

# 分子自组装成膜技术\*

曾鹏举<sup>1)</sup> 刘云圻 胡文平 朱道本

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘要** 分子电子器件是跨学科的前沿领域,分子自组装技术是解决分子电子器件与外界连接的最有效手段之一.文章综述了分子自组装成膜技术的发展概况及其在分子电子器件中的一些应用和最新进展.

**关键词** 分子电子器件,分子自组装成膜技术,分子材料

## FILM-FORMING TECHNIQUES OF MOLECULAR SELF-ASSEMBLY

Zeng Pengju Liu Yunqi Hu Wenping Zhu Daoben

(Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** Molecular electronic devices are at the frontier of cross-disciplinary research. Molecular self-assembly is one of the most effective methods to solve the problem of connection between these devices and outer units through film-forming. Recent developments in these film-forming techniques, as well as their applications in the field of molecular electronic devices are reviewed briefly.

**Key words** molecular electronic devices, film-forming techniques of molecular self-assembly, molecular materials

### 1 前言

自1947年第一个锗单晶诞生于贝尔实验室以来,器件的微型化就成为半导体技术发展的标志.计算机变得越来越小,其速度却变得越来越快,功能变得越来越强.目前,无机电子器件已接近小型化的自然极限,这种极限取决于半导体材料和加工成器件的方法.若要进一步提高集成度,只有另辟新途径.于是人们设想用有机功能分子材料代替传统的无机材料作为集成电路的基本材料,以实现光、电、磁等信号的处理和转换,这就是所谓的分子电子器件<sup>[1]</sup>.

分子电子器件主要包括功能分子材料的设计合成和对这些分子材料进行有效的组装.分子组装常用的方法有:LB膜技术、分子自组装

技术(molecular self-assembly)、分子束外延生长和原子力加工技术等.LB膜存在着稳定性差以及与界面的接触等难题有待解决.分子束外延生长和原子力加工因为其设备复杂、价格昂贵且不能制备大面积的薄膜而使其应用受到限制.而分子自组装是在平衡的条件下,通过共价键或非共价键相互作用,自发地缔合形成稳定的、结构完美的二维或三维超分子的过程.与其他技术相比,自组装技术不但具有LB膜技术能精确地控制膜厚的优点,而且具有设备简单、操作方便的特点,适用于制造大面积的薄膜器件.同时,它完美地解决了功能材料与基板电极

\* 国家自然科学基金资助项目,中国科学院重大项目,攀登计划项目

1999-01-19收到初稿,1999-04-01修回

1) 现在赣南医学院基础部工作(江西赣州,341000)

之间的界面问题,膜接触牢固,结构稳定.功能分子通过自组装成膜能形成具有特定功能的组件,而不同的组件又能通过自组装技术,组装成各种超薄的微型电子器件.目前,绝大部分的有序纳米结构材料与器件都是用自组装技术来制备的<sup>[2]</sup>.因此,分子自组装技术在分子电子学中有巨大的应用前景.本文主要介绍分子自组装成膜技术及其在分子电子器件中的一些应用和最新进展.

## 2 分子自组装薄膜

分子自组装薄膜是分子通过化学键相互作用自发吸附在固/液或气/固界面而形成的热力学稳定和能量最低的有序膜.当吸附分子存在的情况下,局部已形成的无序单层可以自我再生成更完善的、有序的自组装膜,其主要特征如下:(1)原位自发形成;(2)热力学稳定;(3)无论基底形状如何,其表面均可形成均匀一致的覆盖层;(4)高密度堆积和低缺陷浓度;(5)分子有序排列;(6)可人为设计分子结构和表面结构来获得预期的界面物理和化学性质;(7)有机合成和制膜有很大的灵活性.根据自组装薄膜分子层数的差异,我们可以把自组装膜简单地分为自组装单层膜和自组装多层膜.

### 2.1 自组装单层膜

早在1946年,Zisman发明了用吸附(自组装)的方法在洁净的金属表面制备单分子层的方法<sup>[3]</sup>.当时,由于没有意识到自组装的潜在优势,对它的研究仅出自兴趣.真正有关自组装的早期研究工作始于德国Gottingen的Kuhn实验室.经过多年实践,他们用氯硅烷的衍生物在玻璃表面进行组装,得到了疏水的单分子膜<sup>[4]</sup>.1983年,Nuzzo等用二正烷基二硫醚的稀溶液在金表面进行组装,得到了硫醇的单分子层<sup>[5]</sup>.从此,自组装技术才真正引起人们的重视,并且得到了广泛的研究,建立了多种自组装体系.

