

## 氧等离子处理对多孔硅表面润湿性的影响<sup>\*</sup>

姜磊<sup>a</sup>, 李兆敏<sup>b</sup>, 杨丽敏<sup>a</sup>, 李松岩<sup>b</sup>, 孙乾<sup>b</sup>, 张东<sup>a</sup>, 王继乾<sup>a</sup>

(中国石油大学(华东) a. 重质油国家重点实验室及生物工程与技术中心 b. 石油工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘 要:** 表面润湿性是影响多孔硅实际应用的重要因素, 对多孔硅表面润湿性的精确控制是其在生物移植、药物释放等领域实现广泛应用需要解决的关键科学问题之一。文中报道了 4 种不同孔径大小(10~1 000 nm)、初始润湿性范围从高度亲水(接触角 15°)到高度疏水(接触角 139°)的多孔硅在氧等离子处理过程中表面润湿性的动态变化过程, 发现其润湿性随着处理时间的增长迅速降低至极亲水状态。此外, 在主要结果的基础上还拟合出了润湿性变化速率常数与孔径之间的初步规律及经验公式。

**关键词:** 多孔硅; 润湿性; 氧等离子; 孔径

**中图分类号:** O647.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1007-9289(2013)05-0043-06

### Effects of Oxygen Plasma on Surface Wettability of Porous Silicon

JIANG Lei<sup>a</sup>, LI Zhao-min<sup>b</sup>, YANG Li-min<sup>a</sup>, LI Song-yan<sup>b</sup>, SUN Qian<sup>b</sup>, ZHANG Dong<sup>a</sup>, WANG Ji-qian<sup>a</sup>

(a. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing and Center for Bioengineering and Biotechnology, b. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong)

**Abstract:** The surface wettability plays an important role in the application of porous silicon. Precisely controlling its surface wettability is one of the key scientific challenges for its further application in the fields such as implantation and drug release. The contact angle changes of four types of porous silicon were measured during the oxygen plasma treatment using a range of samples with pore sizes (10-1 000 nm) and initial wettability from highly hydrophilic (15°) to highly hydrophobic (139°). It found that the wettability rapidly reduced to extremely hydrophilic state with the growth of processing time. Based on the main observation, the correlation between the wettability change rate constant and the pore size was investigated and an empirical equation was developed.

**Key words:** porous silicon; wettability; oxygen plasma; pore size

## 0 引 言

多孔硅具有高比表面积、孔径可控性、荧光性等独特理化性质, 在传感器开发、药物释放、生物材料、微流控等领域具有广泛应用前景, 近年来已成为基础研究和应用研究的热点<sup>[1-3]</sup>。研究表明, 硅片表面的形貌、润湿性(表观接触角)对多孔硅的生物相容性、细胞毒性等有重要影响<sup>[1]</sup>。例如: 细胞更易粘附在接触角约 64°的材料表面, 大于或小于这个角度都会不利于细胞在生物材料上的

粘附和生长<sup>[4]</sup>。因此接触角(润湿性)的动态变化机理与精确控制是多孔硅在生物移植、药物释放等领域实现广泛应用需要解决的关键科学问题之一。

构建润湿性可控的多孔硅表面材料, 用较为简易的方法实现其润湿性控制, 将对其在生物材料设计等领域的应用具有重要意义。多孔硅表面润湿性主要由表面微观结构和化学组成决定<sup>[5]</sup>。多孔硅制备过程中可通过控制孔径大小来调整表

**收稿日期:** 2013-06-27; **修回日期:** 2013-09-11; **基金项目:** \* 国家自然科学基金(21204102, U1262102); 中央高校基本科研业务费专项资金(13CX02061A, 13CX05018A); 中国石油大学(华东)科研启动基金(Y1204101)

