

朗缪尔-布洛奇特薄膜及其应用

郑文琛 肖定全

(四川大学物理系)

海面油膜有减弱海浪的作用,这在几个世纪以前就为人们所发现并加以利用。富兰克林最先对此现象作过定性描述。以后,瑞利指出,这种悬浮膜仅是一种单分子层薄膜。本世纪三十年代,朗缪尔和布洛奇特发明了一种技术^[1],可将这种悬浮的单分子膜转移到固体表面,形成分子规则排列的单层膜和多层膜(可达几百层)。这就是朗缪尔-布洛奇特薄膜(简称LB薄膜)。

对LB薄膜的早期研究主要集中在表面化学和测定大分子的分子量方面,实际应用不多。因此,第二次世界大战以后,这类研究就渐趋沉寂。近年来,由于制膜技术的提高,制膜材料的扩大和薄膜性质研究的进展,使LB薄膜在物理学、化学、生物学和电子学方面都有了许多实际的应用和潜在的应用。因此,这种新的制膜技术不仅使学术界,而且使工业界深感兴趣。如英国科学技术委员会(SERC)曾组织工业界和学术界对此联合攻关。国外许多大学和大公司实验室已纷纷建立这方面的研究机构。在国内也有少数单位开展了这方面的工作。如中国科学院福建物质结构研究所用这种技术制成了多层皂膜膺晶体,用于电子探针,作为软X射线的色散元件^[2]。1982年在英国达哈姆召开了第一届LB薄膜国际学术会议。LB薄膜已成为物理学家、电子学家、化学家和生物学家共同关心的重要领域。

一、LB薄膜的制作

LB薄膜的制作过程如下:首先,制膜材料必须是一种带有亲水基团和疏水基团的有机物(一般是一个极性基团加上一个非极性的长碳

氢链),这样才能在水面扩展成单层膜。典型的例子是硬脂酸 $C_{17}H_{35}COOH$,其分子含有16个 CH_2 基团,顶部是一个甲基,形成一个长的疏水链。链的另一端是亲水基团 $COOH$ 。

将少量制膜材料溶于易挥发的溶剂,再用微型注射器喷到极清洁的水面。溶剂挥发后,制膜分子就会亲水基团在下、疏水基团在上地悬浮在水面,其长轴取向是无规的[图1(a)]。用压块适当加压后,所有的分子都垂直于液-气界面,形成悬浮的“二维固体”[图1(b)]。加压过程中,分子层经历了一系列相变。与三维材料相类似,加压时,按压力和体积关系可分出固、液、气三态。对这种“二维”材料,根据表面压力和表面积的关系,也可定出相应的“二维”三态。图2是硬脂酸薄膜的这种压力-面积曲线。可以看出,在“二维气态”时,膜的面积不定,一直扩展到它所能占据的范围。“液态”时,面积一定,但有一定压缩性。当薄膜处于凝聚的“固态”时,压力-面积曲线异常陡峭。此时单分子层已很难压缩,表明链间有强的相互作用使分子处于密堆积排列。这时用一块经适当处理的衬底穿过气-液界面,便能将单层膜有顺序