自组装单层膜是通过有机分子在固体表面吸附而形成的有序分子膜<sup>[6]</sup>(如图1所示).它是将合适的基底浸入到待组装分子的溶液或气氛中后,分子自发地通过化学键牢固地吸附在固体表面而形成一种有序分子组合体,其中的分子排列有序,缺陷少,呈“结晶态”,易于用近代物理和化学的表征技术进行研究,以便调控膜结构和性能的关系,是研究表面和界面各种复杂现象(如腐蚀、摩擦、湿润、磨损、粘接、生物发酵)和表面电荷分布、电子转移理论的理想模型体系<sup>[6,7]</sup>.按自组装分子材料的不同,又可将自组装分为如下几类.

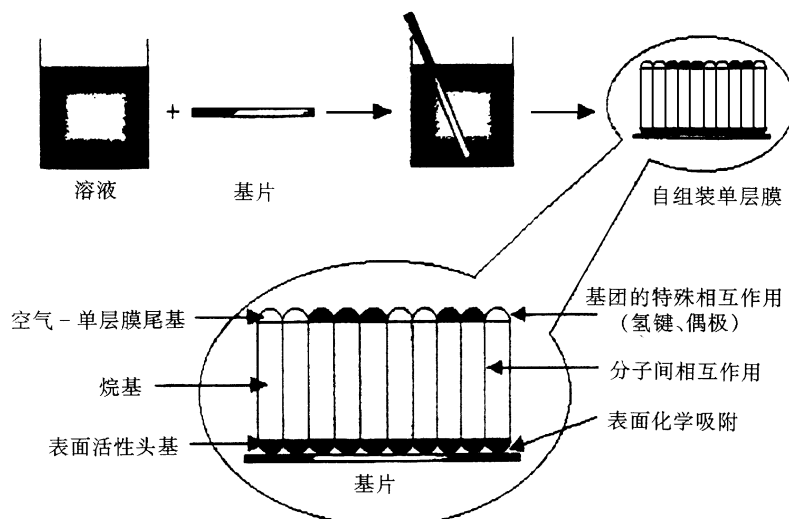


图1 自组装单层膜的形成示意图

### 2.1.1 脂肪酸自组装

长链烷基脂肪酸的自组装是依靠脂肪酸与固体界面的金属氧化物之间的酸碱反应而进行的,自组装的推动力来自于羧基阴离子和表面金属阳离子之间的相互作用. Allara 和 Nuzzo 及 Ogawa 等先后研究了正烷基酸在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ag 等表面的自动吸附<sup>[6]</sup>. Huang 和 Tao 研究了长链二乙炔烷酸的自组装单层膜,发现长链二乙炔烷酸的烷基采用以二乙炔  $\pi$ -键为对称的全

反式结构排列在界面上,使得表面分子与界面保持大的接触角,这样有利于掩盖界面缺陷,从而保持界面分子进行有序的密堆积<sup>[6]</sup>. Tao 等在研究脂肪酸在无定型金属氧化物界面的化学吸附时,发现在  $\text{Ag}_2\text{O}$  表面羧基的两个氧原子是等价的,而在  $\text{CuO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面上的羧基氧是不等价接触,从而使后者的接触角接近  $0^\circ$ <sup>[6]</sup> (如图 2 所示).

