

·研究简报·

重氮树脂基磁性超薄膜及其图形化*

赵楠 鲁从华 曹维孝**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 Fe_3O_4 纳米微粒, 重氮树脂, 磁性超薄膜, 图案化

构建磁性薄膜,在磁性理论和应用技术上都有重要意义^[1].通过磁性膜的研究,能揭示磁性机制,对界面磁性、维度磁性、磁性的耦合特征、磁性量子效应等建立新的认识.磁性膜还提供一种新的人造磁性材料,在信息储存^[2]、磁性图像^[3]、医学^[4]等方面有潜在应用.目前,形成磁性薄膜的技术主要有溅射(Sputtering)^[5]、分子外延性生长(Molecular beam epitaxy)^[6]、真空喷镀^[7]、电泳、脉冲激光沉积、Langmuir-Blodgett(LB)沉积^[8,9]、层层组装(LBL)^[10-16]等方法.

采用LBL方法制备多层膜,通常是将基片交替浸入带相反电荷的聚电解质(或分散体)溶液中,通过带相反电荷的聚电解质分子在基片上交替吸附而实现的,具有方便、普适性强等优点^[17],从而在制备磁性超薄膜方面受到特别关注^[10-16].例如在四氧化三铁粒子外包覆一层聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA),然后与聚酰胺酸组装形成的磁性薄膜,机械强度高,吸水率低,有望在巨磁器件等方面获得应用^[13].用LBL法迄今已制备了很多磁性膜,但这些膜的层-层间是离子键或其它弱键连接,在极性溶剂或盐溶液中极易被破坏,使它们的应用受到限制.

文中用 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒与重氮树脂,由LBL法制备了感光性的磁性多层超薄膜.这种感光性的磁性多层膜与重氮树脂的其它组装膜一样,光照下超薄膜层-层间的离子键转化为共价键,得到共价交联的稳定的磁性膜.此外在本文中,对磁性超薄膜进行选择性曝光与显影,实现了超薄膜的图形化,制备了磁性超薄膜图像.

1 原料

重氮树脂、由二苯胺-4-重氮盐与多聚甲醛在

浓硫酸中缩聚,按文献[18]的方法制备,产率~70%,树脂的 η_{sp} ~0.15 dL/g,相当于 $M_n \sim 2 \times 10^3$ g/mol. Fe_3O_4 磁性颗粒参照文献[19]制备,平均粒径~11 nm.组装用的石英片或硅片,用前经30:70(V/V)的30% H_2O_2 -98% H_2SO_4 混合液加热至沸0.5 h,再用去离子水洗净.

2 多层超薄膜的制备

上述处理的基片表面带负电荷,先浸泡到重氮树脂(DR)溶液(0.5 mg/mL)5 min,水洗干净并冷风吹干之后,再浸到 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒的水分散液(1 mg/mL, pH=9)5 min,洗涤、吹燥,完成一次组装循环.重复 n 次组装循环,在基片(硅片或石英片)表面就得到 n 层重氮树脂- Fe_3O_4 纳米颗粒的组装膜.每层重氮树脂的厚度~1.5 nm, Fe_3O_4 纳米颗粒层的厚度~11 nm,所以每一双层DR- Fe_3O_4 纳米颗粒膜的厚度为~12~13 nm.

3 组装膜的磁性测量

在室温,用交流梯度磁力计(AGM, MicroMagTM2900, USA)测量组装在单晶硅基底上超薄膜的磁滞回线,使用的外磁场强度为15 KOe.

图1是磁性纳米颗粒与重氮树脂自组装过程的UV-Vis光谱.重氮树脂的重氮基($-\text{N}_2^+$)在385 nm处有特征的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰,摩尔消光系数 $>10^4$ L $\cdot$ mol $^{-1}$ $\cdot$ cm $^{-1}$,用于跟踪层-层超薄膜的组装非常灵敏.右上角的插图表明组装膜在385 nm的吸光度与组装层数呈线性关系,说明每个组装循环的组装量是相等的.成膜驱动力是静电相互作用,产生于重氮树脂的重氮基($-\text{N}_2^+$)与 Fe_3O_4 磁性纳米微粒外包装的OH负离子.

