



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103073994 A

(43) 申请公布日 2013.05.01

(21) 申请号 201310014371.0

(22) 申请日 2013.01.16

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路  
866 号

(72) 发明人 徐国华 朱志文 冯军勇 高源  
曾祥轩 安越 何潮洪

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公  
司 33200

代理人 周烽

(51) Int. Cl.

*C09D 183/04* (2006.01)

*C09D 183/08* (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

### (54) 发明名称

一种利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法,该方法首先在羟基化的基底上制备烷基乙氧基硅烷自组装单分子膜,再将制备好的基底放入烘箱中,在 100-120℃ 下保存 2-5 小时,然后在体积比为 1-8:1 的乙醇/水混合液中保存 5-60 分钟,取出并吹干后,再放入分子头基较小的烷基三氯硅烷或烷基磷酸有机溶液中反应 20-60 分钟,反应后放入烘箱中,在 100-120℃ 下保存 2-5 小时后取出,最后,分别用丙醇、氯仿、异丙醇超声清洗,得到所述均相混合自组装单分子膜。本发明操作简单,形成的混合自组装单分子膜表面光滑,性质均一。

1. 一种利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法,其特征在于,该方法具体为:

(1) 室温下(5-25℃),将已经羟基化的基底放入反应器中,配制  $0.05-4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  烷基乙氧基硅烷有机溶液并倒入反应器中,反应液至少要淹没基底,密封反应 20-120 分钟后取出,用反应液所用溶剂缓缓冲洗以除去物理吸附的偶联剂聚合物,氮气吹干即得表面具有均匀的单分子膜的基底;

(2) 将基底放入烘箱中,在 100-120℃ 下保存 2-5 小时后取出,再放入体积比为 1-8 :1 的乙醇和水混合液中,乙醇和水混合液至少淹没基底,保存 5-60 分钟后取出,氮气吹干;

(3) 室温下(5-25℃),将基底放入反应器中,配制浓度为  $0.05-4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  的烷基三氯硅烷有机溶液或烷基磷酸有机溶液,将反应液倒入反应器中,反应液至少淹没基底,密封反应 20-120 分钟后取出,用反应液所用溶剂缓缓冲洗,冲洗后吹干,再放入烘箱中,在 100-120℃ 下保存 2-5 小时后取出,依次用丙醇、氯仿、异丙醇超声洗,除去物理吸附的联偶剂聚合物,氮气吹干后即得均相混合自组装单分子膜。

2. 根据权利要求 1 所述利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的烷基乙氧基硅烷有机溶液和所述步骤(3)中的三氯硅烷有机溶液,溶剂可以是甲苯或正庚烷。

3. 根据权利要求 1 所述利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法,其特征在于,所述步骤(3)中的烷基磷酸有机溶液,溶剂为四氢呋喃。

4. 根据权利要求 1 所述利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的烷基乙氧基硅烷包括 1-18 个碳的碳氢链三乙氧基硅烷,其末端基团可以是甲基、氨基、苯基中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法,其特征在于,所述步骤(3)中的三氯硅烷和烷基磷酸包括 1-30 个碳的碳氢链三氯硅烷和烷基磷酸,三氯硅烷和烷基磷酸的末端基团可以是甲基、乙烯基、苯基中的一种。

## 一种利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米技术领域,尤其涉及一种利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法。

### 背景技术

[0002] 由于混合自组装单分子膜具有官能团及组分比可控,同时拥有制备大量表面纳米结构的能力,混合自组装技术被广泛地应用于纳米器件的制备,比如化学传感器、生物传感器、分子器件,以及制备用于润湿性、黏附性和摩擦力等基础研究的模型表面。混合自组装单分子膜已经成为分子水平上表面工程研究的一种不可或缺的模式。

[0003] 目前,共吸附法是制备混合自组装单分子膜最为常用的方法。所谓共混合法,就是将固体基浸入由两种反应物按特定浓度比组成的混合溶液中,从而在固体基上形成混合自组装单分子膜。然而,不同反应物的吸附能力是不同的,混合 SAM 表面末端官能团的组成以及纳米级分子区域的尺寸及其分布与混合溶液中反应物的浓度比并不成线性关系,而且需要做大量的试错试验来调节不同组分的优先吸附,以获得所需组分比的混合 SAM。所以对于制备均相混合自组装单分子膜来说,这种方法是不适用的。

