

## Chapter 7 Fabrication II: bottom-up and electroplating techniques







### Part I: Self-assembly monolayer

#### **Part II: Nanosphere lithography**

**Part III: Electroplating** 

#### 过渡页 TRANSITION PAGE

# i daire for the second se

## Part I: Self-assembly monolayer (SAM)

概念 □ SAM主要体系 □ SAM制备影响因素 □ SAM应用 □ LB膜概念 □ 有机-无机SAM概念 □ 有机-无机SAM应用

自组装单分子膜 Self-assembled monolayers (SAMs) 自组装单分子膜:通过表面活性剂的 头基和基底之间产生化学吸附,在界 面上自发形成有序的单分子层,是一 种新型的有机成膜技术。 优点:原位自发形成,较高的有序性 和取向性, 高密度堆积, 缺陷少, 结 构稳定。

自组装单分子膜的主要体系 ■有机硅烷/SiO,(或Al,O3、玻璃、石英、 硅、云母、GeO<sub>2</sub>、ZnSe) ■ 烷基硫醇/全(或银、铜) 二羟基硫化物 (RSR/)(或二羟基二硫 化物 (RS-SR/))/全 ■醇(或胺)/绐 羧酸/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(或GuO、AgO)

#### 有机硅烷SAMs在基底表面的自组装过程示意图



翟怡、张金利等,化学进展,2004,16(4):477-484



影响有机硅烷SAMs制备的因素一成膜温度 1.低温下SAMs的生长缓慢,基底表面首先 形成不规则层,随着硅烷浓度的增加,膜层 加厚,并且有序排列,直至形成致密有序的 有机膜层: 2.高温下成膜速度快,有机硅烷(OTS)没 有形成有序的排列; 3.低温易于硅烷系SAMs在基底表面的组装。

Davidovits J V, Pho V, et al, Surface science, 1996, 352: 369-373

## 影响有机硅境SAMs制备的因素:成膜温度

Davidovits等人以十八烷基三氯硅烷(OTS)为成膜原料借助于原子力显微 镜等实验手段研究了温度对硅烷在单晶硅基底上成膜过程的影响。



AFM image of an incomplete silane monolayer, formed at 12<sup>o</sup>C with reaction time 1 min.



AFM image of an incomplete silane monolayer, formed at 12°C with reaction time 90 min.

Davidovits J V, Pho V, et al, Surface science, 1996, 352: 369-373

#### **ジ内有机硅烷SAMS制合的因素:溶剂及复浓度** 利用原子力显微镜和椭圆偏光仪对成膜表面进行分析,考 察了不同溶剂以及溶液浓度对OTS在羟基化单晶硅基底表 面组装的影响。



不同溶剂含水量的不同导致OTS在基底表面形成的膜不一样

Rozlosnik N, Gerstenberg M C, et al, Langmuir, 2003, 19: 1182-1188

#### 影响有机硅烷SAMs制备的因素-其它

·空间位阻因素

如:带有(i)-功能头基(如氨基、巯基、乙 烯基、苯基等)的硅烷分子不能象以烷基 为头基硅烷分子那样形成排列规则有序的 单层膜结构,而常出现多层膜或团聚结构。

①基底的特性

Du Y Z, Wood L L, Saavedra S S. Materials science and engineering C, 2000, 7: 161-169





SEM images showing the immersion time dependence of the growth direction and regions of tin hydroxide thin film, deposited in butyltintrichloride solution(0.05mol/L)on the patterned SAM. The patterned films were obtained for the immersion times of (a) 5min, (b) 7min,(c) 10min, (d)14min, (e)16min, (f)18min and (g)18min, respectively. The arrows in the image of (g) show the growth direction of the films changing from a direction of the films changing from a unidirectional growth to an isotropic one.

