides on gold surfaces [J]. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105(13):4481-4483.

[35] Murray C. B, Kagan C. R, Bawendi M. G. Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices [J]. Science, 1995, 279(5240):1335-1338.

[36] Bumm L. A, Amold J. J, Cygan T. M, et al. Are single molecular wires conducting? [J]. Science, 1996, 271(5256): 1705-1707.

[37] Reed M. A, Zhou C, Muller C, et al. Conductance of a molecular junction [J]. Science, 1997,278(5336): 252-254.

[38] 杨生荣,任嗣利,张俊彦等. 自组装单层膜的结构及其自组装机理 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(3)470-476.

[39] Allara D. L，Nuzzo R. G. Spontaneously organized molecular assemblies: 2.Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of Solution-adsorbed n-alkanoic acids on an oxidized aluminum surface [J]. Langmuir，1985,1:52-66.

[40] 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, 115:4350.

[41] Allara D. L, Parikh A. N, Rondelez F, Evidence for a unique chain in long chain silane monolayers deposited on two widely different solid substrates[J]. Langmuir, 1995, 11:2357-2360.

[42] Kojio K, Takahara A, Omote K, et al. Molecular aggregation state of n-octadecyltrichlorosilane monolayers prepared by the Langmuir and chemisorption methods [J]. Langmuir, 2000, 16(8):3932-3936.

[43] Zhuravlev L. T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas [J]. Langmuir, 1987, 3(3):316-318.

[44] Tripp C. P, Hair M. L. Direct observation of the surface bonds between self-assembled monolayers of octadecyltrichlorosilane and silica surface: A low-frequency IR study at the solid/liquid interface [J]. Langmuir, 1995, 11(4):1215-1219.

[45] Cohe n S. R, Naaman R, Sagiv J. Thermally induced disorder in organized organic monolayers on solid substrates [J]. J. Chem. Phys. 1986, 90: 3054-3056.

[46] Ohtake T, Mino N, Ogawa K. Effect of hydrocarbon chain length on arrangement of chemically adsorbed monolayers [J]. Langmuir, 1992,8:2081-2083.

[47] Mathauer K, Frank C. W. Binary self-assembled monolayers as prepared by successive adsorption of alkyltrichlorosilanes [J]. Langmuir, 1993, 9(12):3446-3451.

[48] Rozlosnik N, Gerstenberg M, C, Larsen N. B. Effect of solvents and concentration on the formation of a self-assembled monolayer of octadecylsiloxane on

silicon(001) [J]. Langmuir, 2003, 19(4):1182-1188.

[49] Wang Y. L, Lieberman M. Growth of ultrasmooth octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers on SiO_2 [J]. Langmuir, 2003, 19(4):1159-1167.

[50] Liu Y, Wolf L. K, Messmer M. C. A study of alkyl chain conformational changes in self-assembled n-octadecyltrichlorosilane monolayers on fused silica surfaces [J]. Langmuir, 2001, 17(14):4329-4335.

[51] Sung M. M, Carraro C, Yauw O. W, et al. Reversible liquid-liquid transitions in the early stages of monolayer self-assembly [J]. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(7):1556-1559.

[52] Glaser A, Foisner J, Friedbacher G, et al. Low-temperature investigation of the growth mechanism of alkylsiloxane self-assembled monolayers [J]. Anal. Bioanal. Chem., 2004, 379, 653.

[53] Reiniger M, Basnar B, Friedbacher G, et al. Atomic force microscopy of thin organic films on silicon in ultrahigh vacuum and under ambient conditions [J]. Surf. Interface Anal., 2002, 33(2):85-88.

[54] Balgar T, Bautista R, Hartmann N, et al. An AFM study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon [J]. Surf. Sci., 2003, 532-535: 963-969.

[55] McGovern M. E, Kallury K. M. R, Thompson M. Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane [J]. Langmuir, 1994, 10(10): 3607-3614.

[56] Glaser A, Foisner J, Hoffmann H, et al. Investigation of the role of the interplay between water and temperature on the growth of alkylsiloxane submonolayers on silicon [J].

Langmuir, 2004, 20(13):5599-5604.

