

## 全氟羧酸自组装分子润滑膜的纳米摩擦学性能的研究\*

莫宇飞<sup>1,2</sup> 白明武<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室 甘肃兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

**摘要:** 采用气相沉积的方法在铝表面制备了不同碳链长度的全氟羧酸自组装膜。考察了全氟羧酸自组装膜的接触角、膜厚、粘着和微摩擦等表面性质。对相对湿度和温度等环境因素对全氟羧酸自组装膜的纳米摩擦学性能的影响进行了研究。探讨了在环境因素影响下的减摩抗粘着机制。结果表明: 自组装膜具有显著的抗粘着效果; 随着相对湿度的增加, 针尖与样品的粘着力增加, 随着温度的增加, 针尖与样品粘着力降低, 并趋于稳定值; 全氟羧酸自组装单层膜能显著降低表面的摩擦力, 起到良好的减摩效果, 且随烷基链越长, 减摩效果越好。

**关键词:** 自组装膜; 全氟羧酸; 纳米摩擦学; 粘着力

**中图分类号:** TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254 - 0150 (2007) 11 - 018 - 3

## Preparation and Nanotribological Properties of Perfluorinated Carboxylic Acid Self-assembled Monolayers

Mo Yufei<sup>1,2</sup> Bai Mingwu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu 730000, China;  
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Perfluorinated carboxylic acid with different alkane chain length was formed on aluminum-coated silicon substrate by the chemical vapor deposition (CVD) method. Contact angle, thickness, adhesion and nano-friction properties of these self-assembled monolayers (SAMs) were investigated. The influence of environmental conditions such as relative humidity and temperature on adhesive behavior was studied, and corresponding tribological mechanisms of SAMs were investigated. There results indicate that perfluorinated carboxylic acid SAMs exhibit excellent adhesion resistance. The adhesive force decreases with temperature increasing and then tends to stable value. The SAMs show low friction force, and the SAMs with long alkane chain exhibit lower friction force compared to the short.

**Keywords:** self-assembled monolayers; perfluorinated carboxylic acid; nanotribology; adhesive force

在最近的 20 年里, 微纳米光机电系统 (MOEMS/NOEMS) 由于其较低的成本和优异的性能, 而得到了飞速发展<sup>[1]</sup>。随着现代科学技术的发展, 人们不断追求尺度小且性能完善的微型装置, 以适应信息、生物、环境、医学、航空航天和灵巧武器等领域的要求。这一发展趋势对于现代制造科学技术的发展具有深远的影响。然而巨大的比表面积, 使得 MOEMS/NOEMS 的运动部件在运行中产生了严重粘着和微摩擦等问题, 这些都直接影响了 MOEMS/NOEMS 的正常运行和使用寿命<sup>[2]</sup>。目前, 以数字显微镜设备 (DMD) 为代表的微纳米光机电系统已经获

得了广泛的应用<sup>[3]</sup>。因此, 对于微纳米光机电系统的运动部件的粘着、微摩擦以及磨损就成了摩擦学领域的重要研究课题<sup>[4]</sup>。自组装单层膜 (SAM) 是近 20 年来发展起来的一种新型的有机超薄膜。自组装单层膜作为 MOEMS/NOEMS 的理想分子厚度润滑剂而倍受关注<sup>[5-10]</sup>。本研究作者主要是在溅射铝的硅基底上制备了不同碳链长度的全氟羧酸自组装分子膜, 并且, 在变温和变湿等不同环境条件下, 对全氟羧酸自组装膜纳米摩擦学性能进行了评价, 以探寻解决 MOEMS/NOEMS 的摩擦学问题的理想润滑材料。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

全氟羧酸 ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ ,  $n=3, 6, 8, 10, 16$ , 即 C5~C18), 纯度大于 98%, ABCR GmbH & Co KG 公司产品, 直接使用。基底是在常温下采用磁控溅射的方法在硅片表面沉积约 100 nm 厚度的铝, 并在常温无尘环境下存放待用。

\*基金项目: 中国科学院“百人计划”资助项目。

收稿日期: 2007-07-09

作者简介: 莫宇飞 (1979—), 男, 博士研究生, 目前主要从事纳米材料性能评价及纳米摩擦学研究。E-mail: nanolab@lzb.ac.cn.

