

XPS- IN AFM-PREISKAVA SILICIJEVIH POVRŠIN, MODIFICIRANIH Z RAZLIČNIMI AMINOSILANI

Gregor Jakša¹, Bogdan Štefane², Janez Kovač¹

ZNANSTVENI ČLANEK

¹Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

²Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Večna pot 113, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Namen raziskav je bil priprava in karakterizacija modificiranih silicijevih površin z aminopropilsilani, ki imajo različno število vezavnih mest: 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTMS), 3-aminopropildietoksimetilsilan (APRDMS) in 3-aminopropiletoksimetilsilan (APREMS). Samourejajoče molekule aminosilanov smo nanašali iz toluena pri različnih reakcijskih razmerah. Elementno sestavo modificirane površine in vrsto kemijske vezi smo ugotovili z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS). Morfologijo modificirane površine smo preučili z mikroskopijo na atomsko silo (AFM). Naši rezultati kažejo, da je polimerizacija aminosilanov in posledično debelina aminosilanske plasti odvisna od števila vezavnih mest molekule. APTMS, ki ima tri vezavna mesta, reagira s silicijevim oksidom najintenzivneje in tvori debele plasti; manj intenzivno reakcijo smo opazili ob uporabi APRDMS-molekul z dvema vezavnima mestoma; in najmanj intenzivno ob uporabi APREMS-molekul z enim vezavnim mestom.

Ključne besede: aminosilani, silicij, XPS, AFM, APTMS, APS

XPS and AFM characterization of different aminosilanes bonded on silicon surface

ABSTRACT

The purpose of this study was the preparation and characterization of a silicon surface modified with aminopropylsilanes with different number of bonding sites: 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), 3-aminopropyl-diethoxymethylsilane (APRDMS) and 3-aminopropylethoxydimethylsilane (APREMS). We deposited the self-assembled layers from a solution of aminosilanes in toluene under various reaction conditions. The surface composition and the chemical bonding were determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the surface morphology was investigated using atomic force microscopy (AFM). Our results show that the polymerization of aminosilanes and consequently the thickness of aminosilane layer depend on the number of possible bonding sites of the aminosilane molecule. The APTMS with three bonding sites reacted the most intensively with the Si-oxide layer; a less intensive reaction was observed for the APRDMS with two bonding sites; and the least intensive reaction was observed for the APREMS having one bonding site.

Keywords: aminosilanes, silicon, XPS, AFM, APTMS, APS

1 UVOD

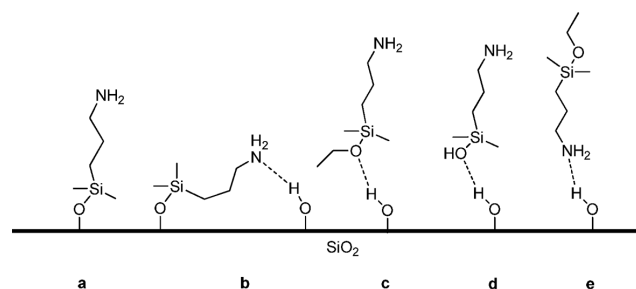
Aminosilani se že dalj časa uporabljajo za modifikacijo različnih površin (silicij, aluminij, titan), saj omogočajo adhezijo med anorganskimi materiali in organskimi molekulami. Površine, modificirane z aminosilani, so uporabne na različnih področjih. Pomembne so v kromatografiji [1], uporabne v biosenzoriki (vezava DNA, proteinov ...) [2–4], v medicini [5], za vezavo kovinskih nanodelcev [6], v senzoriki za detekcijo specifičnih plinov [7] in eksplozivov [8–10] itd.

Aminosilani, s splošno formulo $R-Si-X_n$, so sestavljeni iz silicijevega atoma, na katerega je vezana ena ali več reaktivnih skupin ($X =$ halogen ali aloksi skupina) in organskega dela z aminske skupino ($R =$ alkil ali aril amin). Aminosilani so samourejajoče molekule in narava molekul je takšna, da po določenem času same tvorijo mono- ali večplastno strukturo na površini. Navadno jih nanašamo iz raztopin (nekaj mM raztopina aminosilanov v organskem topilu).

