

二氧化硅及其硅烷自组装膜微观摩擦力与 粘着力的研究(I)^{*} 摩擦力的实验与分析

钱林茂 雒建斌 温诗铸

(清华大学摩擦学国家重点实验室 北京 100084)

萧旭东

(香港科技大学物理系 , 香港)

(2000 年 6 月 8 日收到)

使用原子力/摩擦力显微镜在 5%—99% 的相对湿度范围 , 研究了二氧化硅和二氧化硅基体上十八烷基三甲氧基硅烷自组装膜(简称 OTE SAM/SiO₂)表面摩擦力和粘着力随湿度的变化规律 . 实验表明 OTE SAM/SiO₂ 不仅能明显改善二氧化硅基体表面的摩擦性能 , 而且在 200 nN(接触区 Hertz 压力约为 0.8 GPa) 的载荷条件下表现出良好的抗磨性能 . 由于强的亲水性 , 二氧化硅表面的摩擦力随湿度的增大先逐渐增大 , 然后急剧减小 . 相反 , OTE SAM/SiO₂ 由于其良好的斥水性 , 表面的摩擦力在高湿度条件下略有减小 , 它可望成为微型机械和高速磁记录系统中较为理想的边界润滑剂 .

关键词 : 固体表面的物理性能 , 分子膜 , 纳米摩擦学

PACC : 6860 , 6817

1 引 言

随着纳米科学和技术的快速发展 , 特别是微型机械、微型电机和高速磁存贮技术的发展 , 迫切需要研制适用于低摩擦和零磨损的润滑剂 . 由于微型机械中 , 运动间隙要求保持在纳米量级(典型的间隙为 10—100 nm) , 因此在研究纳米级薄膜润滑的特性问题^[1,2] 的基础上 , 尤其需要研制化学吸附的排列有序致密的表面单分子膜 . 这种单分子膜不仅需要具有强的斥水性和低的表面能以减小表面张力 , 还需低的摩擦力、良好的耐磨性和化学稳定性 , 以及对环境条件(如温度和湿度) 和外加载荷变化的适应性 , 以利于设备在不同的环境下正常工作 .

由于大部分微型机械都是由硅材料制成 , 因此迫切需要研制一种用于二氧化硅表面润滑的边界润滑剂 . 一方面 , 十八烷基三甲氧基硅烷(octadecyltrimethoxysilane , 化学式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 简称 OTE)自组装膜(self assembled monolayer , 简称

SAM) 能与二氧化硅基体形成强的共价键 , 具有良好的抗磨性能 ; 另外 , 二氧化硅基体上 OTE SAM (简称 OTE SAM/SiO₂) 可以改善二氧化硅基体的摩擦性能 , 减小摩擦力^[3] . 因此 , OTE SAM/SiO₂ 有望成为微型机械和高速磁存贮系统中较为理想的边界润滑剂 .

尽管已有学者对亲水二氧化硅和斥水有机膜表面摩擦力和粘着力的湿度效应进行了实验探讨 , 如 Fujihira 等人^[4] 在 10%—50% 的相对湿度区域 , 使用摩擦力显微镜(FFM) 研究了二氧化硅和二氧化硅表面氟代羧酸(化学式为 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOH}$, 简称 PFECA) 和十八烷基三氯硅烷(化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$, 简称 OTS) 混合 LB 膜的摩擦力和粘着力随湿度变化的规律 ; Binggeli 和 Mate^[5,6] 在 75%—95% 的相对湿度范围 , 使用 FFM 对二氧化硅和全氟聚醚(perfluoropolyether , 简称 PFPE) 膜表面的摩擦力和粘着力的湿度效应进行了探讨 . 但他们实验涉及的湿度范围较窄 , 且缺乏实验结果的理论分析 . 另外 , 迄今尚未见到有关 OTE SAM/SiO₂

* 国家自然科学基金(批准号 59735110) 资助的课题 .

表面摩擦力的湿度效应的研究报道.

本文使用原子力/摩擦力显微镜(AFM/FFM)研究了二氧化硅和 OTE SAM/SiO₂ 表面摩擦性能的位置效应, 考察了两种样品表面的磨损性能, 在较宽的相对湿度范围(5%—99%)内, 研究了二氧化硅和 OTE SAM/SiO₂ 表面摩擦力随湿度的变化规律. 在摩擦力测量实验中, 外加载荷从 0 到 100 nN 连续增加, 以研究在每个相对湿度下摩擦力随载荷的变化趋势.