### 1.2 自组装膜的制备

沉积铝的硅片作为基底，使用前用丙酮和蒸馏水依次超声清洗 5 min并用氮气吹干，在氮气保护的烘箱中用气相沉积的方法将全氟羧酸沉积在基底表面。待 1 h后取出，依次在正己烷和乙醇溶液中超声清洗 3 min以去除表面的物理吸附。

### 1.3 接触角的测量

接触角测定仪 (CA-A, 日本协和科学株式会社研制), 采用黄色光源, 室温 (20 ~ 25 ) 及相对湿度 (50% ~ 55%) 下测定, 每个样品至少选取 3 个不同点进行测量, 取其平均值。

### 1.4 膜厚的测量

椭圆偏振厚度测定仪 (Gaertner L116-E), 采用 He-Ne光源 (632.8 nm), 入射角 50°; 折光系数采用 1.38。每个样品至少选取 5 个不同点进行测量, 取其平均值。

### 1.5 XPS测试

在 PHI-5702型多功能 X射线光电子能谱仪上进行, 采用 Mg-K 线作为激发源 ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ), 激发功率为 350 W, 通过能量为 29.35 eV, 光电子出射角为 36°; 腔内真空度小于  $4 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ , 采用污染碳  $C_{1s}$ 的电子结合能 284.8 eV作为校准能级。

### 1.6 AFM/FM 纳米摩擦学性能测定

采用 CSM4000 AFM/FM 原子力显微镜, 采用 V型  $Si_3N_4$  悬臂 (力常数为 0.4 N/m) 针尖曲率半径约为 25 nm, 在接触模式下测定。

## 2 结果和讨论

### 2.1 结构和表面性质

表 1 铝表面和铝表面全氟羧酸自组装薄膜的静态接触角和膜厚

Table 1 Contact angles and thicknesses of bare Al and perfluorinated carboxylic acid SAMs on Al substrate

样品类型	烷基链长	接触角 / (°)	厚度 / nm
铝表面	—	64	—
全氟羧酸	C5	87	1.95
	C8	99	2.38
	C10	109	2.52
	C12	110	2.65
	C18	108	3.07

润湿性是固体表面的重要物理化学性质之一。测量静态接触角是一种行之有效的间接反映固体表面化学状态变化的方法。表 1 为不同碳链长度 (C5 ~ C18) 的全氟羧酸自组装在铝表面的静态接触角和薄膜厚度。由表 1 可以观察到纯铝表面呈现为接触角约

60 的亲水表面。当全氟羧酸自组装后, 表面的接触角除 C5外, 均大于 90 呈现疏水性。接触角和膜厚的变化表明全氟羧酸已经化学吸附在铝表面上。

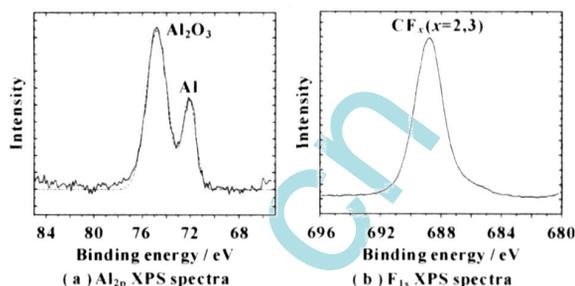


图 1 全氟羧酸作用在 Al 表面的 Al 和 F 的 XPS 分谱图  
Fig 1 XPS spectra of the (a)  $Al_{2p}$  and (b)  $F_{1s}$  region of perfluorinated carboxylic acid SAM

X射线光电子能谱仪在自组装后的铝表面检测到的铝、氟元素的吸收峰也表明了全氟羧酸吸附在铝表面。图 1 为全氟羧酸自组装后的 XPS 谱图, 图 1 (a) 为在 74.7 eV 和 72.7 eV 的  $Al_{2p}$  吸收峰, 分别归属于  $Al_2O_3$  或  $Al(OH)_3$ , 表明铝表面的最外层在空气中的氧和水的作用下, 已经由 Al 转化成  $Al_2O_3$  或  $Al(OH)_3$ 。这也使得全氟羧酸的化学吸附提供了必要条件。全氟羧酸与铝作用机制如图 2 所示, 同时, 在图 1 (b) 中的  $F_{1s}$  分谱在 688.7 eV 处的强吸收峰 (归属于  $CF_x$  ( $x=2, 3$ ) 基团) [11-12] 也证明了全氟羧酸的成功吸附。