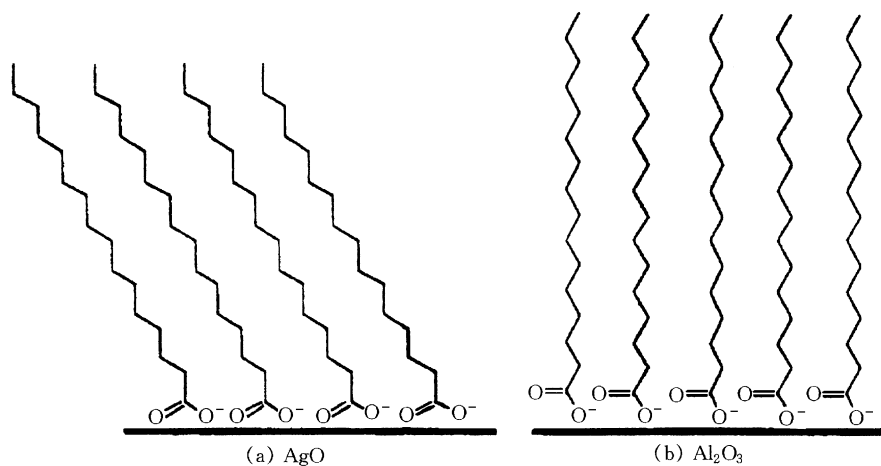


图 2 脂肪酸在  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的自组装单层膜

### 2.1.2 有机硅烷衍生物的自组装

有机氯硅烷、烷氧基硅烷、烷氨基硅烷的自组装单分子层的形成,要求基片具有羟基化的表面,有机氯硅烷及其衍生物在界面生成二维网状聚硅烷,聚硅烷以  $\text{Si}-\text{O}$  键与表面连接,能形成这种自组装单层的基片有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、石英、玻璃、云母、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{GeO}_2$  和  $\text{Au}$  等<sup>[6]</sup>. 然而要获得高质量的氯硅烷自组装单层并不容易,除了与烷基本身的结构有关之外,还应在制备过程中严格控制水的含量.含水量少,表面硅烷聚合不完全;而过量的水容易使硅烷在溶液中聚合而沉积在基片的表面.其次,膜结构的好坏与温度也直接相关,降低温度可避免三氯硅烷与溶液中的其他物质反应,减少热力学无序结构的形成,使自组装单层获得范德瓦耳斯能,从而降低结构自由能.另外,膜的质量还与反应的时间直接有关,不同的研究人员对相同的自组装形成所需要的时间不一致<sup>[6]</sup>. 因此,三氯硅烷

自组装单层的重现性并不是很好.然而,由于硅烷单层独特的稳定性,硅烷仍然是表面修饰和表面功能化的理想材料.

### 2.1.3 有机硫的自组装

硫和硒化物与过渡金属表面有很强的亲和力,这可能是因为  $\text{S}$  和  $\text{Se}$  能在金属表面形成多重键的缘故.近几年,关于硫化物在  $\text{Au}$  面上形成自组装单层(SAM)的报道越来越多,它们包括烷基硫醇、二烷基硫醚、二烷基二硫醚、噻吩、巯基吡啶、巯基苯胺、硫酚、半胱氨酸、黄原酸盐、硫代氨基甲酸盐、硫尿、巯基咪唑和硒醇<sup>[5,6]</sup>,其中硫醇/ $\text{Au}$  的自组装单层是最有代表性和研究得最多的体系,因为  $\text{Au}$  合理的情性允许基底在空气中操作时不必顾及可能的沾污.

硫醇/ $\text{Au}$  自组装体系按其结构可以分成 3 个部分(如图 3 所示):第一部分是在基底表面发生化学吸附的端基部分,它通过化学键结合

于基底上,放出的热量(约  $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )可以增加分子的能量,把已经吸附的分子推在一起,形成紧密堆积的有序组装.分子结构的第二部分是烷基链,范德瓦耳斯力引起的链间相互作用放出约  $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  热量,稳定了单分子层的组装,并降低了结构的自由能.如在烷基链中引入极性较大的集团,将有利于长程静电相互作用,从而增加分子组装的多样性.最后一部分是尾基,其有序性、取向度和功能性决定着自组装单层与外界作用的性质.最常见的有甲基 ( $-\text{CH}_3$ ),它们在室温下是热力学不稳定的,但能量仅为几个  $\text{kJ}$  量级(约  $3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).许多极性基团的情况已被研究,好的分子取向要求尾基在  $\text{Au}(111)$  面上的投影足够小,可在  $\sim 0.5\text{nm}$  范围内密堆积,而大的尾基可以稀释在短链硫醇的单分子层中,形成有序性较好的自组装膜.