[0004] 徐国华等(*Colloids and Surfaces A*, 2008. 316(1-3): p. 194-201)提出了一种利用空间位阻制备混合自组装单分子膜的设想,但文中提到的制备方法有其局限性,仅能制备烷基乙氧基硅烷/烷基三氯硅烷均相混合自组装单分子膜。这是因为烷基乙氧基硅烷在无水甲苯中不易水解,但若有酸的存在,将加速乙氧基的水解,烷基三氯硅烷易水解,且水解释放出盐酸,因而促成了上述烷基乙氧基硅烷/烷基三氯硅烷均相混合自组装单分子膜的生成。但如果将烷基三氯硅烷换成其它不能释放酸的偶联剂,这种方法就不适用了。乙氧基在酸性或较多水的存在下,水解速度会显著加快,利用这一点,可以将这种利用空间位阻制备混合自组装单分子膜的方法扩展至更多组分。

### 发明内容

[0005] 本发明目的在于针对现有技术的不足,提供一种利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法。该方法解决了不同反应物因吸附能力不同难以制备均相混合自组装单分子膜的问题。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:一种利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法,该方法具体为:

(1) 室温下(5-25℃),将已经羟基化的基底放入反应器中,配制  $0.05-4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  烷基乙氧基硅烷有机溶液并倒入反应器中,反应液至少要淹没基底,密封反应 20-120 分钟后取出,用反应液所用溶剂缓冲洗以除去物理吸附的偶联剂聚合物,氮气吹干即得表面具有均匀的单分子膜的基底。

[0007] (2) 将基底放入烘箱中,在 100-120℃ 下保存 2-5 小时后取出,再放入体积比为 1-8:1 的乙醇和水混合液中,乙醇和水混合液至少淹没基底,保存 5-60 分钟后取出,氮气吹

干。

[0008] (3) 室温下(5-25℃),将基底放入反应器中,配制浓度为  $0.05-4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  的烷基三氯硅烷有机溶液或烷基磷酸有机溶液,将反应液倒入反应器中,反应液至少淹没基底,密封反应 20-120 分钟后取出,用反应液所用溶剂缓缓冲洗,冲洗后吹干,再放入烘箱中,在 100-120℃ 下保存 2-5 小时后取出,依次用丙醇、氯仿、异丙醇超声洗,除去物理吸附的联偶剂聚合物,氮气吹干后即得均相混合自组装单分子膜。

[0009] 进一步地,所述步骤(1)中的烷基乙氧基硅烷有机溶液和所述步骤(3)中的三氯硅烷有机溶液,溶剂是甲苯或正庚烷。

[0010] 进一步地,所述步骤(3)中的烷基磷酸有机溶液,溶剂为四氢呋喃。

[0011] 进一步地,所述步骤(1)中的烷基乙氧基硅烷包括 1-18 个碳的碳氢链三乙氧基硅烷,其末端基团可以是甲基、氨基、苯基中的一种。

[0012] 进一步地,所述步骤(3)中的三氯硅烷和烷基磷酸包括 1-30 个碳的碳氢链三氯硅烷和烷基磷酸,三氯硅烷和烷基磷酸的末端基团可以是甲基、乙烯基、苯基中的一种。

[0013] 本发明的有益效果是:本发明制备方法简单,可控性强,可以制备不同偶联剂的均相混合自组装单分子膜。所制备的混合自组装单分子膜表面光滑,性质均一。

## 具体实施方式

[0014] 本发明提供一种利用空间位阻制备均相混合自组装单分子膜的方法,包括以下步骤:

1、室温下(5-25℃),将已经羟基化的基底(如单晶硅、多晶硅、云母)放入反应器中,配制  $0.05-4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  烷基乙氧基硅烷有机溶液并倒入反应器中,反应液至少要淹没基底,密封反应 20-120 分钟后取出,用反应液所用溶剂缓缓冲洗以除去物理吸附的偶联剂聚合物,氮气吹干即得表面均匀的单分子膜。

[0015] 2、将第一步制得的单分子膜基底放入烘箱中,在 100-120℃ 下保存 2-5 小时后取出,再放入体积比为 1-8 :1 的乙醇 / 水混合液中,乙醇 / 水混合液至少淹没基底,保存 5-60 分钟后取出,氮气吹干。

[0016] 3、室温下(5-25℃),将前面吹干的基底放入反应器中,配制烷基三氯硅烷或烷基磷酸有机溶液,其浓度为  $0.05-4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ,将反应液倒入反应器中,反应液至少淹没基底,密封反应 20-120 分钟后取出,在 100-120℃ 下保存 2-5 小时后取出,依次用丙醇、氯仿、异丙醇超声清洗,以除去物理吸附的联偶剂聚合物,氮气吹干后即得均相混合自组装单分子膜。