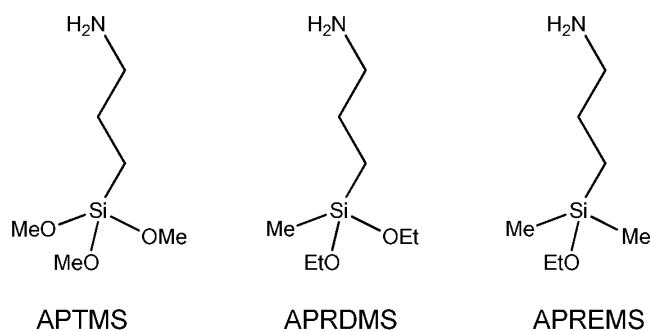
Aminosilani se lahko na oksidirano površino kovin vežejo na različne načine. Na **sliki 1** so prikazani različni tipi interakcij med aminosilani in površino SiO_2 . Na splošno pride pri vezavi najprej do hidrolize reaktivnih skupin oz. vezavnih mest ($Si-X$) in nastanka silanolnih skupin ($Si-OH$). Sledi vezava takšnih molekul na hidroksilne skupine podlage in posledično eliminacija vode [11]. Pri tem pride do tvorbe stabilne kovalentne vezi med aminosilanom in podlago (**slika 1a**); to reakcijo imenujemo silanizacija. Poleg silanizacije pa lahko pride tudi do Van der Waalsovih interakcij med stranskimi skupinami ali tvorbe vodikovih vezi (**slika 1b–e**).

Dodatek vode v reakcijsko zmes dodatno pospeši hidrolizo reaktivnih skupin aminosilanov – tvorba silanolnih skupin ($Si-OH$), ki lahko kondenzirajo s silanolnimi skupinami drugih molekul (tvorba siloksnanskih vezi: $Si-O-Si$). Tako pride do polimerizacije aminosilanov in nastanka aglomeratov že v raztopini. Tudi molekule vode lahko ostanejo vezane na površino preko vodikovih vezi in povzročajo težave pri tvorbi homogenih aminosilanskih plasti.

Na samo količino nanosa, homogenost plasti in morfologijo površine vpliva veliko dejavnikov. Obstaja kar nekaj študij o optimizaciji parametrov modifikacije: modifikacija z različnimi aminosilani [11, 12],



Slika 1: Različne možnosti vezave aminosilanov (APREMS) na površino SiO_2



Slika 2: Struktura uporabljenih aminosilanov

različne koncentracije aminosilanov [13], temperatura in čas nanosa [13–15], vpliv vode/hidroliza [16], vpliv topila na nanos [17, 18] itd.

Čeprav so razmere pri nanosu precej raziskane, jih je zaradi vpliva velikega števila različnih parametrov težko kontrolirati in ponoviti. Na splošno naj bi bile z aminosilani modificirane silicijeve površine homogene, vendar ni vedno tako. Prisotne nehomogenosti na modificirani površini lahko znatno vplivajo na uporabne lastnosti.

Namen naše raziskave je bil ugotoviti, kako vpliva število vezavnih mest aminosilanov na količino nanosa, polimerizacijo molekul in morfologijo modificirane silicijeve površine. Poleg uporabe aminosilanov z različnim številom vezavnih mest smo preučevali tudi vpliv časa na količino nanosa aminosilanov. Silicijevo rezino smo modificirali s tremi aminosilani, ki imajo različno število vezavnih mest. 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) ima tri alkoksi skupine, torej tri mogoča vezavna mesta, 3-aminopropildietoksimetilsilan (APRDMS) ima dve vezavni mesti in 3-aminopropiletoksidimetilsilan (APREMS) ima eno vezavno mesto (**slika 2**). Molekule, ki imajo več vezavnih mest, izražajo močnejšo težnjo po povezovanju in polimerizaciji – posledično tvorijo debelejšje plasti (APTMS). Ob uporabi molekule z enim vezavnim mestom je reakcijo lažje kontrolirati in predvsem dobimo zelo tanke plasti (≈ 1 monoplast).