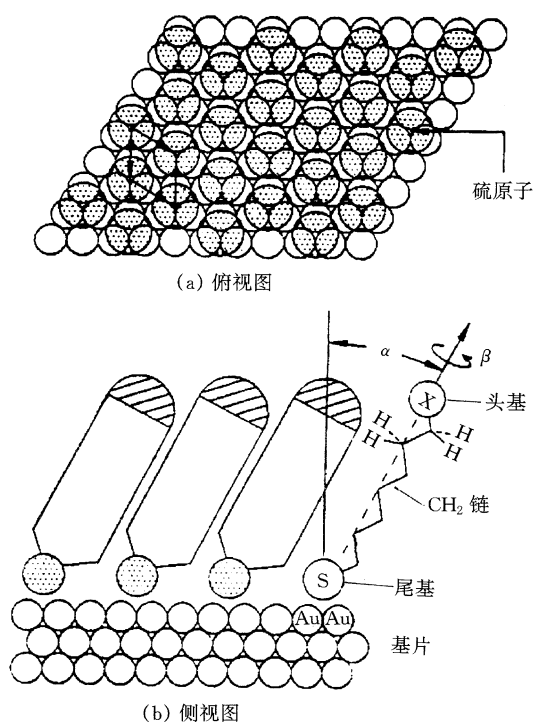
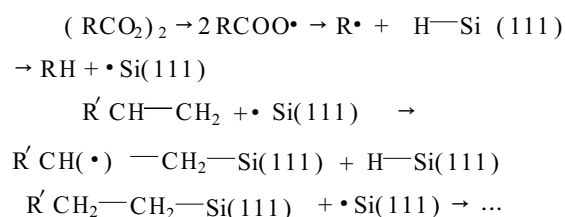


图3 硫醇在  $\text{Au}(111)$  上的自组装单层膜的结构

#### 2.1.4 在硅上的烷基单层膜

最近, Linford 和 Chidsey 首次报道了在单晶硅片上制备通过  $\text{C}-\text{Si}$  键连接的烷基单层<sup>[6,8]</sup>,他用二酰基过氧化物或末端烯烃与硅

表面的  $\text{H}-\text{Si}(111)$  和  $\text{H}-\text{Si}(100)$  进行自由基反应:



尽管这样的自组装单层的密度只有  $n-\text{C}_{33}\text{H}_{68}$  晶体的  $\sim 90\%$ ,表明其中存在相当数量的缺陷,但它能使有机材料和硅直接进行耦合,可在半导体材料表面制备具有光电性能的有机薄膜,因而在有机光电分子器件的制备方面具有巨大的应用价值.

#### 2.2 自组装多层膜

自组装单层膜是二维有序的,薄膜与表面之间不存在界面问题.可是在分子水平上的光电子器件(如二极管、开关、光开关和非线性光学分子器件等)都要求更完美的三维有序结构.自组装多层膜在原理上能满足这种要求,因而分子的多层组装近年来受到越来越多的重视.多层组装是在自组装单层的基础上进行的,它要求在自组装单层的表面进行化学修饰,连接上羟基、羧基、酯基、 $-\text{P}(\text{OH})_3$ 、氨基、卤素

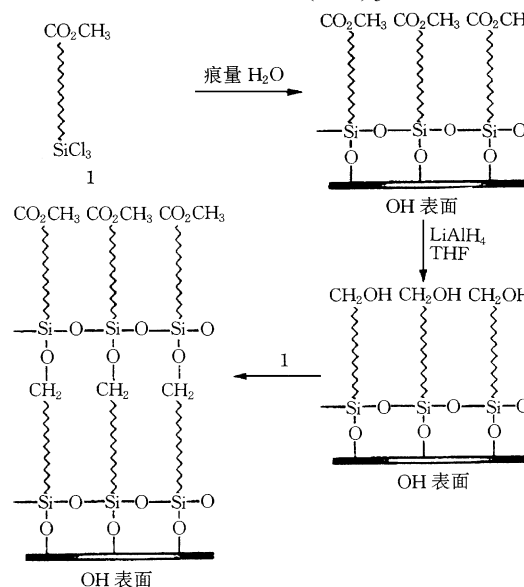


图4 由 23-三氯硅基二十三酸甲酯形成的自组装多层膜

等,这些表面活性基团能够直接用于下一层的组装,或通过化学反应转变成功能基等,从而有利于下一层的组装.得到的功能化表面又可继续进行二次自组装和 functionalization,如此重复可获得多层自组装薄膜<sup>[6]</sup>(如图4所示).这样的多层结构是逐步组装的,因而对其结构可严格加以控制.同时改变层与层之间的功能分子,可获得高度有序的、功能各异的自组装多层结构.