[57] 徐国华，Ko H. OTS 自组装单分子膜在玻璃表面形成过程的 AFM 研究 [J]. 高等学校化学学报，2000, 21 (8) :1257-1260.

[58] Wang R. W, Baran G, Wunder S. L. Packing and thermal stability of polyoctadecylsiloxane compared with octadecylsilane monolayers [J]. Langmuir, 2000, 16(15):6298-6305.

[59] Wang R. W, Wunder S. L. Thermal stability of octadecylsilane monolayers on silica: curvature and free volume effects [J]. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(1):173-181.

[60] Ardalan P, Musgrave C. B, Bent S. F. Formation of alkanethiolate self-assembled monolayers at halide-terminated Ge surfaces [J]. Langmuir, 2009, 25(4):2013-2025.

[61] Bain C. D, Troughton E. B, Tao Y. T, et al. Formation of monolayers films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold [J]. J. Am. Chem. Soc., 1989,111:321.

[62] Chen Y, Yang X. J, Jin B, et al. Preparation and interfacial properties of phosphonic acid-terminated self-assembled monolayers on gold surface [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(11):4515-4521.

[63] Zheng Z. K, Yang M. L, Zhang B. L. Reversible nanopatterning on self-assembled monolayers on gold [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(17):6597-6604.

[64] Voznyy O, Dubowski J. J. Structure of thiol self-assembled monolayers commensurate with the GaAs(001) surface [J]. Langmuir, 2008, 24(23):13299-13305.

[65] Love J. C, Estroff L. A, Kriebel J. K, et al. Self-assembled

monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology [J]. Chem. Rev., 2005, 105(4):1103-1170.

[66] Mani G, Johnson D. M, Marton D, et al. Stability of self-assembled monolayers on titanium and gold [J]. Langmuir, 2008, 24(13):6774-6784.

[67] Linford M. R, Chidsey C. E. D. Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces [J]. J. Am. Chem. Soc., 1993,115:12631.

[68] Linford M. R, Fenter P, Eisenberger P. M, et al. Alkyl monolayers on silicon prepared from 1-alkenes and hydrogen-terminated silicon [J]. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117(11):3145-3155.

[69] 李永军，刘春艳. 有序纳米结构薄膜材料[M]，化学工业出版社，北京，2006.

[70] Turgeman R, Gershevitz O, Palchik O, et al. Oriented growth of ZnO crystals on self-assembled monolayers of functionalized alkyl silanes [J]. Cryst. Growth Des., 2004,10:1-7.

[71] 李志林，张巧云，陈泽民等. 用于金属表面预处理的自组装成膜技术研究 [J]. 材料保护，2008, 41(4):36-37.

[72] 崔晓莉，江志裕. 自组装技术在金属防腐蚀中的应用研究 [J]. 腐蚀与保护，2001, 22(8):335-338.

[73] Daiki T, Reiko H. A novel modification of an alkanethiol self-assembled monolayers with alkylisocyanates to prepare protective films against copper corrosion [J]. Corros. Sci., 2001, 43:1589-1600.

[74] Thorsen T, Maerkl S. J, Quake S. R. Microfluidic large-scale integration [J]. Science, 2002, 298:580.

[75] Lu P, Walker A. V. Making nanoflowerbeds: Reaction pathways involved in the selective chemical bath deposition

of ZnS on functionalized alkanethiolate self-assembled monolayers [J]. ACS Nano, 2009, 3(2):370-378.

[76] Lasseter T. L, Clare B. H, Abott N. L, et al. Covalently modified silicon and diamond surfaces: Resistance to nonspecific protein adsorption and optimization for biosensing [J]. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(33): 10220-10221.

[77] Cecchet F, Meersman B. D, Demoustier-Champagne S, et al. One step growth of protein antifouling surfaces: Monolayers of poly(ethleneoxide)(PEO) derivatives on oxidized and hydrogen-passivated silicon surfaces [J]. Langmuir, 2006, 22 (3): 1173-1181.

[78] Murphy J. N, Cheng A. K. H, Yu H. Z, et al. On the nature of DNA self-assembled monolayers on Au: Measuring surface heterogeneity with electrochemical in situ fluorescence microscopy [J]. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(11):4042-4050.