2 材料与方法

实验用仪器是一台自制的 Beetle 型 AFM/FFM^[7] 工作原理如图 1 所示. 其电控部分和操作软件由 RHK 公司(RHK technology, Rochester Hills, MI, USA)提供. 四象限光强检测器可同时检测摩擦力信号(针尖微悬臂的扭转) 和正压力信号(针尖微悬臂的弯曲). 针尖微悬臂的变形量乘以针尖的弯曲刚度即可计算出针尖所受的外加载荷. 由于针尖的确切扭转刚度是一个未知量, 实验中测得的摩擦力只是一个相对的大小.

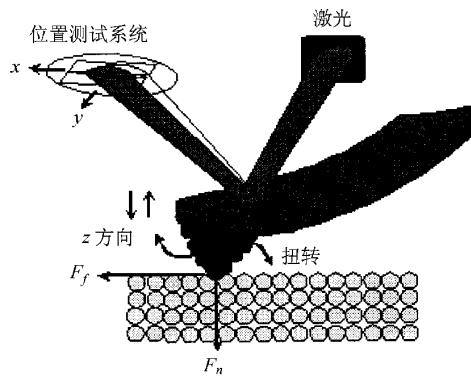


图 1 激光检测 AFM/FFM 的工作原理图

为了得到摩擦力随载荷的变化曲线, 在摩擦力测试中, 先关闭反馈环, 通过改变施加在压电晶体上的电压来改变所加的外载荷. 摩擦力测试时, 针尖在 40 nm 的线上沿 x 方向往复扫描. 在每次摩擦力扫描过程中, 载荷按线性规律变化. 在给定载荷下, 针尖沿 x 方向前或后扫描, 针尖的扭转变形同时被测定. 前后扫描的扭转信号的差值为摩擦力信号大小的两倍. 这样, 通过对 x 方向上的摩擦力信号取均值, 就可以得到一条摩擦力信号随载荷的变化曲线.

实验中样品为云母、SiO₂ 和 OTE SAM/SiO₂. 其中云母基体经新鲜解理后 2—48 h 内备用. 二氧化硅片制备时首先在三氯甲烷、酒精和丙酮中各超声清洗 10 min, 除去表面的有机杂质. 然后浸入按体积比 5:1:1 制成的二次去离子水、37% 浓度的浓盐酸和双氧水的溶液中加热至 80℃ 并保温 5 min, 以去除硅表面的氧化层. 最后, 将二氧化硅片浸入按体积比 6:1:1 制成的二次去离子水、氨水和双氧水的溶液中加热至 80℃ 并保温 5 min, 使得硅片表面羟基化.

OTE 试剂从 Aldrich 化学公司(Milwaukee, WI, USA)购得, 每次使用前均由 0.2 μm 孔径的 TPF E 薄膜过滤. 实验中所用的二次去离子水由家用去离子水发生器产生, 电阻率为 18.2 MΩ·cm. 四氢呋喃(tetrahydrofuran, 简称 THF)和环氧己烷的纯度为光谱纯. 制备预水解液和自组装膜所用的玻璃器皿都经过重铬酸钾和浓硫酸配制的洗液清洗.

OTE SAM/SiO₂ 的制备分两步完成, 第一步是预水解液的配制, 第二步是 OTE SAM/SiO₂ 的成膜. 首先, 将 0.2 g 的 OTE 试剂和 5 ml 浓度为 1N 的盐酸加入 20 ml 的 THF 中配制预水解液. 所配制的预水解液在室温下搅拌 4 天. 在制备自组装膜之前, 预水解液需要经过 0.2 μm 孔径的 TPF E 薄膜过滤. 然后, 准备一干净的玻璃烧杯, 将过滤后的预水解液按体积比 1:20 稀释到环氧己烷中. 新鲜清洁的硅片浸入到稀释液中组装 10 min. 膜的组装在室温下进行. 组装好的硅片立即用大量的新鲜环氧己烷冲洗, 以去掉表面的物理吸附层. 最后, 样品在 120℃ 加热炉中烘烤 2 h 以固化成膜.