研究人员利用SAM s 技术相继合成出 TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CdS, CdSe和 SrTiO<sub>3</sub>等无机薄膜材料

Shirahata N, Masuda B D, Wood M L, et al, Langmuir, 2002,18:10379~10385

在SAMs上沉积的无机陶瓷薄膜其优点有: > 温度相对较低(低于100°C) > 水溶液中即可实现 > 均一、致密、可控 缺点:膜层厚度难以超过100nm

目前,有机硅烷系SAMs已经逐渐取代LB膜技术 被广泛的应用到仿生合成无机膜及复合膜材料领 域,先后在不同基底表面制备出结构陶瓷薄膜、 半导体氧化物薄膜、生物医学功能薄膜以及有机 无机复合膜等多种薄膜和涂层材料。







Marcu.

Langmuir-Blodgett 膜

Discovered by Langmuir in 1918, repeated by his student Blodgett 16 years later.

It can be monolayer or multilayers



## Langmuir-Blodgett



### Langmuir-Blodgett







#### Langmuir – Blodgett balance





#### 有机硅烷SAMs的应用:制备有机-无机复合膜

有机硅烷本身是常用的偶联 剂,可以用来在无机物表面 接枝聚合物。



这种材料具有优 秀的机械性能, 被研究人员用于 仿生纳米材料集 成的研究中。



**TEM of the polymerized thin film** 

Shengmao Zhang, et al, Materials letters, 2004, 58 : 2266~2269

#### 有机硅烷SAMS的应用:制备有机--无机复合膜



## 有机硅烷SAMs的应用:表面改性技术

#### 有机聚合物表面的改性

利用光致接枝的方法直接在聚乙烯表面组装乙烯基三甲氧基硅烷,并用于仿生磷灰石材料的制备。

#### 无机物表面的改性

在玻璃、金属氧化物表面制备以乙二醇为链终止 功能集团的硅烷SAMs,实验发现该单分子膜层 具有很好的防止非特定吸附的作用,对胰岛素、 溶菌酶、清蛋白和己糖激酶等生物分子的吸附均 表现出良好的惰性。

(1) Kim H M,et al, Biomaterials, 2001, 22:2489~2494

(2) Lee S W,et al, Biomaterials, 1998, 19:1669~1675



## $RSH+Au_{n}^{0} \longrightarrow RS^{-}Au^{+}Au_{n-1}^{0} + 1/2H_{2}$

**Organic interface** 

--Determines surface properties

--Presents chemical functional groups



有机内部相(1~3nm) --提供成膜的厚度; --充当物理阻碍的角色; --能改变电导和局部光学特性。

Metal-sulfur interface --Stabilizes surface atoms --Modifies electronic states

硫醇/全体系的制备过程示意图



生物传感器主要包括酶传感器、免疫传感器、核酸传感器以及组织传感器等,是分析化学的重要组成部分。

识别器固定或靠近固体载体且对被测物 质(底物)具有高度选择性的 生物分子膜。

换能器 识别分子膜上进行的生化反应并 转变成光电信号。

信号数 将电信号放大、处理、显示或记据处理 录下来。

SAMs:制备识别器的重要方法

生物传感器的结构

硫醇/全体系SAMs应用:生物传感技术实例 Gooding等以半胱胺自组装单分子膜以及经 过化学处理的单壁碳纳米管短管做偶联剂 来固定过氧化酶MP-11,从而制得酶传感器。 SAMs 易于控制及制备,同时分子膜高度有 序、稳定的特性使得其在生物传感器领域得 以广泛的应用。 由于单壁碳纳米管短管具有导电功能,从而在 此充当分子金属线,传输固定在其两端的金电 极和蛋白质之间的电流。

Gooding J J, Wibowo R ,et al, J. Am. Chem. Soc. , 2003,125:9006~9007

硫醇/全体系SAMs的应用:微触点印制技术 微触点印制技术是通过使用高分子弹性"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,是制备具有复杂几何图形表面 微结构的关键技术之一,在半导体工业、纳米 工业、电子工业具有巨大的应用前景。 突破了在纳米电子电路中大量引入碳纳米管的 技术障碍,为碳纳米管在纳米电子领域的应用 开辟了新的方法。 1 um