**作者简介:** 姜磊(1979-), 女(汉), 山东烟台人, 副教授, 博士; **研究方向:** 表面与界面

**网络出版日期:** 2013-09-25 17:27; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130925.1727.009.html>

**引文格式:** 姜磊, 李兆敏, 杨丽敏, 等. 氧等离子处理对多孔硅表面润湿性的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 43-48.

面微观结构<sup>[6]</sup>,而表面化学组成的修饰则可通过对多孔硅接枝、涂层、等离子等后期处理实现<sup>[7]</sup>。

近年来对于多孔硅表面润湿性的控制已经有了一些尝试,包括接枝有机分子、涂层 UV 光敏性特殊材料、电化学等方法<sup>[8-10]</sup>。但是这些方法各有其局限性,或者使用材料昂贵、或者影响因素较多无法精确控制接触角,因此在实际应用中很难大规模使用。氧等离子处理具有操作简单、处理时间短、无污染、可定量操作性高等特点,是较为常见的平滑硅表面处理方法<sup>[11-12]</sup>。HABIB 等人的前期研究证明了平滑硅表面的润湿性随着氧等离子处理的时间和功率而变化,并且呈现出一定的规律性<sup>[13-14]</sup>。

但是关于利用氧等离子处理多孔硅来精确控制表面润湿性的研究还未见报道,因此文中选用多孔硅进行氧等离子表面处理,预设梯度时间点即时测量表观接触角的变化,成功证实了利用氧等离子控制多孔硅表面润湿性的可行性。在此基础上,利用不同孔径的样品(从高度亲水到高度疏水的初始表面),通过拟合曲线对表面孔洞尺寸与氧等离子处理过程中润湿性变化速率常数的关系进行了初步探索,为多孔硅润湿性的精确控制提供了新的视角和方向。

## 1 试验

### 1.1 样品制备

采用电化学法制备多孔硅。硅衬底采用单面抛光 P(100)、电阻率为 0.002~0.005  $\Omega \cdot \text{cm}$  或 1~100  $\Omega \cdot \text{cm}$  的 P 型单晶硅片。硅片直径 100 mm,厚度约 500  $\mu\text{m}$ 。如图 1 所示,以铂片(Pt)为阴极,单晶硅(Si)为阳极,在电解液为氢氟酸(HF)(48%)、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )(99.86%~100%)、水( $\text{H}_2\text{O}$ )组成的腐蚀溶液中通过稳压电流的方式进行阳极氧化腐蚀制备多孔硅。

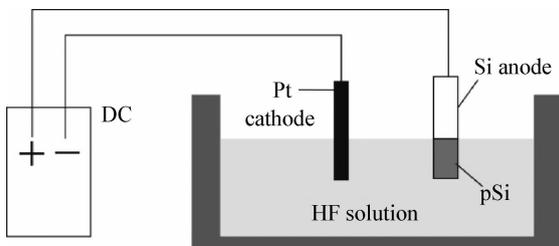


图 1 电化学氧化制备多孔硅(pSi)的示意图

Fig. 1 Schematic of the porous silicon (pSi) prepared with electrochemical oxidation

腐蚀结束后,阴极还原表面并用去离子水反复清洗,用纯净氮气吹干,得到性能稳定、表面孔径尺寸不同的多孔硅(pSi)。多孔硅制成后在室温、大气环境中储存。多孔硅样品的具体制备参数见表 1,其中所有样品的反应时间均为 60 min。

表 1 多孔硅样品的制备参数

Table 1 Preparation parameters of pSi samples

Sample	Resistance of Si/ $\Omega \cdot \text{cm}$	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH:H <sub>2</sub> O	Corrosion current/(mA · cm <sup>-2</sup> )
A	0.002-0.005	80:0:80	10
B	1-100	80:0:80	10
C	0.002-0.005	9:71:80	10
D	1-100	9:71:80	15

### 1.2 样品测试

采用场致发射扫描电子显微镜(SEM)JSM 6500 F(JEOL Ltd)在室温、10.0 kV 电压条件下观测多孔硅样品表面,利用原子力显微镜(AFM)Nanoscope 通过硅探针轻敲模式获得参照物平滑硅表面形态,使用 X-射线衍射仪(XRD)X'Pert PRO MPD(荷兰帕纳科),Cu 靶,在 X 光波长 1.540 6  $\text{\AA}$  条件下获得 X-射线衍射谱。采用光学接触角测量仪(DSA 100, Kruss Ltd)通过座滴法在每个样品的独立 3 点测量得到表观接触角。接触角测量时使用电阻率 18.2 M $\Omega$  的 Millipore 去离子水 5  $\mu\text{L}$ ,测量温度为 20  $^{\circ}\text{C}$ 。