Po modifikaciji smo površine označili z uporabo površinskih analiznih metod. Z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) smo ugotovili elementno sestavo površine, kemijsko stanje atomov na površini (vrsta kemijske vezi) in debelino aminosilanske plasti. Morfologijo modificirane površine in hrapavost površine smo ugotovili z mikroskopijo na atomsko silo (AFM).

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Modifikacija silicijevih rezin

Preučevali smo vezavo aminosilanov na silicijeve rezine (monokristal <111>). Pred modifikacijo smo

površine očistili in reducirali z razredčeno raztopino HF (HF : deionizirana voda = 1 : 10), sprali z deionizirano vodo, posušili (100 °C, 30 min) in ponovno oksidirali s kisikovo plazmo (1 min, $p = 50$ Pa, $P = 200$ W). Sveže oksidirane silicijeve rezine smo nato modificirali v zaprti Schlenkovi posodi. Silanizacijo smo izvajali v 3 mM raztopini aminosilanov v suhem toluenu pri 25 °C in različnih časih nanašanja ((1, 3, 6 in 22) h). Po modifikaciji smo s površine sprali fizesorbirane aminosilanske molekule (z nekaj mililitri toluena in etanola) in vzorce sušili 20 min pri 80 °C.

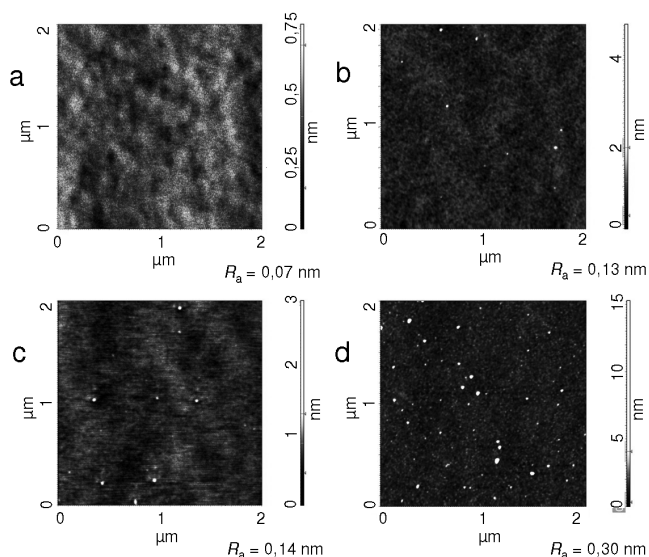
2.2 Analiza površin

Elementno sestavo modificiranih površin in vrsto kemijske vezi smo ugotovili z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS). Analizo smo izvedli na XPS-spektrometru proizvajalca Physical Electronics Inc., model TFA XPS, opremljenim z monokromatiziranim aluminijevim izvirom rentgenske svetlobe pri energiji 1 486,7 eV [19]. Analiza je potekala v ultravisokem vakuumu, ki je bil med analizo okoli 10^{-7} Pa. V dobljenem spektru fotoelektronov, ki predstavlja porazdelitev izsevanih fotoelektronov po njihovi vezavni energiji, so vrhovi, značilni za elemente, ki so na površini vzorca do globine 5 nm. Energijsko visoko ločljive XPS-spektre smo posneli pri emisijskem kotu fotoelektronov 45° in z energijo prehoda elektronov skozi analizator 29 eV, kar je dalo energijsko ločljivost 0,6 eV. Spektrometer je bil umerjen na čistem vzorcu srebra z uporabo vrha Ag $3d_{5/2}$ v XPS-spektru srebra. Sestavo površine smo ugotovili tako, da smo intenzitete vrhov C 1s, O 1s, N 1s in Si 2p v XPS-spektrih delili z relativnimi občutljivostnimi faktorji in dobljene rezultate normalizirali na 100 %. Metoda XPS ni občutljiva za vodik in helij.

Preiskavo morfologije površine smo izvedli na AFM-mikroskopu Solver Pro 47 proizvajalca NT-MDT. AFM-slike površine so bile posnete v območju od $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ do $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ s silicijevo konico v oscilirajočem načinu. Izračunali smo tudi parameter povprečne hrapavosti površine R_a .