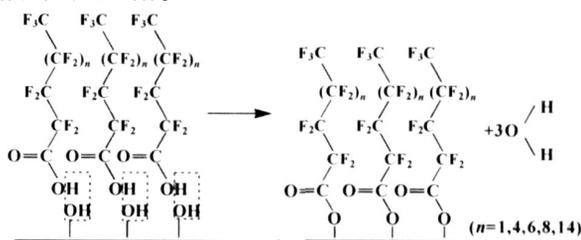


图 2 全氟羧酸化学吸附在铝表面结构和形成过程示意图

Fig 2 Schematic structure and forming process of perfluorinated carboxylic acid chemically absorbing onto Al substrate

### 2.2 纳米摩擦学性能

#### 2.2.1 微粘着的测量和环境因素的影响

采用原子力显微镜 (AFM) 测量原子力针尖与样品之间的提拉力测定针尖与样品表面的粘着力。粘着力与环境因素是密不可分的, 在实验中主要考虑的环境因素是相对湿度和温度。

图 3 为 AFM 测得的原子力针尖与全氟羧酸自组装膜表面的粘着力。由图 3 可以观察, 对比纯铝表面, 全氟羧酸自组装的表面呈现较小的粘着力。这是由于全氟化合物的表面能较低, 所以相对表面能较大

的铝表面呈现较小的粘着力。而且随着全氟羧酸烷基链的增长,粘着力呈减小的趋势。这主要是由于随着烷基链长的增长使自组装膜分子间排列得更加有序和紧密,从而使得针尖与样品的实际接触面积减小,即粘着力减小。从图 3 中还可以发现,针尖与样品表面的粘着力随湿度变化明显。所有的样品表面的粘着力都随湿度的减小而减小。这主要是由于较高的湿度导致针尖与样品间产生较大的水的毛细管作用力,从而使得粘着增大。

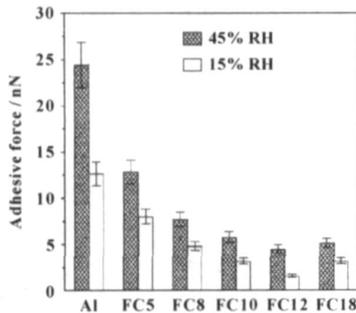


图 3 相对湿度对纯 Al 表面和不同链长的全氟羧酸自组装膜的粘着力的影响

Fig 3 Relative humidity dependence of adhesive force for the Al substrate and various perfluorinated carboxylic acid (FC) SAMs

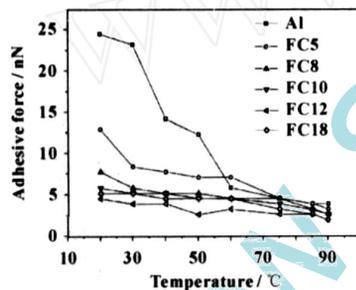


图 4 温度对纯 Al 表面和不同链长的全氟羧酸自组装膜的粘着力的影响

Fig 4 Temperature dependence of adhesive force for the Al substrate and various perfluorinated carboxylic acid (FC) SAMs

图 4 为温度对针尖与样品表面的粘着力的影响。从图 4 中可以观察到针尖与表面的粘着力不仅仅与湿度有关,还与周围环境温度有很大关系。随着环境温度的升高,样品表面水分减少,即针尖与样品间的水的毛细管力较小,从而使得针尖与样品表面的粘着力减小。

### 2.2.2 微摩擦的测量

通过原子力显微镜针尖在不同载荷下,在样品表面滑动来测定样品表面的微摩擦力,结果如图 5 所

示。由图 5 可以观察到样品的摩擦力与粘着力(见图 3)有相似的变化趋势,全氟羧酸自组装膜能显著改善铝表面的摩擦学性能,起到明显减摩抗粘的效果。这是由于全氟化合物的表面能较低,所以在纳米尺度中相对铝表面呈现较小的摩擦力。随着全氟羧酸烷基链长的增加,针尖与样品的摩擦力显著较小。这主要是由于全氟羧酸自组装膜分子烷基链越长,分子膜自组装的密度越高,分子链也更柔顺,能随针尖运动方向摆动,从而达到更好减摩的效果。