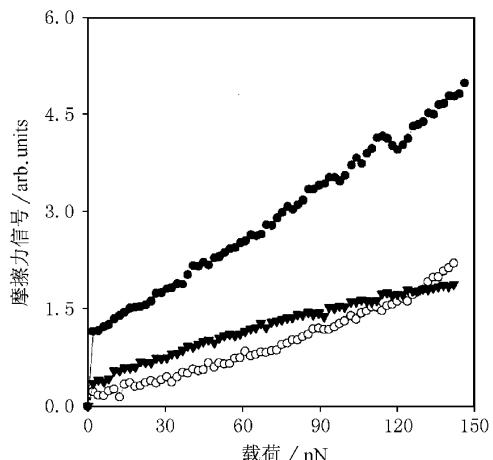
在用 AFM/FFM 进行测试之前, 使用 NRL 接触角测量仪测量了样品表面与水的接触角. 结果表明 OTE SAM/SiO₂ 表面的接触角为 108°, 而云母和二氧化硅表面的接触角小于 4°.

在 AFM/FFM 实验中, 首先需将新的清洁氮化硅针尖在新解理的云母表面磨钝, 以避免针尖磨损在实验中对测量结果的影响. 实验中, 在最大载荷为 150 nN 的条件下重复摩擦扫描, 直至氮化硅针尖摩擦力信号随载荷的变化曲线趋于稳定态. 实验在一个封闭的有机玻璃盒子里进行, 湿度可以通过调节干燥的流动空气和水蒸汽的量来控制. 实验中温度保持在 21℃.

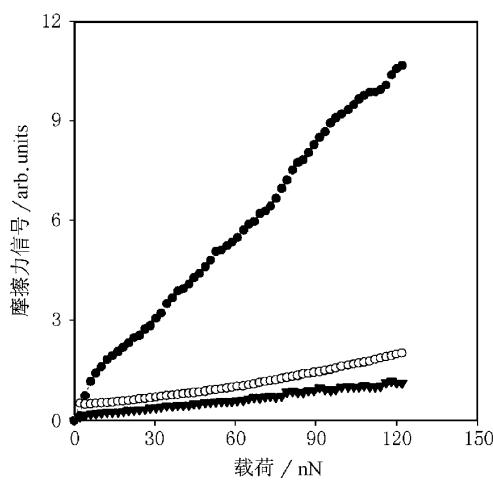
3 结果与讨论

3.1 典型的微观摩擦力信号曲线分析

图2示出云母、清洁二氧化硅和 OTE SAM/SiO₂ 三种样品表面摩擦力信号随载荷的变化曲线。如图2(a)所示,在不同样品表面,零载荷条件下均有一个初始摩擦力,这一点和宏观干摩擦条件下不同。这种初始摩擦力不是由外载荷引起的,而是由粘着力 F_{ad} 引起的。参考宏观条件下的摩擦二项式定律^[8],微摩擦条件下摩擦力 F 随载荷 W 的变化规



(a) 相对湿度为 5%



(b) 相对湿度为 50%

图2 二氧化硅、OTE SAM/SiO₂ 和云母表面摩擦力随载荷的变化曲线 温度为 21℃, ●为 SiO₂, ○为 OTE/SiO₂, ▼为云母

律可由下式描述:

$$F = f \cdot W + \alpha \cdot F_{ad}, \quad (1)$$

其中 f 为摩擦系数, 表现为摩擦力随载荷变化曲线线性段的斜率; α 为粘着力系数, 反映了粘着力对摩擦力的影响程度, 它与滑动速度、环境温度和湿度、界面状况均有关, $\alpha \cdot F_{ad}$ 表现为摩擦力曲线中零载荷时的初始摩擦力。(1)式表明, 在微摩擦条件下, 由于粘着力和外加载荷在同一数量级, 其对摩擦力的影响不能忽略。剪切过程中 AFM/FFM 针尖所受的摩擦力由两部分构成: 一部分与外加载荷成正比, 另一部分取决于接触界面上的粘着力。当载荷足够大时, $\alpha \cdot F_{ad}$ 可以忽略, (1)式可以简化为宏观摩擦条件下熟悉的形式:

$$F = f \cdot W, \quad (2)$$

即摩擦力与外加载荷成正比。

另外, 从图2(a)还可发现在相对湿度 5% 条件下, OTE SAM/SiO₂ 表面的摩擦力信号约为清洁二氧化硅表面摩擦力信号的 40%。当相对湿度提高到 50% 时, 如图2(b)所示, OTE SAM/SiO₂ 表面的摩擦力信号约为清洁二氧化硅表面摩擦力信号的 20%。这表明当湿度增加时, 二氧化硅表面的摩擦力信号增加, 云母表面的摩擦力信号有所减小, 而 OTE SAM/SiO₂ 的摩擦性能基本不变。