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

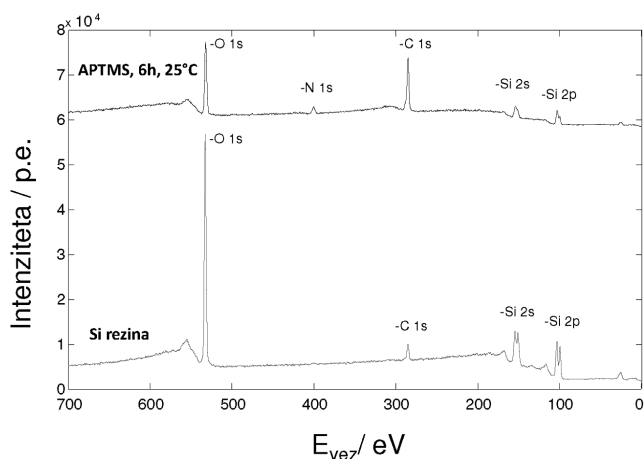
Tipične AFM-slike modificiranih površin s tremi različnimi aminosilani po 6 h nanosa pri 25 °C so prikazane na **sliki 3**. Za primerjavo je vključena AFM-slika nemodificirane silicijeve rezine s hrapavostjo (R_a) 0,07 nm. S slik je razvidno, da aminosilani na silicijevi površini tvorijo skupke v obliki otokov. Večina teh skupkov je visoka od 1,5 nm do 2 nm in široka okoli 20 nm. Predvidevamo, da samourejajoče molekule aminosilanov najprej tvorijo homogeno plast na površini, nato pa pride še do polimerizacije mole-



Slika 3: AFM-slike ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) modificiranih silicijevih površin z različnimi aminosilani: a) silicijeva rezina, b) APREMS, c) APRDMS in d) APTMS. Nanos aminosilanskih molekul iz toluena 6 h pri 25°C .

kul (skupki) in vezave teh na že modificirano površino. Naši rezultati kažejo, da modifikacija z molekulami APTMS (**slika 3d**) vodi do nastanka relativno hrapavih plasti ($R_a = 0,30 \text{ nm}$) z velikim številom skupkov. Površine modificirane z APRDMS (**slika 3c**, $R_a = 0,14 \text{ nm}$) in APREMS (**slika 3b**, $R_a = 0,13 \text{ nm}$) so bolj homogene z manjšim številom skupkov na površini.

Na modificiranih površinah (**slika 3**) smo ocenili število skupkov, ki so višji od 1 nm . Na površini modificirani z APTMS-molekulami smo ugotovili število skupkov ($25 \pm 4 \mu\text{m}^{-2}$). Na modificiranih površinah APRDMS ($(5 \pm 1) \mu\text{m}^{-2}$) in APREMS ($(3 \pm 1) \mu\text{m}^{-2}$) je skupkov veliko manj kot na APTMS modificiranih površinah.



Slika 4: Pregledni XPS-spekter nemedificirane silicijeve rezine in APTMS modificirane silicijeve rezine (toluen, 6 h nanosa, 25°C)