[0017] 本发明中,步骤 1 中所涉及的的烷基乙氧基硅烷有机溶液和所述步骤 3 中所涉及的的烷基三氯硅烷有机溶液中,溶剂可以是甲苯或正庚烷。

[0018] 本发明中,步骤 1 中所涉及的烷基乙氧基硅烷包括 1-18 个碳的碳氢链三乙氧基硅烷,其末端基团可以是甲基、氨基、苯基中的一种。

[0019] 本发明中,步骤 3 中所涉及的三氯硅烷和烷基磷酸包括 1-30 个碳的碳氢链三氯硅烷和烷基磷酸,三氯硅烷和烷基磷酸的末端基团可以是甲基、乙烯基、苯基中的一种。

[0020] 实施例 1:十八烷基三乙氧基硅烷和三十烷基三氯硅烷混合自组装单分子膜的制备

(1) 以单晶硅片为基底,依次在丙酮、氯仿、异丙醇、水超声清洗 5 分钟,氮气吹干后,放入氢氟酸中刻蚀 5 分钟,刻蚀后,用超纯水冲洗后吹干,放入 90℃的体积比为 2:1 的浓硫酸与双氧水混合液中氧化 15 分钟后取出,用超纯水冲洗,再用氮气吹干,即得羟基化的基底。

[0021] (2) 配制  $0.05 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  十八烷基三乙氧基硅烷甲苯溶液,所用甲苯含水量  $<0.03\%$ ,将羟基化的基底放入反应器中,再将反应器置于 25℃恒温水浴锅中,将反应液倒入反应器中,反应开始,反应液至少淹没基底。反应 120 分钟后取出基底,用无水甲苯缓缓冲洗,冲洗后,用氮气吹干,即为十八烷基三乙氧基硅烷自组装单分子膜。

[0022] (3) 将制得的十八烷基三乙氧基硅烷自组装单分子膜基底放入烘箱中,在 120℃下保存 2 小时后取出,再放入体积比为 1:1 的乙醇/水混合液中,乙醇/水混合液至少淹没基底,保存 5 分钟后取出,氮气吹干。

[0023] (4) 配制  $4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  三十烷基三氯硅烷甲苯溶液,所用甲苯含水量  $<0.03\%$ ,将上一步中吹干后的基底放入反应器中,再将反应器置于 25℃恒温水浴锅中,将反应液倒入反应器中,反应开始,反应液至少淹没基底。反应 20 分钟后取出基底,用甲苯缓缓冲洗,冲洗后,用氮气吹干。

[0024] (5) 将制得的基底放入烘箱中,在 120℃下保存 2 小时后取出,,依次用甲苯、氯仿、异丙醇超声洗,清洗后,用氮气吹干,即为十八烷基三乙氧基硅烷和三十烷基三氯硅烷均相混合自组装单分子膜。

[0025] 前进接触角测试结果:羟基化的基底为  $2^\circ$ ,十八烷基三乙氧基硅烷自组装单分子膜为  $40^\circ$ ,混合自组装接触角为  $106^\circ$ 。

[0026] 原子力、静电力显微镜测试结果表明:所制备的混合自组装单分子膜表面光滑,性质均一。

[0027] 实施例 2:氨丙基三乙氧基硅烷和苯乙基三氯硅烷混合自组装单分子膜的制备

(1) 以云母为基底,羟基化方法如实施例 1。

[0028] (2) 配制  $4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  氨丙基三乙氧基硅烷庚烷溶液,将羟基化的基底放入反应器中,再将反应器置于 5℃恒温水浴锅中,将反应液倒入反应器中,反应开始。反应 20 分钟后取出基底,用庚烷缓缓冲洗,冲洗后,用氮气吹干,即为氨丙基三乙氧基硅烷自组装单分子膜。

[0029] (3) 将制得的氨丙基三乙氧基硅烷自组装单分子膜基底放入烘箱中,在 100℃下保存 5 小时后取出,再放入体积比为 8:1 的乙醇/水混合液中,乙醇/水混合液至少淹没基底,保存 60 分钟后取出,氮气吹干。

[0030] (4) 配制  $4 \times 10^{-3} \text{mol/L}$  苯乙基三氯硅烷庚烷溶液,将基底放入反应器中,再将反应器置于 5℃恒温水浴锅中,将反应液倒入反应器中,反应开始。反应 120 分钟后取出基底,用庚烷缓缓冲洗,冲洗后,用氮气吹干。

[0031] (5) 将上一步中吹干后的基底放入烘箱中,在 100℃下保存 5 小时后取出,,依次用甲苯、氯仿、异丙醇超声洗,清洗后,氮气吹干,即为氨丙基三乙氧基硅烷和苯乙基三氯硅烷均相混合自组装单分子膜。