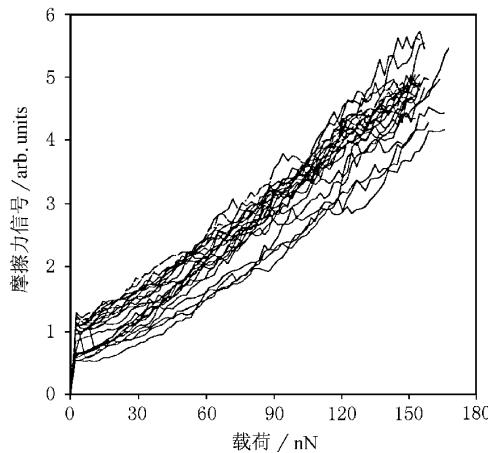
3.2 位置效应

当改变实验条件而使针尖重新接近样品表面时, 不可能使针尖在同一位置进行测试。即每次实验条件和样品位置会发生变化, 从而引起实验结果的变化。因此, 在研究样品摩擦特性随实验条件的变化前, 必须首先研究清洁二氧化硅和 OTE SAM/SiO₂ 表面摩擦力信号的位置效应。

本实验在一个清洁二氧化硅样品表面选择了 32 个不同位置, 用同一个针尖在相同的实验条件下进行摩擦力测试, 所得摩擦力随载荷的变化曲线示于图3(a)。结果表明摩擦曲线的斜率(相当于摩擦系数)具有很好的重复性, 实验曲线斜率大致在 $\pm 10\%$ 的范围内波动。测量误差主要是由初始粘着力的微小波动造成的。

同样, 在一个 OTE SAM/SiO₂ 表面选择了 200 个不同的位置, 用同一个针尖在相同的实验条件下进行摩擦力测试, 所得摩擦力随载荷的变化曲线示于图3(b)。和图3(a)的测量结果类似, 摩擦曲线的斜率具有很好的重复性, 实验曲线斜率大致在 $\pm 10\%$ 的范围内波动。测量误差同样是由初始粘着力的微小波动造成的。

力的微小波动造成。另外,对于不同的二氧化硅和 OTE SAM/SiO₂ 表面,当使用同一个针尖在不同的位置测试时,摩擦系数也基本上是稳定的,其误差范围大致在 $\pm 10\%$ 。



(a)二氧化硅表面

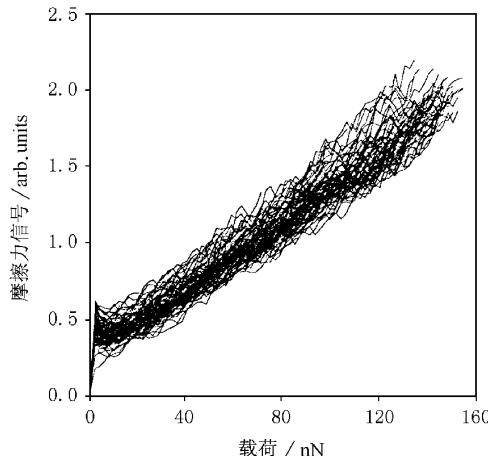
(b)OTE SAM/SiO₂ 表面

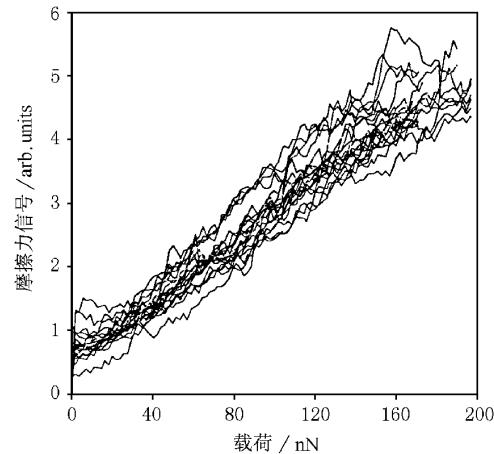
图3 摩擦力随载荷变化的位置效应 相对湿度为5%,温度为21℃

根据以上的实验结果可知二氧化硅和 OTE SAM/SiO₂ 表面的摩擦系数基本上是一个稳定的值,随测量位置的变化不大。

3.3 磨损效应

在研究二氧化硅和 OTE SAM 膜的摩擦性能之前,首先应研究其磨损性能,找到样品破坏的临界载荷。选用 200 nN 的外加载荷,在同一个位置重复摩擦扫描 20 次,观察摩擦力曲线的变化趋势。实验结果如图 4 所示。