[79] Frisk M. L, Tepp W. H, Johnson E. A, et al. Self-assembled peptide monolayers as a toxin sensing mechanism within arrayed microchannels [J]. Anal. Chem., 2009, 81(7):2760-2767.

[80] Valiokas R, Klekar G, Tinazli A, et al. Self-assembled monolayers containing terminal mono-, bis-, and tris-nitrilotriacetic acid groups: characterization and application [J]. Langmuir, 2008, 24(9):4959-4967.

[81] Kasemo B. Biological surface science [J]. Surf. Sci., 2002, 500:656.

[82] 左卫霞，丁克强，杨会琴等. 硫醇自组装膜上制备铜粒子的初步研究 [J]. 河北师范大学学报（自然科学版），2004，28(3):272-274.

[83] Janssen D, Palma R. D, Verlaak S, et al. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4):1433-1438.

[84] Pallavicini P, Dacarro G, Galli M, Spectroscopic evaluation of surface functionalization efficiency in the preparation of mercaptopropyltrimethoxysilane self-assembled monolayers on glass [J]. J. Colloid and Interface Science, 2009, 332 (2):432-438.

[85] Zhou Y, Ma R. Z, Ebina Y. S, et al. Multilayer hybrid films of titania semiconductor nanosheet and silver metal fabricated via layer-by-layer self-assembly and subsequent UV iiradiation [J]. Chem. Mater., 2006, 18: 1235-1239.

[86] Ishizaki T, Saito N, Sunhyung L, et al. Study of alkyl organic monolayers with different molecular chain lengths directly attached on silicon [J]. Langmuir, 2006, 22: 9962-9966.

[87] Dai J. H, Bruening M. L. Catalytic nanoparticles formed by reduction of metal ions in multilayered polyelectrolyte films [J]. Nano Lett., 2002, 2(5):497-501.

[88] Cordas C. M, Viana A. S, Leupold S, et al. Self-assembled monolayer of an iron porphyrin disulphide derivative on gold [J]. Electrochemistry Communication, 2003, 5(1): 36-41.

[89] 张思亭，张笑一. 分子自组装技术及其表征方法[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版)，2008, 26(1):106-112.

[90] 王 栋，万立骏，王琛等. 纳米科学研究中的扫描探针显微学[J]. 过程工程学报，2002, 2(4):291-194.

[91] Ishida T, Mizutani W, Choi N, et al. Adsorption processes of self-assembled monolayers made from terphenyl thiols [J].

Phys. Chem. B, 2000, 104:11680-11688.

[92] 孔德生，万立骏，陈慎豪等. 金属表面缓蚀剂自组装单层膜的 STM 研究进展-常用金属表面的缓蚀剂自组装单层膜[J]. 腐蚀与保护，2003, 24(12):507-512.

[93] Headrick J. E, Amnstrong M, Cratty J, et al. Nanoscale patterning of alkyl monolayers on silicon using the atomic force microscope [J]. Langmuir, 2005, 21(9): 4117-4122.

[94] Pappas T. C, Wickramanyake W. M. S, Jan E, et al. Nanoscale engineering of a cellular interface with semiconductor nanoparticle films for photoelectric stimulation of neurons [J]. Nano Lett., 2006,7(2):513-519.

[95] Eves B. J, Sun Q. Y, Lopinski G. P, et al. Photochemical attachment of organic monolayers onto H-terminated Si(111): Radical chain propagation observed via STM studies [J]. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(44):14318-14319.

[96] Ginn B. T, Strinbock O. Polymer surface modification using microwave-oven-generated plasma [J]. Langmuir 2003,19: 8117-8118.

[97] Shuichi K, Takeshi N, Hiroki N. A themal model of the RCA cleaning system and adaptive predictive temperature control of cleaning solution [J]. Trans. Soc. Inst. Contr. Eng., 2002,37(8):754-762.

[98] Li J. W, Janout V, Regen S. L. Gluing Langmuir-Blodgett monolayers onto hydrocarbon surfaces [J]. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128:682-683.