[0032] 前进接触角测试结果:羟基化的基底为  $2^\circ$ ,氨丙基三乙氧基硅烷自组装单分子膜为  $45^\circ$ ,氨丙基三乙氧基硅烷和苯乙基三氯硅烷混合自组装单分子膜为  $74^\circ$ 。

[0033] 原子力、静电力显微镜测试结果表明:所制备的混合自组装单分子膜表面光滑,性

质均一。

[0034] 实施例 3 : 八烷基三乙氧基硅烷和正十八烷基磷酸混合自组装单分子膜的制备

(1) 以多晶硅为基底, 羟基化方法如实施例 1。

[0035] (2) 配制  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 八烷基三乙氧基硅烷甲苯溶液, 所用甲苯含水量  $< 0.03\%$ , 将羟基化的基底放入反应器中, 再将反应器置于  $18^\circ\text{C}$  恒温水浴锅中, 将反应液倒入反应器中, 反应开始, 反应液至少淹没基底。反应 30 分钟后取出基底, 用甲苯缓缓冲洗, 冲洗后, 用氮气吹干, 即为八烷基三乙氧基硅烷自组装单分子膜。

[0036] (3) 将制得的八烷基三乙氧基硅烷自组装单分子膜基底放入烘箱中, 在  $120^\circ\text{C}$  下保存 2 小时后取出, 再放入体积比为 3 : 1 的乙醇 / 水混合液中, 乙醇 / 水混合液至少淹没基底, 保存 10 分钟后取出, 氮气吹干。

[0037] (4) 配制  $4 \times 10^{-3}$  mol/L 十八烷基磷酸四氢呋喃溶液, 将基底放入反应器中, 再将反应器置于  $18^\circ\text{C}$  恒温水浴锅中, 将反应液倒入反应器中, 反应开始。反应 20 分钟后取出基底, 用四氢呋喃缓缓冲洗, 冲洗后, 用氮气吹干。

[0038] (5) 将上一步中吹干后的基底放入烘箱中, 在  $120^\circ\text{C}$  下保存 2 小时后取出, 依次用甲苯、氯仿、异丙醇超声洗, 清洗后, 氮气吹干, 即为八烷基三乙氧基硅烷和正十八烷基磷酸均相混合自组装单分子膜。

[0039] 前进接触角测试结果 : 羟基化的基底为  $2^\circ$ , 八烷基三乙氧基硅烷自组装单分子膜为  $20^\circ$ , 混合自组装接触角为  $103^\circ$ 。

[0040] 原子力、静电力显微镜测试结果表明 : 所制备的混合自组装单分子膜表面光滑, 性质均一。

[0041] 实施例 4 : 苯基三乙氧基硅烷和甲基磷酸混合自组装单分子膜的制备

(1) 以单晶硅为基底, 羟基化方法如实施例 1。

[0042] (2) 配制  $1 \times 10^{-3}$  mol/L 苯基三乙氧基硅烷甲苯溶液, 所用甲苯含水量  $< 0.03\%$ , 将羟基化的基底放入反应器中, 再将反应器置于  $18^\circ\text{C}$  恒温水浴锅中, 将反应液倒入反应器中, 反应开始, 反应液至少淹没基底。反应 30 分钟后取出基底, 用甲苯缓缓冲洗, 冲洗后, 用氮气吹干, 即为苯基三乙氧基硅烷自组装单分子膜。

[0043] (3) 将制得的苯基三乙氧基硅烷自组装单分子膜基底放入烘箱中, 在  $120^\circ\text{C}$  下保存 2 小时后取出, 再放入体积比为 4 : 1 的乙醇 / 水混合液中, 乙醇 / 水混合液至少淹没基底, 保存 10 分钟后取出, 氮气吹干。

[0044] (4) 配制  $0.05 \times 10^{-3}$  mol/L 甲基磷酸四氢呋喃溶液, 将基底放入反应器中, 再将反应器置于  $18^\circ\text{C}$  恒温水浴锅中, 将反应液倒入反应器中, 反应开始。反应 60 分钟后取出基底, 用四氢呋喃缓缓冲洗, 冲洗后, 用氮气吹干。

[0045] (5) 将上一步中吹干后的基底放入烘箱中, 在  $120^\circ\text{C}$  下保存 2 小时后取出, 依次用甲苯、氯仿、异丙醇超声洗, 清洗后, 氮气吹干, 即为苯基三乙氧基硅烷和甲基磷酸均相混合自组装单分子膜。

[0046] 前进接触角测试结果 : 羟基化的基底为  $2^\circ$ , 苯基三乙氧基硅烷自组装单分子膜为  $66^\circ$ , 混合自组装接触角为  $93^\circ$ 。

[0047] 原子力、静电力显微镜测试结果表明 : 所制备的混合自组装单分子膜表面光滑, 性质均一。