Tillman 等使用多层自组装的方法在硅基片上制备了  $\sim 0.1\mu\text{m}$  的有序膜,其膜厚与层数呈良好的线性关系<sup>[9]</sup>(如图5).

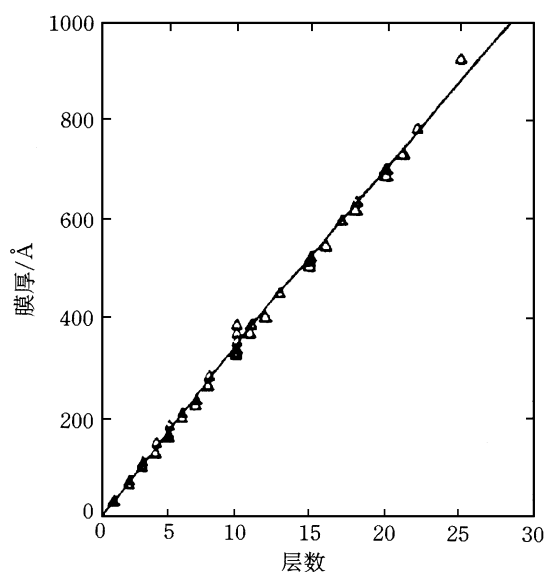


图5 自组装多层膜的膜厚与层数的关系

Rubinstein 和他的同事报道了在金的表面上通过金属-有机配位键进行单层、双层和多层自组装<sup>[10]</sup>.他们首先使用二异羟肟酸的 1,2-环己二硫醚,在 Au 上形成单分子层,使用  $\text{Zr}^{4+}$  或  $\text{Ce}^{4+}$  作为客体离子,与两个四齿配体(二[N-甲基]异羟肟酸),形成 1:2 的配合物,形成多层配位自组装.

### 3 自组装成膜技术的应用

90 年代以前,人们从事自组装技术的工作主要集中在对自组装膜的基础性研究,如成膜性、选择性、稳定性、取向等,研究的背景大多以表面修饰为目的<sup>[6]</sup>.90 年代以后,随着各种介

观现象<sup>[11]</sup>以及扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 技术广泛应用和普及,自组装技术的研究及其应用都得到长足的发展.

#### 3.1 自组装非线性光学分子器件

Marks 和他的同事将自组装技术与甩膜技术和亲核取代 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) 反应相结合,把  $-\text{SiCl}_3$  连接到小分子上并组装成单分子层,然后与含有非线性光学 (NLO) 活性染料的分子进行  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应而进行多层自组装.使用这种方法,他们能在 1h 内连续进行 3 层自组装<sup>[12]</sup>,尽管这样的速度对工业化生产光电子器件来说显得远远不够,但它用甩膜与自组装技术相结合,为自组装膜的应用和发展迈出了可喜的一步.

#### 3.2 自组装有机发光二极管

近年来,有机发光二极管 (LED) 由于成本低、能耗小、制备简单,特别是在多色大屏幕显示方面具有广阔的应用前景而备受人们的关注.LED 除了与材料本身的性能有关外,还与器件的制备工艺有关.用有机小分子材料能制备亮度高、寿命长的器件,需要昂贵的镀膜设备.聚合物发光材料一般通过甩膜法成膜,很难控制膜的有序排列、均一性、厚度和纯度,因而影响了器件的发光效率和寿命.于是人们采用自组装技术来制备 LED,使具有电荷传输和电荷注入功能的单个有机分子宏观有序排列在两个电极之间,这样制备的 LED,既提高了发光效率和使用寿命,又简化了制备工艺,降低了成本.