#### **Part I: Self-assembly monolayer**

## Part II: Nanosphere lithography **v**

**Part III: Electroplating** 

#### 过渡页 TRANSITION PAGE

## Part II: Nanosphere Lithography /Soft Lithography









## 化学自组装方法/纳米球刻划法



利用聚合物微球排列做模板以制备微结构的一种化学方法

化学自组装方法/纳米球刻划法



#### **Fabrication results**



After self-assemblyBall diameter: 440nm

After metallization and lift-off
period: 440nm
feature size: 10nm
Metal film thickness: 50nm

#### **Fabrication results**





#### Hexagonal distributed triangle Ag nanoparticles



#### **Two-layers self-assembled method**









大自然的杰作: 热胀冷缩原理的 实际表现!!



欧洲最大望远镜主镜直径39.3米,是世界上最大的光学/红外望远镜







小结与展望

SAM技术作为一种更加快捷和经济的制膜 手段,在制备功能性纳米薄膜、有机-无机纳 米结构、制备仿生及智能涂料、发展生物传感 器技术以及新型电分析技术等领域已经取得了 令人瞩目的成就。随着SAM技术不断发展、成 熟,可以断言在不久的将来,无论是在基础理论 研究还是应用技术研究方面都将取得重大的突 破。

#### **Part I: Self-assembly monolayer**

#### **Part II: Nanosphere lithography**

**Part III: Electroplating N** 



## Part III: Electroplating







## Electroplating to make nanostructures

## **Electroplating**

- The chemical conversion of ions in solution into a solid deposit of metal atoms with the work of a electrical power supply

M<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> -> M<sup>(0)</sup> Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> -> Cu<sup>(0)</sup> (阳极)



## **Electroplating Cell**



 $Cu^{2+} + 2e^{-} -> Cu^{(0)}$ 

 $Cu^{(0)} - 2e^- -> Cu^{2+}$ 

## **Amount of Deposition**



The number of atoms deposited is proportional to the number of electrons passed through the circuit

- We can determine this by measuring the current

If I is constant

$$I = \frac{dq}{dt} \quad Q = \int_{0}^{t} I \, dt = It$$

# electrons = Q/e = It/e where  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 

# atoms = # electrons/z = *It/ez* 

# moles of atoms = # atoms/N<sub>A</sub> = *It/ezN<sub>A</sub>* 

 $eN_A = (1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(6.02 \times 10^{23}) = 96,500 \text{ C} = F = "1 \text{ Faraday"}$ # moles of atoms = It/Fz

#### **Amount of Deposition (cont.)**

# moles of atoms = It/Fz

2e<sup>-</sup>

ammeter

m=mass=(It/Fz) (gram atomic weight)  $e.g., AW_{Cu} = 63.55$  g/mole

*t*=film thickness=(mass)/(density • area) = *m*/( $\rho$ A)

Note that these equations assume 100% current efficiency (CE) - that is, assuming that all of the electrons are used for converting metal ions. However, another reduction reaction may compete for electrons making the CE less than 100%. For example,  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ . CE must be determined by an independent measurement.

#### Why choose electroplating to make nanostructures?



The process is easy to operate and only needs simple equipment.



It's simple to control the deposition rate by controlling the voltage or current.



It's a good way to make Nanowires in a porous template.

#### **Metamaterials Teach Light to Dance**





The red and white helix symbolizes the circularly polarized light.

#### **Electrodeposited Nanowires**

#### nanoporous template



Nanowires in a polycarbonate filter







Nanowires in a diblock copolymer template

## **Electroplating Cell**







400 nm

Fig. 1. Schematic diagram of the process for the fabrication of the metal nanohole array: (A) porous alumina with through holes (mother structure), (B) metal deposition with vacuum evaporation, (C) injection and polymerization of methyl methacrylate, (D) poly(methyl methacrylate) negative type, (E) electroless metal deposition, and (F) metal hole array.

## If the nanowires are magnetic, they can be used to store data.

# Application Data storage elements 1 0 0 1 1 I I I I I

(arrow indicates the direction of magnetization)



#### University of Electronic Science and Technology of China