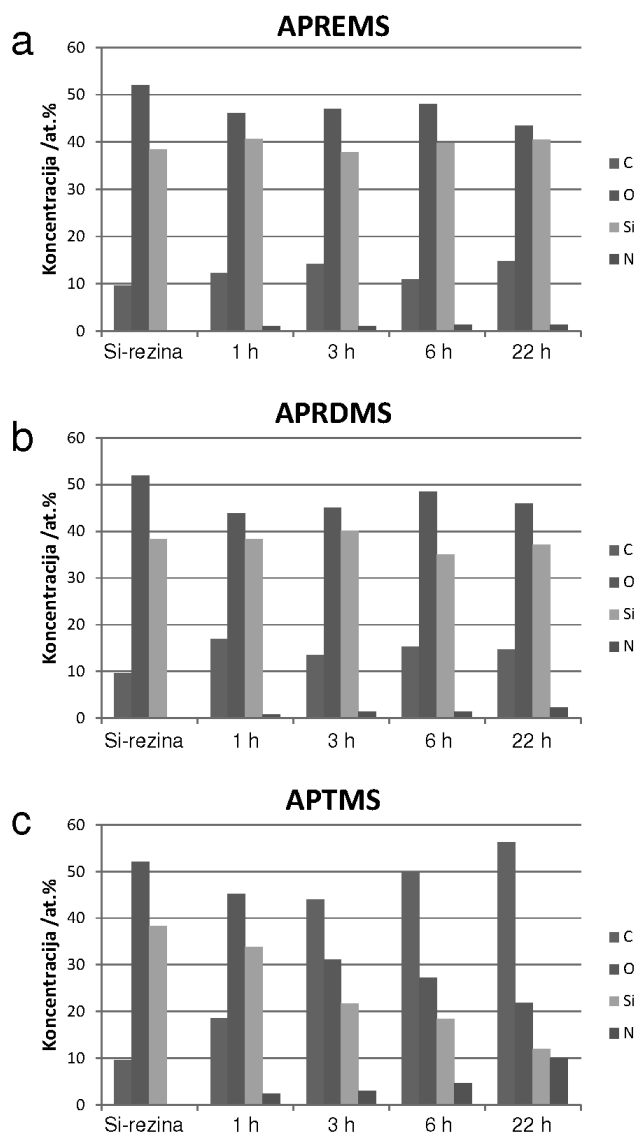
Pri daljših časih nanosa molekul APTMS (22 h, AFM-rezultati niso prikazani) smo opazili povečano polimerizacijo in bolj hrapavo površino. Nekateri skupki so bili višji (50 nm) in širši (100 nm) kot tisti po 6 h nanosa. Pri nanosih APRDMS in APREMS se velikost in število skupkov pri daljših časih nanosa ni bistveno spremenilo. Tudi hrapavost površine se ni povečala. Iz rezultatov lahko sklenemo, da molekule APTMS (tri vezavna mesta) močno polimerizirajo, manj APRDMS (dve vezavni mesti) in najmanj molekule APREMS (eno vezavno mesto).

Elementno sestavo modificiranih površin in vrsto kemijske vezi smo ugotovili z XPS-metodo. Na **sliki 4** sta prikazana tipična pregledna XPS-spektra s površine nemedificirane silicijeve rezine in rezine, modificirane z molekulami APTMS (toluen, 6 h nanosa pri 25°C). Pri primerjavi obeh spektrov opazimo, da je na modificirani površini poleg signala C 1s, O 1s in Si 2p še signal N 1s, ki je povezan z aminske skupino molekule APTMS.

Iz intenzitet signalov smo izračunali koncentracije ogljika, kisika, silicija in dušika na površinah modificiranih z različnimi aminosilani pri različnih časih nanosa (**slika 4**). Ugotovili smo, da so se na APREMS in APRDMS modificiranih površinah koncentracije ogljika in dušika povečale v primerjavi z nemedificirano silicijevno rezino, kjer je le ogljik, ki je povezan s kontaminacijo površine. Povečanje koncentracije ogljika in prisotnost dušika nam potrjuje uspešno vezavo molekul APREMS in APRDMS na silicijevno površino. Pri daljših časih nanosa ne opazimo znatnih povečanj koncentracij ogljika in dušika. V kombinaciji z dobljenimi AFM-slikami lahko to razložimo kot tvorbo tankih homogenih plasti tudi pri daljših časih nanosa.

Ravno nasprotno smo opazili na APTMS modificiranih površinah (**slika 5**), kjer koncentracije ogljika in dušika močno narastejo po daljših časih nanosa. Na račun čedalje večje pokritosti površine z molekulami APTMS (debeline plasti) se koncentracije kisika in silicija zmanjšujemo, saj analiziramo vse manj vmesne plasti SiO_2 . Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da se z daljšim časom nanosa debelina plasti povečuje. Na površini je čedalje več molekul APTMS, predvsem v obliki polimeriziranih otokov/aglomeratov.