[99] Xu G. H, KO H. Variation of surface adhesion force during the formation of OTS self-assembled monolayer investigated by AFM [J]. Chinese J. Ch. E. 1999, 7(4):345-350.

[100] Chowdhury D, Maoz R, Sagiv J. Wetting driven self-assembly as a new approach to template-guided

fabrication of metal nanopatterns [J]. Nano. Lett. 2007, 7 (6):1770-1778.

[101] Jun Y, Zhu X. Y. FTIR spectroscopy of buried interfaces in molecular junctions [J]. J. Am. Chem. Soc. 2004,126: 13224-13225.

[102] Maoz R, Cohen S. R, Sagiv J. Nanoelectrochemical patterning of monolayer surfaces: Toward spatially defined self-assembly of nanostructures [J]. Adv. Mater. 1999, 11(1): 55-61.

[103] Hu W, Nakashima H, Furukawa K, et al. A self-assembled nano optical switch and transistor based on a rigid conjugated polymer, thioacetyl-end-functionalized poly(para-phenylene ethnylene) [J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (9) : 2804-2805.

[104] 康诗钊，穆劲. 有序分子膜技术在无机超薄膜制备中的应用 [J]. 无机化学学报, 2006,22(3):971-977.

[105] 于志伟，苗鸿雁，谈国强等. 自组装单层膜技术制备纳米晶态薄膜 [J]. 材料科学与化学工程，2008，26(2):316-320.

[106] Zachary A, Levin G, Mrksich M. Combining self-assembled monolayers and mass spectrometry for applications in biochips [J]. Annu. Rev., 2008, 1:767-800.

[107] Narducci D, Bernardinello P, Oldani M. Investigation of gas-surface interactions at self-assembled silicon surfaces acting as gas sensors [J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 212 -21 3 :491-496.

[108] Gershecitz O, Sukenik C. N. In situ FTIR-ATR analysis and titration of carboxylic acid-terminated SAMs [J]. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126:482-483.

[109] Liu Z. Z, Wang Q, Liu X. Effects of amino-terminated

self-assembled monolayers on nucleation and growth of chemical vapor-deposited copper films [J]. Thin Solid Films, 2008, 517(2):635-640.

[110] Headrick J. E, Armstrong M, Cratty J, et al . Nanoscale patterning of alkyl monolayers on silicon using the atomic force microscope [J]. Langmuir , 2005 , 21(9):4117-4122.

[111] Steiner G, Moller H, Savchuk O, et al. Characterisation of ultra-thin polymer films by polarisation modulation FTIR spectroscopy [J]. J. of Molecular Structure, 2001, 563-564: 273-277.

[112] Maoz R, Frydman E, Cohen S. R, et al. "Constructive Nanolithography": Inert monolayers as patternable templates for in-situ nanofabrication of metal-semiconductor-organic surface structures-a generic approach [J]. AdV. Mater., 2000, 12 (10):725-731.

[113] Hoeppener S, Maoz R, Cohen S. R, et al. Metal nanoparticles, nanowires and contact electrodes self-assembled on patterned monolayer templates-A bottom-up chemical approach [J]. Adv. Mater. 2002, 14(15):1036-1041.

[114] Wouters D, Schubert U. S. Constructive nanolithography and nanochemistry: Local probe oxidation and chemical modification [J]. Langmuir 2003, 19(21):9033-9038.

[115] Maoz R, Frydman E, Cohen S. R, et al. Constructive nanolithography: Site-defined silver self-assembly on nanoelectrochemically patterned monolayer templates [J]. Adv. Mater. 2000, 12(6):424-429.

[116] Lee B.H, Lee K. H, Im S. Monolayer-precision fabrication of mixed-organic-inorganic nanohybrid superlattices for flexible electronic devices [J]. Organic Electro.,

2008,9:1146-1153.

[117] Chowdhury D, Maoz R, Sagiv J. Wetting driven self-assembly as new approach to template-guided fabrication of metal nanopatterns [J]. Nano Lett., 2007, 7(6):1770-1778.

[118] Lu C. H, Donch C. H, Nolte M, et al. Au nanoparticle-based multilayer ultrathin films with covalently linked nanostructures: spraying layer-by-layer assembly and mechanical property characterization [J]. Chem. Mater., 2006, 18,6204-6210.