在二氧化硅表面的测试结果如图 4(a)所示,在 200 nN 的载荷条件下,经过 20 次摩擦扫描,摩擦力随载荷的变化曲线基本上重合,其摩擦性能没有明显变化。Bhushan 和 Kulkarni^[9] 使用 AFM/FFM, 采用金刚石针尖研究过二氧化硅表面的耐磨性能,发现二氧化硅表面发生破坏的临界载荷约为 18 μ N。在本实验中,仪器所能施加的最大外载约为 220 nN, 远低于二氧化硅表面发生破坏的临界载荷,因此图 4(a)中摩擦力随载荷的变化曲线基本上呈线性,即未发生材料的破坏。



(a)二氧化硅表面

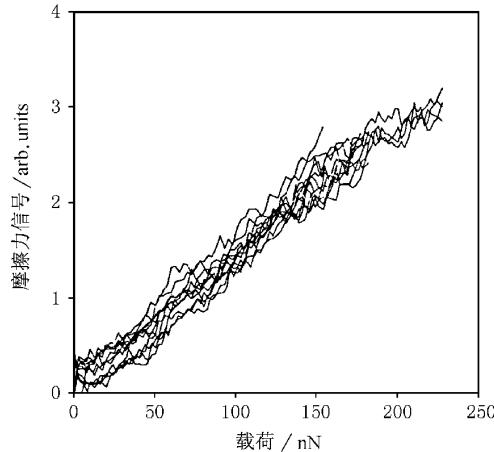
(b)OTE SAM/SiO₂ 表面

图4 摩擦力随载荷变化的磨损效应 相对湿度为5%,温度为21℃

在 OTE SAM/SiO₂ 表面的测试结果如图 4(b)所示,在 220 nN 的载荷条件下,经过 20 次摩擦扫描,摩擦力随载荷的变化曲线也基本上重合,其摩擦

性能没有明显变化,即二氧化硅表面的 OTE SAM 膜没有被破坏。

以上的实验结果表明在 200 nN 的载荷范围内,微观摩擦力随载荷的变化曲线基本上是线性的,这一点和宏观的摩擦规律一致。OTE SAM/SiO₂ 具有较好的抗磨性能,在本实验范围内,未找到使 OTE SAM/SiO₂ 发生破坏的临界载荷。

3.4 湿度对摩擦力的影响

在摩擦力的湿度效应实验中,在一个相对湿度点,至少重复 20 次摩擦力测试实验。目前图中所示数据是这些测试结果的平均值。图 5 和图 6 分别示出二氧化硅和 OTE SAM/SiO₂ 表面摩擦力随相对

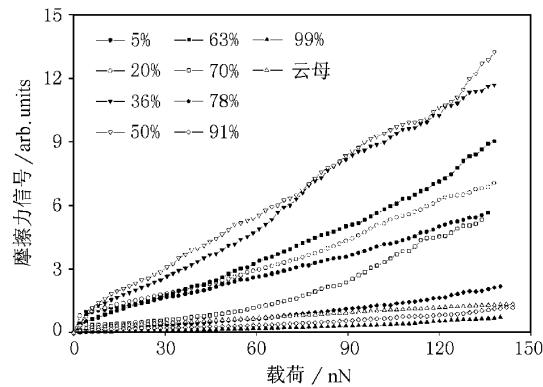


图 5 二氧化硅表面摩擦力随湿度的变化曲线 温度为 21℃

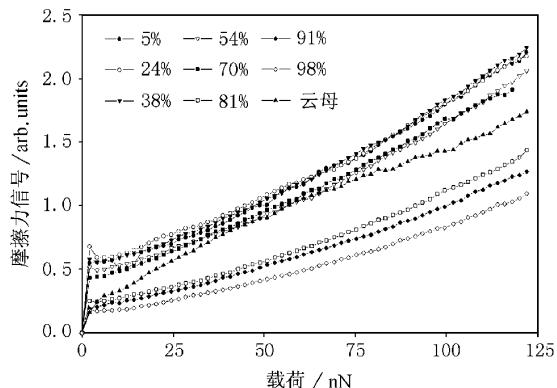


图 6 OTE SAM/SiO₂ 表面摩擦力随湿度的变化曲线 温度为 21℃

湿度的变化曲线。二者对比可见,在同等载荷下,二氧化硅表面的摩擦力远大于 OTE 表面,同时,二氧化硅表面的初始摩擦力也大于 OTE 表面,这主要是由于粘着力造成。从图 7 可见,当相对湿度在 5%—50% 范围内,二氧化硅表面的摩擦力逐渐增大时,当