Marks 用具有自组装功能的三芳胺和联苯类的小分子共价键自组装成高度有序、平整度好的薄膜,用此薄膜组成的 LED 发光效率高,它所发出的蓝光与正常电视一样亮,能与目前最好的有机蓝光 LEDs 相媲美<sup>[13]</sup>.Thomsen 等人用 8,8'-二羟基-5,5'-联喹啉与二甲基锌自组装成超分子体系的 LED<sup>[14]</sup>.美国 MIT 的 Rubner 研究小组用邻菲罗啉的钌配合物  $\text{Ru}(\text{phen})_2^{2+}$  与质子化的聚氨基乙烯 (PEI) 自组装成多层异结构膜,其 LED 的开启电压为 2.5—3.5 V,发光亮度为  $5-20\text{cd}/\text{m}^2$ ,外量子效率为 0.005%,尽管发光效率不高,但与 PPV 自组装成多层膜后,其发光效率有较大改善,亮度可达

70—110cd/m<sup>2</sup>,量子效率为0.05%<sup>[15]</sup>.

### 3.3 自组装分子整流器

无论是理论的准备还是实验室的探索,分子整流器都是研究得最多的分子器件. Onitsuka 等<sup>[16]</sup>在研究聚苯乙烯磺酸钠(SPS)/PPV和聚甲基丙烯酸钠(PMA)/PPV自组装LED的组织 and 发光行为时,发现PMA/PPV器件展示典型的整流行为(即只在正向电压时发光),整流比为 $10^5$ — $10^6$ . Onoda 等<sup>[17]</sup>利用P型和N型两种不同的导电高聚物自组装成均一性好的大面积薄膜,发现自组装的LED开启电压较低,只有1.4V,且显示较强的整流行为,整流比为 $10^2$ — $10^3$ . 美国Chicago大学的Dhirani和Zehner等使用STM技术研究了 $C_6H_5-C-C-C_6H_4-C-C-C_6H_4SH$ 及其衍生物在Au(111)和Ag(111)面上的自组装单层,发现随着共轭链长的增长,吸附到金属表面上的硫原子给电子性能增强,二阶非线性光学系数增大,其整流性能也增强<sup>[18]</sup>.

### 3.4 自组装的分子导线(molecular wires)

分子导线是分子元件与外部联系的桥梁,有效的分子导线的发展将是实现分子电子器件的关键元件.作为分子导线的材料必须满足下列条件:(1)能导电;(2)有一个确定的长度,足以跨越诸如类脂单层或双层膜;(3)含有能够与系统功能单元连接的端点;(4)允许在其连接端点进行氧化还原反应;(5)导线必须与周围绝缘,以阻止电子的任意传输.

美国哥伦比亚的South Carolina大学的Tour和他的同事与Pennsylvania州立大学的Weiss和Allara以及他们的同事合作,使用单分子自组装和STM技术来研究单分子的导电性能<sup>[19]</sup>.他们将乙基取代的4,4'-二(亚苯乙炔基)-苯硫醇插入到正十二烷基硫醇在Au(111)面上的自组装单层中,用STM和高隧道结阻抗(100kM $\Omega$ )的STM研究了它们的电性能,发现插入的自Au(111)面伸出的单分子导线4,4'-二(亚苯乙炔基)-苯硫醇比十二烷基硫醇高大约7Å,并表现出很高的导电性.后来, Tour 又和他的同事又与Yale大学的

Reed和他的同事合作通过自组装技术将1,4-二硫酚分子组装到两个机械控制折断的结电极上,形成静稳定的Au-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-Au结构,直接观察到通过分子的电荷转移.电流-电压曲线有很好的重现性,并在两个偏压方向上都存在大约0.7V的明显的库仑缺口(Coulomb gap),其电导-电压曲线表明电荷转移是分两步进行的.这项技术为单分子结电导的定量研究提供了一个范例,为人类在分子电子学领域的研究迈出了坚实的一步<sup>[20]</sup>.