[119] Qiu S. Q, Zhou Z. G, Dong J. X, et al. Preparation of Ni nanoparticles and evaluation of their tribological performance as potential additives in oils [J]. J. Tribol., 2001, 123(3):441-443.

[120] 徐俊华，顾明元，李戈扬等. Si_3N_4/TiN 纳米多层膜的超硬效应[J]. 上海交通大学学报, 2000, 34(3):347-350.

[121] Schulz D. L, Pehnt M, Rose D. H, et al. CdTe thin films from nanoparticle precursors by spray deposition [J]. Chem. Mater., 1997, 9:889-900.

[122] Pastoriza-Santos I, Serra-Rodriguez C, Liz-Marzan L M. Self-assembly of silver particle monolayers on glass from Ag+ solutions in DMF [J]. J. Collod Interface Sci. 2000, 221:236-241.

[123] Porter L. A, Jr., Choi H. C., et al. Controlled electroless deposition of noble metal nanoparticle films on germanium surface [J]. Nano Letters, 2002, 2(10), 1067-1071.

[124] Zhao L. Y, Siu A. C. L, Petrus J. A. et al. Interfacial bonding of gold nanoparticles on H-terminated Si(100) sbustrate obtained by electro-and elctroless deposition [J]. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129(17): 5730-5734.

[125] 崔晓莉，江志裕. 膜电阻对自组装膜修饰电极电化学行为的影响[J]. 电化学，2001, 7(3): 270-275.

[126] Tian X. L, Wang W. H, Chen K, et al. Growth and stabilization of silver nanoplates in aqueous solvent monitored through UV-Vis spectra [J]. Chin. J. Chem. Phys., 2006, 19(4):362-366.

[127] 李清玉，李世荣，司民真等. 负电性纳米银溶胶 SERS 活性及稳定性的比较研究 [J].光谱学与光谱分析，2007,27(2):299-301.

[128] 张爱平,方 炎. 阴离子对银溶胶凝聚作用的影响 [J]. 物理化学学报，2006，22(6):756-760.

[129] 郑爱国，王笃金,徐怡庄等. 氯化钠溶液中纳米银胶的紫外-可见光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析，2003 (6):1132-1134.

[130] 袁伟恩，蒋治良，潘宏程等. 阳离子表面活性剂对液相银纳米微粒吸收光谱的影响 [J]. 光谱学与光谱分析，2005，23 (6):920-922.

[131] 莫黎昕,李路海,李亚铃等. 纳米银导电膜的制备及其光谱学分析 [J]. 光谱学与光谱分析，2007，27(12):2502-2505.

[132] 杨新红，蒋雄，江琳才. 弱酸性KCl溶液中Zn^{2+}在铜电极上沉积机理的探讨[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 1993 (2): 61-68.

攻读硕士研究生期间发表论文及申请专利情况

毛强强，文路，刘宏芳，刘善堂. 硅基表面无形貌改变的硫酸/过氧化氢氧化清洗 [J]. 武汉工程大学学报, 2009,31(5):1-3.

刘善堂，毛强强，吴元欣.一种半导体硅片的清洗方法. 中国发明专利. 申请号：200810197583.6.

致谢

本文从选题、实验、写作到最后成文，都是在导师刘善堂教授的悉心指导下完成。导师的治学态度严谨，学识渊博，对待工作孜孜不倦，给我留下了深刻的印象。几年来导师的谆谆教导将使我受益终生，因此，向刘善堂教授致以最诚挚的谢意！

感谢华中科技大学分析测试中心的程红老师、常青博士和武汉工程大学材料科学与工程学院的艾朝武同学在红外光谱检测和接触角检测方面提供的大力帮助。感谢同一课题组的严华同学、齐磊同学、陈春晓同学在电化学工作站、紫外光谱和原子力显微镜检测方面提供的支持和帮助。

感谢我的父母，感谢他们为抚养和教育我而付出的辛勤劳动和无尽的汗水。

感谢几年来武汉工程大学所有关心和帮助我的老师和亲友。

感谢国家自然科学基金项目（20873097）的支持。