相对湿度继续从 50% 增大至 98% 时,摩擦力急剧减小。而在 OTE 表面,在 5%—50% 湿度范围内,摩擦力基本没变化;而在 50%—99% 湿度范围内,摩擦力随湿度逐渐减小。

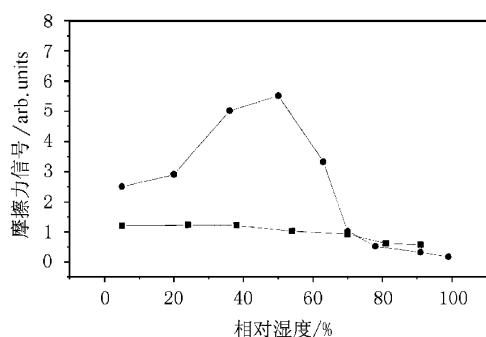


图 7 摩擦力随相对湿度的变化曲线 温度为 21℃,载荷为 60 nN,●为 SiO₂,■为 OTS SAM

当 AFM/FFM 针尖在样品表面进行摩擦扫描时,针尖和样品表面之间的接触变形可由 JKR 模型精确地描述^[10]。它们之间的摩擦力可以分为两部分,一部分是针尖和样品在中心区域(固体-固体接触)的剪切力,另一部分是针尖和水膜之间(固体-液体-固体)的剪切力。

从图 5 曲线的斜率可看出,在亲水二氧化硅表面,随湿度的变化,不仅初始摩擦力变化,而且摩擦系数也发生变化。在 5%—50% 相对湿度范围内,随相对湿度的增大,表面张力和粘着力逐渐增大,导致初始摩擦力的增大。另外,由于靠近壁面的液体分子膜具有类固态的特性,即排列趋于有序而且和基体的吸附力较强^[11,12],二氧化硅表面单层水分子膜的形成和逐渐长大,可能会增大剪切过程中的摩擦阻力。然而,在 50%—98% 的高湿度范围,一方面由于接触区水膜减弱了范德瓦耳斯力和基本键合力,使得接触区的粘着力减小,导致初始摩擦力减小;另一方面,由于水膜急剧增厚后具有流体膜的润滑作用,使得摩擦系数随相对湿度的增大而逐渐减小。

在 OTE SAM/SiO₂ 表面,在 5%—98% 湿度范围内,随相对湿度的增大,水膜半径略有增大而粘着力基本不变。因此,在低于 50% 的相对湿度,摩擦力随湿度的增大基本不变。然而,在 50%—98% 的高相对湿度范围,随湿度的增大,接触区水分子可能会嵌入 OTE SAM/SiO₂ 并削弱了 OTE 分子之间的键合力以及 OTE 分子和基体表面之间的结合力,这样 OTE 分子在摩擦扫描中就易于变形甚至移动。即

OTE 膜在高湿度下会变软,易于剪切。另外,在摩擦扫描过程中,OTE 分子可能会从样品表面转移到氮化硅针尖表面,对针尖进行修饰,从而减弱针尖和 OTE SAM/SiO₂ 表面的粘着力,使针尖易于在 OTE SAM/SiO₂ 表面滑动。因此,由于针尖在摩擦过程中被 OTE 分子修饰以及 OTE SAM/SiO₂ 在高湿度下的软化,摩擦力随湿度的增大而逐渐减小。

由以上的实验结果还可以看出,在 5%—98% 的湿度范围,当载荷为 120 nN 时,OTE SAM/SiO₂ 表面的摩擦力信号在 1—2 V 范围内变化,而二氧化硅表面摩擦力信号的变化范围则为 0.7—12 V,这表明相对湿度对二氧化硅表面摩擦力的影响比对 OTE SAM/SiO₂ 表面的影响大。另外,在 5%—63% 的常见湿度范围,当载荷为 120 nN 时,OTE SAM/SiO₂ 表面的摩擦信号为 1.5—2 V,远低于同样实验条件下二氧化硅表面的 6—12 V,表明 OTE SAM/SiO₂ 可以减小二氧化硅基体表面的摩擦力,改善其摩擦特性,因而有望成为微型机械和高速磁记录系统中理想的边界润滑剂。