## 4 存在的问题和发展趋势

分子自组装成膜技术由于具有以上显著的优点和广泛的应用前景,已为各国化学家、物理学家和生物学家所瞩目.然而,自组装的分子电子器件要达到实用的程度,还需要一定的时间.要实现这个目标,首先必须设计和合成具有预期功能的自组装分子的有序结构单元,深刻了解分子结构与功能的关系,这势必要求化学、物理、生物和材料科学的科学家共同深入研究,发展与之相关的理论,同时还必须发展和发现新的自组装体系.现有的自组装技术虽然毋需其他组装技术所要求的繁琐、细致的操作,但用它来形成有序的多层结构并不能像LB膜技术那样容易达到,暴露的尾基必须先用化学方法遮蔽,然后再转化成下一层所要键合的活性基团.这就要求进行某些复杂的化学处理.另外,除硫醇之外,能与Au,Ag等基底牢固结合的官能团还为数不多.这些因素限制了自组装技术的应用.因此要使自组装技术得到长足的发展,首先必须发展多种自组装体系,通过发展多种自组装体系,可获得结构不同、功能各异的自组装膜,从而为研究膜的结构、分子取向、形态与功能的关系提供指导.其次,尚需进一步建立和完善单层膜和多层膜表面的定量表征方法,特别是研究自组装单层和多层的表面的缺陷,这对丰富和发展各种谱学技术具有深刻意义.另外,需要大力发展功能分子在分子水平上的表征技

物理

术和方法,如单分子电导、整流等,使功能分子的研究真正进入分子水平.通过在微观状态下对分子性质的研究,揭示在分子层次上,环境对功能单分子性能的影响.最后,通过对多组分体系自组装的研究,进一步模拟生物体系进行分子的自组装.从而开辟分子器件乃至分子计算机制备和组装的新途径.

总之,分子自组装给分子电子器件的应用带来了希望,也使我们面临挑战.我国在这一领域与发达国家相比还有很大差距.在这方面我们应该加大投入,尽快缩小差距,迎接新世纪分子电子器件的到来.

### 参 考 文 献

[ 1 ] 刘云圻,朱道本.物理,1990,19:260—264  
[ 2 ] Sellinger A, Wess P M, Nguyen A *et al.*, Nature, 1998, 394:256—259  
[ 3 ] Bigelow W C, Pickett D L, Zisman W A. J. Colloid Interface Sci., 1946, 1:513—517  
[ 4 ] Sagiv J. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102:92—98  
[ 5 ] Nuzzo R G, Allara D L. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105:4481—4483  
[ 6 ] Ulman A. Chem. Rev., 1996, 96:1533—1554  
[ 7 ] Bard A J, Abruna H D, Chidsey C E *et al.* J. Phys. Chem., 1993, 97:7147—7173

[ 8 ] Linford M R, Chidsey C E D. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115:12631—12632  
[ 9 ] Tillman N, Ulman A, Penner T L. Langmuir, 1989, 5:101—111  
[ 10 ] Hatzor A, Moav T, Rubinstein I *et al.* The 2nd Asian Symposium on Organized Molecular Films for Electronics and Photonics. 北京:北京大学出版社, 1998, 39—40  
[ 11 ] Ronald P A, Thomas B, Matt D *et al.* Science, 1996, 272:1323—1325  
[ 12 ] Lin W, Yitzchaik S, Durbin M K *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34:1497—1499  
[ 13 ] Robert F. Science, 1998, 279:1135  
[ 14 ] Thomsen D L, Papadimitrakopoulos F. Macromol. Symp., 1997, 125:143  
[ 15 ] Lee J K, Yoo D S, Handy E S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69:1686—1689  
[ 16 ] Onitsuka O, Fou A C, Ferreira M *et al.* J. Appl. Phys., 1996, 80:4067—4071  
[ 17 ] Onoda M, Yoshino K. J. Appl. Phys., 1995, 78:4456—4462  
[ 18 ] Dhirani A, Lin P - H, Guyot - Sionnest P *et al.* J. Chem. Phys., 1997, 106:5249—5253  
[ 19 ] Bumm L A., Arnold J J, Cygan T M *et al.* Science, 1996, 271:1705—1707  
[ 20 ] Reed M A, Zhou C, Muller C J *et al.* Science, 1997, 278:252—254

• 信息服务 •

## 征 文 启 事

第十届中国固态离子学学术讨论会与亚洲固态离子学学术讨论会将合并于2000年10月29日至11月4日在福州举行.热烈欢迎国内同行踊跃投稿(未曾发表过的固态离子学领域的研究论文)并参加会议.福州大学受托将承办此次会议.

联系人:王文继,蔡增良

通信地址:福州市工业路523,福州大学化学系

邮编:350002

中国硅酸盐学会固态离子学分会  
1999年9月