图2是组装在云母片表面8个双层的磁性膜

* 2003-11-11 收稿, 2003-12-15 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50173002; 20274002); ** 通讯联系人

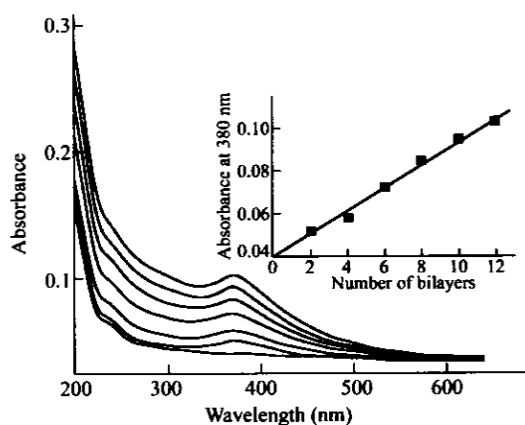


Fig. 1 The UV-vis absorption spectra of DR/ Fe_3O_4 films with different bilayers

的 AFM 照片, 可看到紧密堆积的 Fe_3O_4 粒子及其聚集体.

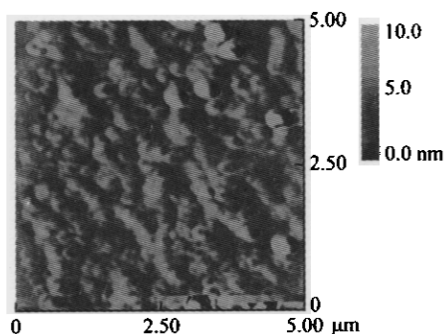


Fig. 2 The AFM image of 8-bilayer DR/ Fe_3O_4 film fabricated on mica

磁性超薄膜的磁性测试结果表明在图 3, 磁化强度与外加磁场强度之间的关系表明制备的超薄膜具有超顺磁性(低外加磁场强度时矫顽力为零以及没有明显的磁滞现象).

重氮树脂组装膜的特点是光照时, 层与层之间的离子键转变成共价键^[20]. Fe_3O_4 磁性纳米颗粒与重氮树脂形成的组装膜的光反应可用式 1 示意.

光反应的结果是层与层的离子键变成了共价键, 膜的抗溶剂性大幅度提高. 光照过的 DR/ Fe_3O_4 组装膜在 DMF(二甲基甲酰胺)中浸泡不会被破坏, 而没有光照过的膜在 DMF 中浸 5 min 即遭破坏.

4 磁性组装膜的图形化

将掩膜(Mask)紧贴在自组装的感光膜上, 用 80 W 高压汞灯在约 30 cm 距离曝光 2 min, 再浸到显影液中, 避光下显影 2 h 后水洗干净. 未曝光部分被洗脱, 曝光部分留下, 得到所需图形. 根据我

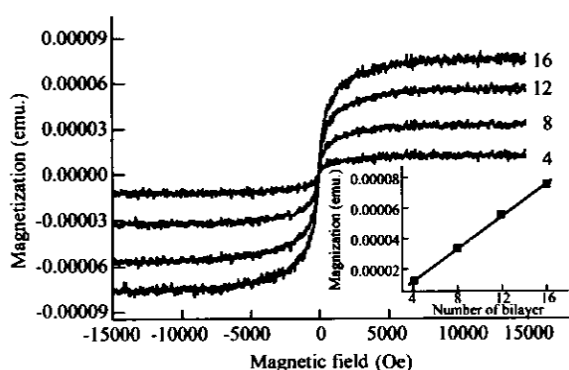
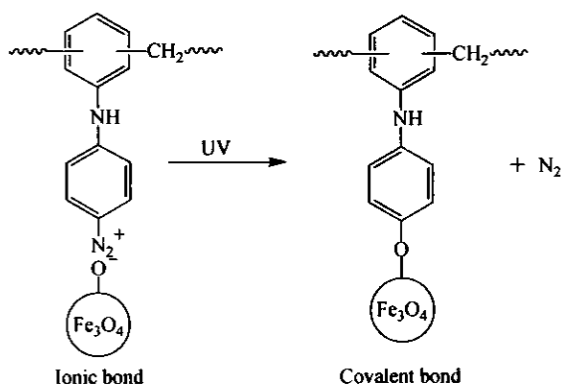