4 结 论

在微摩擦过程中,粘着力对摩擦力的影响不容忽视。微摩擦条件下摩擦力 F 随载荷 W 的变化规律可由(1)式描述。

二氧化硅和 OTE SAM/SiO₂ 表面摩擦力随载荷的变化曲线重复性较好,摩擦力和测试位置关系

不大,摩擦力随载荷的变化曲线基本上为线性;OTE SAM/SiO₂ 具有良好的抗磨性能。

随湿度的增大,二氧化硅表面由于其强的亲水性,会形成较大的水膜,从而产生较大的表面张力。在湿度的增大过程中,由于水膜的形成、扩展和增厚,使得二氧化硅表面的摩擦力表现出先增大后减小的马鞍形的变化趋势。与此相反,在斥水的 OTE 表面,水膜表面张力的影响被大大减弱。由于扫描过程中针尖的修饰作用,在 50%—98% 湿度范围,OTE 膜表面的摩擦力随湿度的增大而逐渐减小。

- [1] J. B. Luo, S. Z. Wen, P. Huang, *Wear*, **194**(1994), 107.
- [2] J. B. Luo, S. Z. Wen, *Science in China (Series A)*, **35**(1996), 1312.
- [3] F. Tian, X. D. Xiao, M. T. Loy *et al.*, *Langmuir*, **15**(1) (1999), 244.
- [4] F. Masamichi, A. Daisuke, Y. Okabe *et al.*, *Chem. Lett.*, **7** (1996), 499.
- [5] M. Binggeli, C. M. Mate, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 415.
- [6] M. Binggeli, C. M. Mate, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13**(1995), 1312.
- [7] X. D. Xiao, J. Hu, D. H. Charych, *Langmuir*, **12**(1996), 235.
- [8] S. Z. Wen, *Principle of Tribology* (Tsinghua University Press, Beijing, 1999), pp. 46—49 (in Chinese) [温诗铸,摩擦学原理 (清华大学出版社,北京,1999),第 46—49 页].
- [9] B. Bhushan, A. V. Kulkarni, *Thin Solid Films*, **278**(1996), 49.
- [10] J. Hu, X. D. Xiao, D. F. Ogletree *et al.*, *Surface Science*, **327** (1995), 358.
- [11] Y. Z. Hu, H. Wang, Y. Guo *et al.*, *Wear*, **196**(1996), 243.
- [12] Y. Z. Hu, H. Wang, Y. Guo *et al.*, *Wear*, **196**(1996), 249.

STUDY ON MICRO FRICTION AND ADHESION FORCE OF OTS SELF-ASSEMBLED FILM(I)^{*}

EXPERIMENT AND ANALYSIS OF FRICTION

QIAN LIN-MAO LUO JIAN-BIN WEN SHI-ZHU

(State Key Laboratory of Tribology , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

XIAO XU-DONG

(Department of Physics , Hong Kong University of Science and Technology , Hong Kong , China)

(Received 8 June 2000)

ABSTRACT

The friction and adhesion characteristics of the self-assembled film of octadecyltrime-thoxysilane (OTE SAM) on the surface of SiO_2 under the relative humidity of 5%—99% were studied using atomic force microscopy/friction force microscopy (AFM/FFM). Experimental results indicate that OTE SAM can not only improve the tribological properties of SiO_2 surface, but also show well anti-wear properties under the pressure of the load of 200 nN, or Hertz pressure of 0.8 GPa. Due to the strong hydrophilicity, the friction force between the FFM tip and SiO_2 surface increases with the relative humidity when it is lower than 50% HR and then decreases sharply. However, due to the well hydrophobe property of OTE SAM, the friction force between FFM tip and the surface of OTE SAM is much lower than that of the FFM/ SiO_2 surface and slightly decrease with relative humidity. Therefore, OTE SAM will be a good boundary lubricant of high speed recording system.

Keywords : mechanical properties of solid surface , monolayers , nano-tribology

PACC : 6860 , 6817

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59735110).