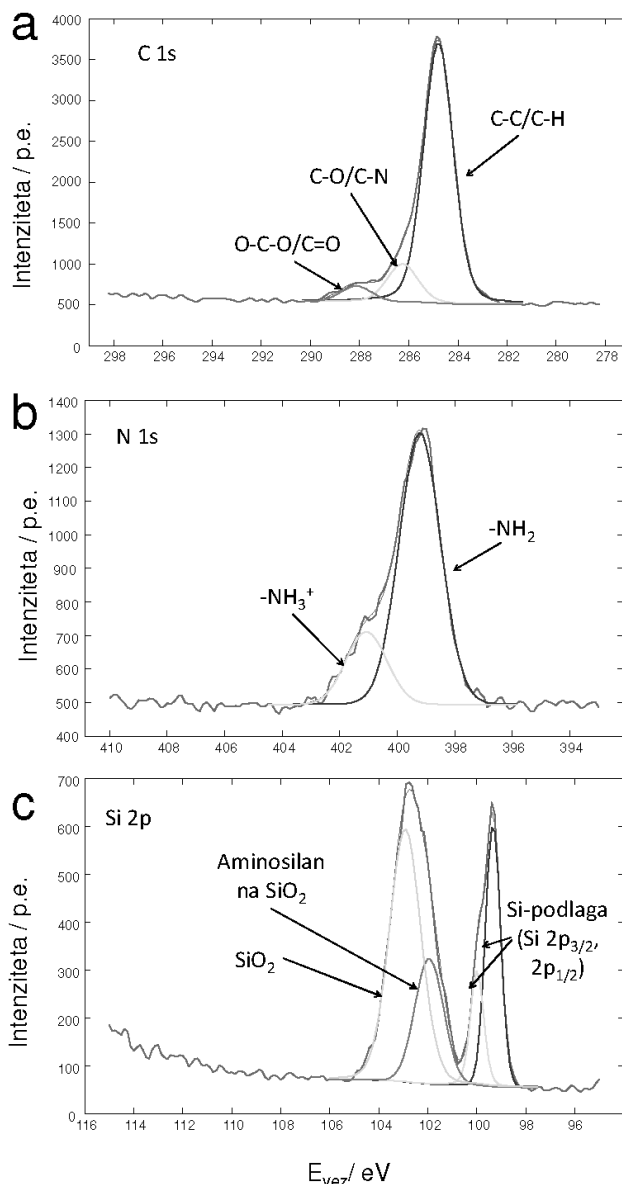
Tipični visoko ločljivi XPS-spektri C 1s, N 1s in Si 2p, posneti na modificiranih površinah, so prikazani na **sliki 6**. Za ugotovitev vrste kemijske vezi smo uporabili metodo prilaganja krivulj (angl. *curve fitting*). V dobljenih spektrih C 1s (**slika 6a**) smo ugotovili prisotnost treh različnih komponent, ki pripadajo različnim tipom vezi ogljikovega atoma. Komponenta pri vezavni energiji $284,8 \text{ eV}$ pripada tipu vezi C–C in/ali C–H; komponenta pri $286,3 \text{ eV}$ ustreza tipu vezi



Slika 5: Elementna sestava površine silicija po nanosu različnih aminosilanov pri različnih časih (toluen, 25 °C)

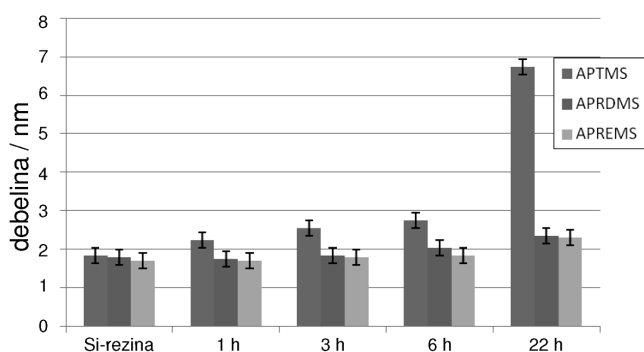
C–O ali C–N in komponenta pri vezavni energiji 287,9 eV je povezana s tipom vezi O–C–O in C=O. V visoko ločljivem spektru N 1s smo ugotovili dve različni komponenti (slika 6b). Komponenta pri vezavni energiji 399,2 eV ustreza tipu vezi $-\text{NH}_2$ ter komponenta pri 401,0 eV pripada tipu vezi $-\text{NH}_3^+$. Iz razmerja $-\text{NH}_2/-\text{NH}_3^+$ lahko sklepamo na način vezave aminosilanov na silicijevo površino (slika 1) in polimerizacijo.