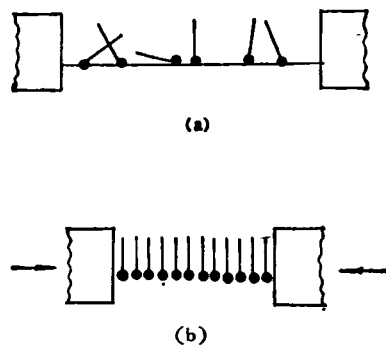


图1 制膜分子在水面的分布
(a) 加压前; (b) 加压后

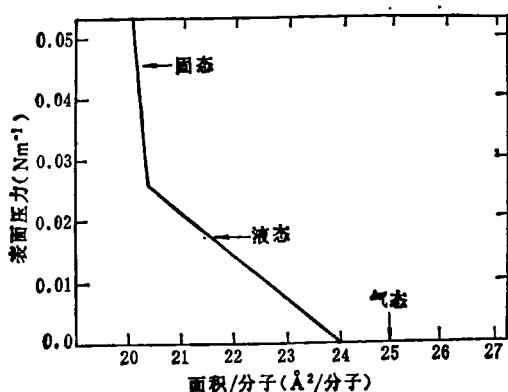


图2 硬脂酸薄膜的压力-面积曲线

地转移到衬底上,形成有序排列。因此,压力-面积曲线是优化制膜条件的重要数据。

最常见的制膜方式是Y型沉积。将一片表面亲水的衬底插入气-液界面,液面很快形成沿衬底上弯的弯月面。沉积只能发生在液面弯曲方向与衬底运动方向同向时,故衬底向上运动才有沉积发生[图3(a)]。这时分子的亲水基团和亲水的衬底表面形成共价键。由于此时分子的疏水基团向外,衬底表面变成疏水的表面。因此,衬底再次插入时,疏水的衬底表面由于和分子疏水基团形成范德瓦尔斯键而使沉积发生[图3(b)]。这样衬底表面又变成亲水的了。重复上述过程,衬底表面就形成尾对尾、头对头的多层膜。显然,选用亲水衬底,只能得层数为奇数($2N-1$, N 为插入次数)、膜面为疏水的薄膜;而要得层数为偶数($2N$)、膜面为亲水的薄膜,应选用表面疏水的衬底。

影响LB薄膜质量的因素很多。主要有沉

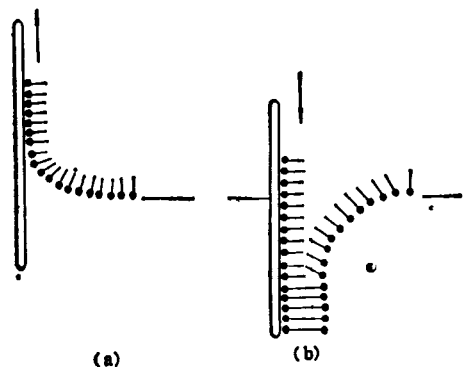


图3 LB薄膜的Y型沉积

积温度、pH值、表面压力、沉积速度和试剂纯度^[3]。这要求很高的控制精度,以保证薄膜的质量和重复性。同时,对环境的防震、防尘的要求也很高(一般是微电子学要求的超净室)。因此,制备LB薄膜要求有高水平的设备和工艺,这也是此项技术发展困难的原因之一。尽管现在已制成了自动控制精度很高的实验室装置^[4]和为适应工业化生产所需的自动、快速、连续的成膜设备^[5],但改进工作还须继续进行。

二、LB薄膜材料

尽管有许多有机材料可制成LB薄膜,但时至今日,影响LB薄膜应用的重要因素仍然是对制膜材料的限制。如前所述,制膜材料必须是含有亲水基团和疏水基团的链状分子,但即便如此,也并非所有这类分子都适于制作LB薄膜。这些分子不能太短,否则链向的范德瓦尔斯力不足以将它们维系在一起形成密堆积的“固体”薄膜;分子也不能太长,以免加压时,分子会弯曲缠绕而使规则排列破坏。因此只有中等链长(数十埃左右)的分子才宜作制膜材料。由于LB薄膜的性质和应用主要取决于制膜分子的性质和取向,因此如何让更多具有优异性能的有机材料形成要求分子取向的单层膜,进而制出各种预定的超分子结构,就成为分子工程学的一项重要研究内容。

最常见的制膜材料是脂肪酸及其盐类。如前述的硬脂酸和硬脂酸盐,它们制成的LB薄膜有良好的电绝缘性能和电击穿强度。但其热稳定性(熔点仅72℃)和结构稳定性较差,在实用上不甚理想。人们研究了可聚合的有机化合物,如长链双炔一元羧酸,它们的分子也带有亲水和疏水基团,制成的单层膜和多层膜经紫外线照射聚合而不影响LB薄膜排列的完整性。这种薄膜熔点高(230℃),且为高聚物,可使热稳定性和结构稳定性有所改善。