Fig. 3 The hysteresis loops of DR/ Fe_3O_4 film with different bilayers on silicon wafer in magnetic fields up to ± 15 KOe, the number of bilayer: 4, 8, 12, 16



Scheme 1 The bond nature in DR/ Fe_3O_4 multilayer film converted from ionic to covalent under UV irradiation

们先前的工作, 表面活性剂能破坏并溶解重氮树脂形成的复合物, 曾被选作重氮树脂-CdS(硫化镉)纳米颗粒组装膜图像化的显影剂^[21]. 本实验选用的显影液是 SDS(十二烷基硫酸钠)和 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)的饱和水溶液, 并将它们结合起来应用. 先用 SDS, 然后再用 CTAB 水溶液显影. 分别在室温($\sim 25^\circ\text{C}$)显影 2 h, 得到了比较清晰的图像(图 4、图 5).

图 4 和图 5 是从不同分辨率掩膜得到的图像的 SEM 照片. 图 4 是粗线条的掩膜制得的图像. (a)中的黑色斜方格宽度为 $\sim 100 \mu\text{m}$, (b)中白色条纹的宽度为 $\sim 100 \mu\text{m}$. 黑白相间的方格或条纹很清晰, 白色部分(暴露出的硅表面)为未曝光区, 组装膜已完全被洗脱, 暗色部分为曝光区, 组装膜被保留下来. 图 5 是用分辨率较高($\sim 4 \mu\text{m}$)的掩膜制得的图像, 黑色方格的宽度为 $4 \mu\text{m}$. 由于显影不够完全, 图像的清晰度比较差.

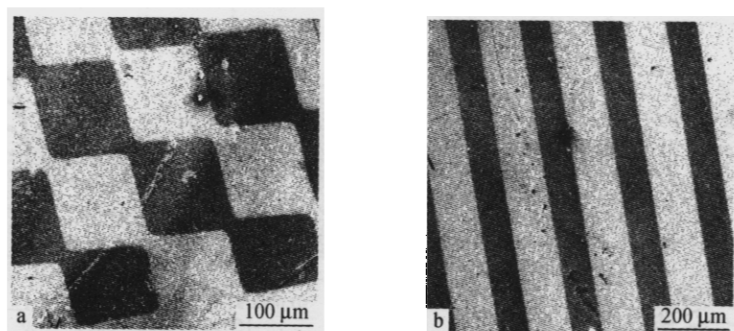


Fig. 4 The SEM images from patterned $(\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4)_8$ ultra-thin film on silicon

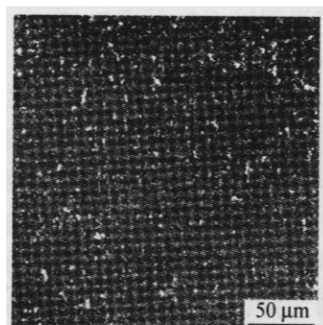


Fig. 5 The SEM image of the micropatterned $(\text{DR}/\text{Fe}_3\text{O}_4)_8$ ultra-thin film on silicon

这种从感光性超薄膜, 结合选择性光照的成像的技术, 比之从传统光刻技术要简单很多. 如果有分辨率更高的掩膜, 由于组装膜很薄, 理应能得到更加精细的图像, 从而在微图像的制备, 应该是很 有意义的.