Tudi v visoko ločljivem spektru Si 2p razločimo različne komponente. Komponenti pri vezavni energiji 99,3 eV in 99,9 eV pripadata tipu vezi Si–Si (silicij pod oksidno plastjo). Komponenti pri višjih vezavnih energijah pa pripadata oksidirani površini silicija in aminosilanskim molekulam na površini. Signal pri vezavni energiji 102,2 eV ustreza tipu vezi aminosilana Si–O in signal pri 103,0 eV pripada silicijevemu oksidu (SiO_2).



Slika 6: Tipični visoko ločljivi XPS-spektri C 1s (a), N 1s (b) in Si 2p (c), posneti na APTMS modificirani površini (toluen, 6 h, 25 °C)

S primerjavo intenzitet signalov, ki ustrezajo siliciju pod oksidirano površino in celotnih komponent Si–O (SiO_2 in aminosilanska plast), lahko iz visoko ločljivih spektrov Si 2p ocenimo skupno debelino vmesne plasti silicijevega oksida in aminosilanske plasti. Za izračun debeline plasti smo uporabili enačbo $d = L \cos(\theta) \ln(1 + R/R_0)$, kjer je L izstopna globina fotoelektronov iz silicij-oksidge plasti (3,48 nm), θ je kot, pod katerim analiziramo fotoelektrone (45°), R je izmerjeno razmerje med intenzitetama XPS-signala iz silicij-oksidge plasti pri energijah 102,2–103,0 eV in XPS-signala iz silicijeve podlage pri energijah 99,3–99,9 eV. R_0 je parameter 0,9329, kot je predpostavljeno v [20]. Na sliki 7 so prikazane izračunane debeline oksidne plasti (SiO_2 + aminosilanska plast)



Slika 7: Izračunana debelina silicij-oksidge in aminosilanske plasti ob uporabi različnih aminosilanov pri različnih časih nanaša (toluen, 25 °C)

ob uporabi vseh treh različnih aminosilanov pri različnih časih nanaša.

Debelina ($1,8 \pm 0,2$) nm, izračunana na silicijevi rezini, odgovarja debelini silicijeva oksida, ki se tvori na površini silicija po plazemski obdelavi. Izračunane debeline skupne plasti (SiO_2 + aminosilanska plast) na modificiranih površinah se ujemajo z elementno sestavo modificiranih površin (**slika 5**). Uporaba silanskih molekul APTMS povzroči, da debelina aminosilanske plasti močno naraste pri daljših časih nanašanja. Debelejša plast je povezana s tvorbo večplastnih nanosov APTMS in polimerizacijo molekul.

S **slike 7** lahko ocenimo, da je po 22 h nanaša »čista« APTMS-plast (brez vmesne plasti SiO_2) debela ($4,9 \pm 0,3$) nm. Pri uporabi molekul APRDMS in APREMS plasti niso tako debele kot pri molekulah APTMS. Ocenjena debelina plasti po 22 h nanašanja je okoli ($0,6 \pm 0,2$) nm, kar ustreza debelini približno ene monoplasti. Upoštevati je treba dejstvo, da je to približna ocena debeline aminosilanskih plasti, ker se lahko nekoliko spreminja tudi debelina silicij-oksidge vmesne plasti.

XPS-rezultati o sestavi modificiranih površin in vrsti kemijske vezi ter AFM-rezultati o morfologiji teh plasti kažejo vpliv števila vezavnih mest aminosilanskih molekul na količino nanosa. Molekule z večjim številom vezavnih mest tvorijo debelejšje plasti. Molekula APTMS ima tri metoksi skupine, ki so tri potencialna vezavna mesta, tako za vezavo na površino SiO_2 kot polimerizacijo z drugimi molekulami APTMS. Molekule APRDMS imajo dve vezavni mesti (dve etoksi skupini) in tvorijo tanjše plasti z manj polimerizacije. Najtanjše plasti z majhnim številom polimeriziranih enot dobimo ob uporabi molekul APREMS, ki imajo eno vezavno mesto.