一种更稳定的材料是酞花菁衍生物^[6]。它可使LB薄膜的使用温度提高到400℃,这足以使它能承受在其上印制各类电极所需的高温,

因而大大扩展了LB薄膜的用途。它的另一个优点是对衬底附着力强,因此结构稳定性较好。

与脂肪族化合物相比,芳香族化合物由于是带有离域 π 电子的共轭分子,因此具有更为独特的电学和光学性质,在应用上也有更广阔的前景。如蒽这种有机半导体,有高的荧光效率。用它和类似物质制成的LB薄膜,可用于低压电致发光器件。但芳香族化合物必须接上脂肪族侧链才能制成LB薄膜。这个侧链不能太长,以免芳香族的有用性质为脂肪族所抵消。因此,应在保证薄膜质量的情况下使用尽量短的侧链。用于制作LB薄膜的蒽的衍生物的脂肪族侧链就短到只有四个 CH_2 单位^[7]。由于这种薄膜的层状结构,其物理性质不同于晶态蒽而有明显的各向异性。如层内的电导率就比层间大100万倍。

对芳香族多层膜的研究还表明,对选定的分子加上适当的侧基,可得与原固体分子性质不同的复杂结构。将碳氢链接枝到制膜分子的不同位置,或将 π 电子系统嵌入碳氢链中,可以控制分子取向。这样就可按预定要求设计和制作各种不同分子和分子取向的超分子和超晶格结构,以满足各方面的特殊需要,这是其它方法无法比拟的。因此,LB薄膜技术可以用于制造新材料。

三、应用和前景

LB薄膜在许多领域中有广泛的应用^[8]。本文只涉及其中一小部分。

1. 电子学和微电子学

(1) 金属-绝缘体-半导体(MIS)器件

MIS器件需要有良好的绝缘层。许多化合物半导体却缺乏好的天然氧化层。用LB薄膜可弥补这一缺陷。与高能沉积绝缘层方法(如溅射)相比,LB薄膜是低温沉积过程,因而不会引起表面损伤而影响其电学性质。实验表明,LB薄膜产生的表面态密度很低,可用于钝化多种半导体材料表面,制作场效应管^[9]和薄膜晶体管^[10]。同时,由于有些LB薄膜对远红外线是

透明的,因此可用于窄禁带半导体,如InSb和(Hg-Cd)Te,做成MIS结构的远红外探测器^[11]。

金属-半导体结太阳电池(MS电池)可借助在M, S之间插入一超薄($<30\text{Å}$)绝缘层来有效抑制暗电流,使转换效率大大提高。LB薄膜由于致密和膜厚精确可控,并且又是低温沉积,故可用作MIS太阳电池的绝缘层^[12]。

LB薄膜还可用于改进MIS结构电致发光单元的效率^[13]。长期以来,由于缺乏好的天然氧化层,严重妨碍了GaP, ZnS等电致发光材料的应用。尤其是ZnS,它只有n型电导,不能采用p-n结结构。此外,LB薄膜本身也可用电致发光材料(如蒽)制成。这种超薄发光膜能大大降低驱动电压,使量子转换效率提高,用于大面积低压电致发光板^[14]。

此外,有的LB薄膜(如脂肪酸)有很高的介电强度,优良的电绝缘性能,介电系数几乎不随频率变化,可用于MIM结构,作成低压低损耗的电容器。同时,这个电容在较大温度范围内随湿度线性变化,故可作湿度计^[8]。

(2) 电子束抗蚀体

用于超大规模集成电路的电子束曝光技术由于背散射电子的影响,分辨率约为抗蚀体厚度的二分之一。这要求光刻胶层做得很薄。传统的甩胶法制的胶膜只有厚到 $0.5\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ 时才能有效地避免针孔,而用LB薄膜则可制成 100Å 以下的无针孔薄膜。选用适当材料,LB薄膜可作正胶或负胶(通常是曝光时聚合)。已报道用 ω -二十三(碳)烯酸LB薄膜做成的负胶,膜厚 450Å 时分辨率达 600Å ^[15]。用 α -十八(烷)丙烯酸LB薄膜做成的正胶,分辨率达 500Å ^[16]。还研究了双炔类LB薄膜作紫外光抗蚀体^[3]。同时还报道了一种为适应工业生产发展需要而研制成功的快速制膜法,可在5分钟之内在 12.7cm 长的薄片上沉积 1000Å 厚的抗蚀体^[17]。

2. 光学和集成光学^[3]