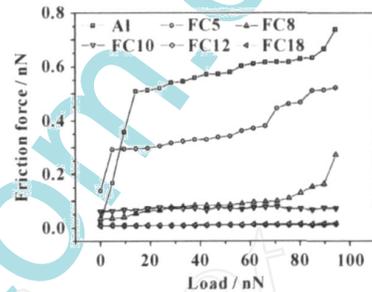


图 5 载荷对纯 Al 表面和不同链长的全氟羧酸自组装膜的摩擦力的影响

Fig 5 Friction force versus load plots for the Al substrate and various perfluorinated carboxylic acid (FC) SAMs

## 3 结论

(1) 在铝表面制备不同碳链长度的全氟羧酸自组装膜,并对其进行了接触角、膜厚、XPS 能谱表征。

(2) 用原子力显微技术测定了铝表面和全氟羧酸自组装膜表面的粘着力,并观察到自组装膜具有显著的抗粘着效果。

(3) 考察了在不同环境下,包括不同相对湿度和温度,对针尖和样品的粘着力的影响。并观察到随着相对湿度的增加,针尖与样品的粘着力增加;随着温度的增加,针尖与样品粘着力降低。

(4) 考察了在不同载荷下,对针尖与样品摩擦力的影响。发现全氟羧酸自组装单层膜能显著降低表面的摩擦力,起到良好的减摩效果。并且随烷基链越长,减摩效果越好。

### 参考文献

- [1] S M Spearing Materials Issues in Microelectromechanical Systems (MEMS) [J]. Acta Mater, 2000, 48: 179 - 196.
- [2] B Bhushan, A V Kulkarni Microbiological characterization of self-assembled and Langmuir-Blodgett monolayers by atomic and friction force microscopy [J]. Langmuir, 1995, 11: 3189 - 3198.
- [3] B Bhushan Handbook of Micro/Nano Tribology [M]. Boca Raton: CRC Press, 1999.

(下转第 23 页)

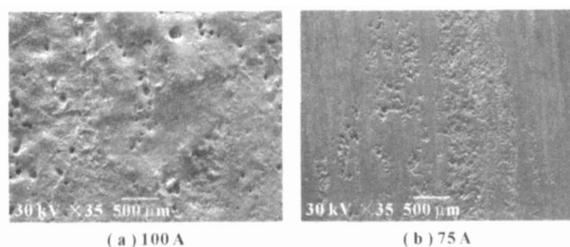


图 6 有电流条件下 Cu-10% MoS<sub>2</sub> 材料摩擦表面的扫描电镜 (15 m/s, 40 N)

Fig 6 SEM morphologies of wear surfaces Cu-10% MoS<sub>2</sub> powder-metallurgy materials under electrical current (15 m/s, 40 N)

#### 4 结论

(1) 在载流摩擦磨损条件下, 加入 MoS<sub>2</sub> 可显著降低铜基粉末冶金/铬青铜配副的摩擦因数和铜基粉末冶金磨损率, 10%和 20% MoS<sub>2</sub> 含量的粉末冶金销试样的摩擦学性能相差不显著。