4 SKLEPI

Z uporabo tehnik XPS in AFM lahko preučujemo elementno sestavo površine, vrsto kemijske vezi,

debelino plasti in morfologijo silicijevih površin, modificiranih z različnimi aminosilani. Silicijeve površine smo modificirali s tremi aminosilani, ki imajo različno število vezavnih mest. Dokazali smo, da je količina nanosa aminosilanov na površino močno odvisna od števila vezavnih mest. Molekule APTMS s tremi vezavnimi mesti reagirajo najintenzivneje s površino SiO_2 , manj intenzivno reagirajo molekule APRDMS (dve vezavni mesti) in najmanj intenzivno molekule APREMS z enim vezavnim mestom. Iz rezultatov lahko sklenemo tudi to, da uporaba molekul z večjim številom vezavnih mest vodi do večje polimerizacije in tvorbe heterogenih/hrapavih površin. Ugotovili smo, da je potrebno dobro kontrolirati razmere pri nanašanju, ker nekontrolirana silanizacija vodi do tvorbe debelih, hrapavih in nehomogenih modificiranih površin. Za kateri tip aminosilana in kakšne razmere pri nanašanju se bomo odločili (monoplast ali večplastna struktura), je odvisno od želene aplikacije.

5 LITERATURA

- [1] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Elsevier, Amsterdam, 1995
- [2] R. A. Shircliff, P. Stradins, H. Moutinho, J. Fennell, M. L. Ghirardi, S. W. Cowley, H. M. Branz, I. T. Martin, *Langmuir*, 29 (2013), 4057–4067
- [3] L. A. Chrisely, G. U. Lee, C. E. O'Ferrall, *Nucleic Acids Research*, 24 (1996) 3031–3039
- [4] N. Keegan, G. Suarez, J. A. Spoons, P. Ortiz, J. Hedley, C. J. McNeil, *IEEE BioCAS*, (2009) 17–20
- [5] S. P. Low, N. H. Voelcker, L. T. Canham, K. A. Williams, *Biomaterials*, 30 (2009), 2873–2880
- [6] C.-F. Chen, S.-D. Tzeng, M.-H. Lin, S. Gwo, *Langmuir*, 22 (2006), 7819–7824
- [7] T. H. Tran, J.-W. Lee, K. Lee, Y. D. Lee, B.-K. Ju, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129 (2008) 67–71
- [8] L. Senesac, T. G. Thundat, *Materials Today*, 11 (2008), 28–36
- [9] D. Strle, B. Štefane, U. Nahtigal, E. Zupanič, F. Požgan, I. Kvasič, M. Maček, J. Trontelj, I. Muševič, *IEEE Sensors Journal*, 12 (2012), 1048–1057
- [10] D. Strle, B. Štefane, E. Zupanič, M. Trifkovič, M. Maček, G. Jakša, I. Kvasič, I. Muševič, *Sensors*, 14 (2014) 11467–11491
- [11] G. Jakša, B. Štefane, J. Kovač, *Surface and Interface Analysis*, 45 (2013), 1709–1713
- [12] M. Zhu, M. Z. Lerum, W. Chen, *Langmuir*, 28 (2011), 416–423
- [13] F. Zhang, M. P. Srinivasan, *Langmuir*, 20 (2004), 2309–2314
- [14] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Langmuir*, 22 (2006), 11142–11147
- [15] R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir*, 24 (2008), 12963–12971
- [16] E. Asenath-Smith, W. Chen, *Langmuir*, 24 (2008), 12405–12409
- [17] E. T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundstrom, *Journal of colloid and interface science*, 147 (1991), 103–118
- [18] G. Jakša, B. Štefane, J. Kovač, *Applied Surface Science*, 315 (2014), 516–522
- [19] J. Kovač, A. Zalar, *Vakuumist*, 25 (2005), 19–24
- [20] M. P. Seah, S. J. Spencer, *Surface and Interface Analysis*, 37 (2005), 731–736