LB薄膜厚度精确可控,折射率可用改变碳氢链长等方法来调整。可用于分光器、滤光器、减反膜、玻璃波导的涂层和集成光学中的平面

波导、平面耦合器、纤维-薄膜耦合器,也可用于声表面波器件。同时,用具有非线性光学性质的物质(如双炔类)制成LB薄膜,可用于光学双稳态元件和非线性光学薄膜。用光学二向色性材料(如双炔类)制成的薄膜,可用作偏光选择器和对偏振敏感的衰减器。

3. 化学和生物学

(1) 敏感元件

有机薄膜对外界刺激(如压力、温度、周围气体和液体成分的变化)比无机材料更敏感。同时, LB薄膜比二氧化硅等绝缘膜有更开放的结构,气体和离子更易被吸收或穿过它进入绝缘体-半导体界面并产生特殊效应。据此,制成了气敏场效应管和离子敏感场效应管及相应的二极管。G. G. Roberts^[9]将气敏场效应管置于各种气体中,观察其表面态谱的特征变化,配上微机处理的仪器,可检测气体的成分。离子敏感场效应管可检测溶液成分。如将生物抗体和酶植入LB薄膜,可探测机体的免疫反应和酶的功能^[18]。同时,若使制膜分子具有热释电和压电效应要求的对称性,则可制成热敏和压敏场效应管。

(2) 模拟生物功能

许多生物物质(如叶绿素、维生素A, E, K及胆甾醇等)都可在水面形成单层膜。故可用LB薄膜技术将这些活性分子制成预先设计的超分子结构,以便在分子水平上模仿生物的一些功能(如生物膜的高选择性、叶绿素的光合作用、菌紫视质的换能方式^[19]等)。

4. 物理学

LB薄膜作为一种准“二维晶体”^[20],是研究二维系统性质的理想材料。如二维磁体、二维激子超导体等,

当然,上述应用只有少数已经实用化和商品化,大多数还处在实验室研究阶段,许多工作还有待进一步深入。当前的主要问题是开拓更好的制膜材料和优化制膜条件(包括设备、工艺和后处理),以改进薄膜性质,提高薄膜的质量和稳定性。可以相信,通过固体物理学家、有机化学家和其它专家的紧密配合,共同努力, LB薄膜技术的发展前景是十分美好的。

参 考 文 献

- [1] K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51** (1937), 964.
- [2] 俞贤椿等, *人工晶体*, **2-3**(1982), 75.
- [3] C. W. Piit and L. M. Walpita, *Thin Solid Films*, **68**(1980), 101.
- [4] M. C. Petty, *Endeavour. New Ser.*, **7**(1983), 65.
- [5] A. Barraud and M. Vandevyver, *Thin Solid Films*, **99**(1983), 221.
- [6] S. Baker et al., *Thin Solid Films*, **99**(1983), 53.
- [7] P. S. Vincett et al., *Thin Solid Films*, **60**(1979), 265.
- [8] P. S. Vincett and G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, **68**(1980), 135.
- [9] G. G. Roberts, *Insulating Films On Semiconductors*, Proc. of the 2nd International Conference, Springer-Verlay, (1981), 56-67.
- [10] P. K. Weimer, *Proc. IRE*, **50**(1962), 1462.
- [11] K. K. Kan, G. G. Roberts and M. C. Petty *Thin Solid Films*, **99**(1983), 291.
- [12] R. H. Tredgold et al., *Proc. IEEE*, **I**, **129**(1982), 137.
- [13] J. Batey et al., *Thin Solid Films*, **99**(1983), 283.
- [14] J. Dresner, *RCA Rev.*, **30**(1969), 332.
- [15] A. Barraud et al., *Solid State Tech.*, **22**(1979), 120.
- [16] G. Fariss et al., *Thin Solid Films*, **99**(1983), 305.
- [17] I. R. Peterson, et al., *Thin Solid Films*, **109**(1983), 371.
- [18] U. S. Patent, 4,020,830(1977).
- [19] M. T. Flanagan, *Thin Solid Films*, **99**(1983), 133.
- [20] I. A. Asaolu et al., *Thin Solid Films*, **99**(1983), 263.