REFERENCES

- 1 Liu M S(刘明升), Jiang E Y(姜恩永), Liu Y G(刘裕光). *Vacuum Science and Technology(真空科学与技术)*, 1994, 14: 147 ~ 154
- 2 Todorovic M, Schultz S, Wong J, Scherer A. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(17): 2516 ~ 2518
- 3 Pankhurst Q A, Pollard R J. *J Phy Condens Matter*, 1993, 5: 8487 ~ 8489
- 4 Roger J, Pons J N, Massart R, Halbreich A, Bacri J C. *Euro Phys J Appl Phys*, 1999, 5(3): 321 ~ 325
- 5 Falicov L M, Pierce D T, Bader S D, Gronskey R, Hathaway K B, Hopster H J, Lambeth D N, Parkin S S P, Prinz G, Salamon M, Schuller I K, Victora R H. *J Mater Res*, 1990, 5: 1299 ~ 1304
- 6 Glavce G N, Eason K, Klabunde K J, Sorensen C M, Hadjipanayis G C. *Chem Mater*, 1992, 4: 1360 ~ 1364
- 7 Rhyne J J, Erwin R W, Borchers J A, Salamon M B, Tsui F, Du R, Flynn C P. *Sci and Tech of Nanostructured Magnetic Materials*. Hadjipanayis G C and Prinz G A, eds. New York: Plenum, 1991. 117
- 8 Fried T, Shemer G, Markovich G. *Adv Mater*, 2001, 13: 1158 ~ 1161
- 9 Coronado E, Mingotaud C. *Adv Mater*, 1999, 11: 869 ~ 872
- 10 Mamedov A, Kotov N A. *Langmuir*, 2000, 16: 5530 ~ 5533
- 11 Aliev F G, Correa-Duarte M A, Mamedov A, Ostrander J W, Giersig M, Liz-Marzón L M, Kotov N A. *Adv Mater*, 1999, 11: 1006 ~ 1010
- 12 Correa-Duarte M A, Giersig M, Kotov N A, Liz-Marzón L M. *Langmuir*, 1998, 14: 6430 ~ 6435
- 13 Liu Y J, Wang A B, Claus R O. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2265 ~ 2267
- 14 Mamedov A, Ostrander J, Aliev F, Kotov N A. *Langmuir*, 2000, 16: 3941 ~ 3949
- 15 Caruso F, Spasova M, Susha A, Giersig M, Caruso R A. *Chem Mater*, 2001, 13: 109 ~ 116
- 16 Sun S H, Anders S, Hamann H F, Thiele J U, Baglin J E E, Thomson T, Fullerton E E, Murray C B, Terris B D. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2884 ~ 2885
- 17 Decher G. *Science*, 1997, 277: 1232 ~ 1237
- 18 Cao S, Zhao C, Cao W X. *Polym Int*, 1998, 45: 142 ~ 146
- 19 Massart R. *IEEE Trans Magn*, 1981, MAG-17: 1247 ~ 1248
- 20 Luo H(罗峰), Chen J(陈金玉), Luo G B(罗国宾), Chen Y N(陈燕宁), Cao W X(曹维孝), *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999(6): 770 ~ 773

21 Lu C H, Luo C Q, Wu N Z, Wei F, Zhao X S, Jiao X M, Cao W X. *Adv Funct Mat*, 2003, 13: 548 ~ 552

MAGNETIC ULTRATHIN FILM AND PATTERNING

ZHAO Nan, LU Conghua, CAO Weixiao

(*College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract Magnetic ultrathin films were fabricated layer-by-layer using a self-assembly method through the electrostatic interaction between the photosensitive diazo resin (DR) and the negatively charged Fe_3O_4 nanoparticles ($\text{NP-Fe}_3\text{O}_4$). The results of the UV-vis spectra and AFM show that the assembly of DR and $\text{NP-Fe}_3\text{O}_4$ is very successful. After UV irradiation, the ionic bonds of the DR/ $\text{NP-Fe}_3\text{O}_4$ film convert to covalent ones and the magnetic films become very stable toward polar solvents. The magnetic film images with good resolution are obtained by means of selective UV-exposure of the film under a photo-mask and then developing the exposed film in the saturated aqueous solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), respectively.

Key words Fe_3O_4 nanoparticle, Diazo resin, Magnetic ultrathin film, Patterning