(2) 随着电流的增大, 磨损率呈增大的趋势。

#### 参考文献

- [1] C R F Azevedo, A Sinatra Failure analysis of a railway copper contact strip [J]. Engineering Failure Analysis, 2004, 11: 829 - 841.
- [2] Da Hai He, Rafael Manory. A novel electrical contact material with improved self-lubrication for railway current collectors [J]. Wear, 2001, 249: 626 - 636.
- [3] Hiroke nagasawa, Koji Kato. Wear mechanism of copper alloy wire sliding against iron-base strip under electric current [J]. Wear, 1998, 216: 179 - 183.
- [4] A Senouci, J Frene, H Zaidi. Wear mechanism in graphite-copper electrical sliding contact [J]. Wear, 1999, 225/229: 949 - 953.
- [5] 郑冀, 欧阳锦林, 朱家佩. 真空长寿命自润滑电刷滑环材料的研究 [J]. 摩擦学学报, 1997, 17 (2): 129 - 139.
- [6] Zheng Ji, Ouyang Jinlin, Zhu Jiawei. Study on Long Life Electrical Brush Slip-ring in Vacuum [J]. Tribology, 1997, 17 (2): 129 - 139.
- [7] 李鹏, 杜三明, 孙乐民, 等. 载电条件下铬青铜/纯铜摩擦副摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (3): 250 - 252.
- LI Peng, DU Sanming, SUN Lemin, et al. Friction and Wear Behavior of Bronze/Cu Pair in the Presence of Electric Current [J]. Tribology, 2003, 23 (3): 250 - 252.
- [8] 陈洁, 熊翔, 姚屏萍. MoS<sub>2</sub> 在粉末冶金航空刹车材料中的应用和前景 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2003, 8 (2): 141 - 146.
- Chen Jie, Xiong Xiang, Yao Pingping. Application and perspective of MoS<sub>2</sub> in metallurgy power brake materials for airplane [J]. P/M MS & E, 2003, 8 (2): 141 - 146.
- [9] 刘如铁, 李溪滨. MoS<sub>2</sub> 对镍基自润滑材料摩擦学特性的影响 [J]. 粉末冶金技术, 2000, 18 (1): 31 - 34.
- Liu Rutie, Li Xibin. Effects of MoS<sub>2</sub> Addition on the Tribological Characteristics of Self Lubricating Nickel-base Material [J]. P/M Technology, 2000, 18 (1): 31 - 34.
- [10] 许少凡, 金牛, 王成福. 二硫化钼含量对铜-石墨复合材料组织与性能的影响 [J]. 矿冶工程, 2003, 23 (3): 54 - 56.
- XU Shaofan, JIN Niu, WANG Chengfu. Effects of MoS<sub>2</sub> on Structure and Properties of Copper-graphite Composites [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23 (3): 54 - 56.
- [11] 郑友华, 李冀生, 王美玲. 固体润滑涂层在干摩擦及有油条件下的摩擦磨损性能 [J]. 润滑与密封, 2001 (3): 35 - 37.
- Zhang Youhua, Li Jisheng, Wang Meiling. The Friction and Wear Characteristics of the Solid Film Lubricant and its Function in the Oil [J]. Lubrication Engineering, 2001 (3): 35 - 37.
- [12] B Bhushan, M Cichomski, E Hoque, et al. Nanotribological characterization of perfluoroalkylphosphonate self-assembled monolayers deposited on aluminum-coated silicon substrates [J]. Microsyst Technol, 2006, 12: 588 - 596.
- [13] O Levine, W A Zisman. Physical Properties of Monolayers Adsorbed at the Solid-Air Interface. Friction and Wettability of Aliphatic Polar Compounds and Effect of Halogenation [J]. J Phys Chem, 1957, 61: 1068 - 1077.
- [14] R M Wallace, P J Chen, S A Henck, et al. Adsorption of perfluorinated n-alkanoic acids on native aluminum oxide surfaces [J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1995, 13: 1345 - 1350.
- [15] D A Hutt, G J Leggett. Functionalization of Hydroxyl and Carboxylic Acid Terminated Self-assembled Monolayers [J]. Langmuir, 1997, 13: 2740 - 2748.

(上接第 20 页)

- [4] Liu Huiwen, S HU Ahmed, M Scherge. Microtribological properties of silicon and silicon coated with diamond like carbon, octadecyltrichlorosilane and stearic acid cadmium salt films: a comparative study [J]. Thin Solid Films, 2001, 381: 135 - 142.
- [5] A Uman. An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Bdett to self-assemble [M]. Academic, San Diego, 1991.
- [6] A Uman. Formation and Structure of Self-assembled Monolayers [J]. Chem Rev, 1996, 96: 1533 - 1554.
- [7] T Kasai, B Bhushan. Micro/nanotribological study of perfluorosilane SAMs for antistiction and low wear [J]. J Vac Sci Technol B, 2005, 23: 995 - 1003.
- [8] D Barriet, T Lee. Fluorinated self-assembled monolayers: composition, structure and interfacial properties [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2003, 8: 236 - 242.