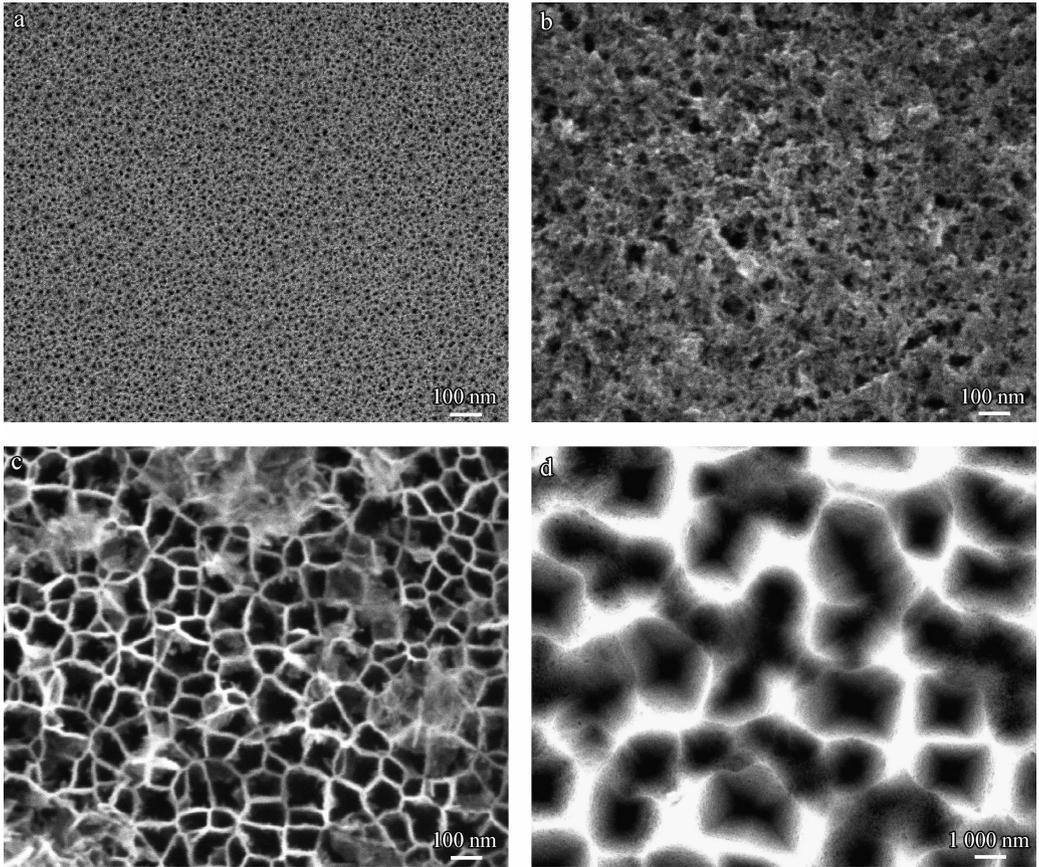
### 1.3 样品处理

采用工作压力为 0.133 Pa 的等离子处理系统 Mycro (Harrick Plasma),在电压 700 V,电流 15 mA,工作功率 10.5 W,氧气 30 mL/min 条件下对干燥样品进行等离子处理。选取 0、10、20、40、60、100、150 和 200 s 这 8 个时间点对样品表观接触角进行测量。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 多孔硅表面的表征

通过控制腐蚀溶液、电流、腐蚀时间等参数,获得一系列多孔硅样品,并选取 A、B、C 和 D 这 4 种不同孔径的代表样品进行进一步分析。图 2 为



(a)Sample A (b)Sample B (c)Sample C (d)Sample D

图 2 4 种多孔硅样品的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of 4 porous silicon samples

4 种多孔硅样品的表面形貌。如图所示,4 种样品表面的平均孔洞直径逐渐增大。样品 A 表面孔径最小,孔洞大多呈现圆形,直径约 10 nm;样品 B 孔径在 50 nm 左右,其表面粗糙度和 A 相比已经有了很大的提高;样品 C 孔径约 100 nm,其孔洞形貌与 A 和 B 显著不同,呈不规则状态,孔洞之间排布紧密,间隙较小,表面粗糙度较大;样品 D 孔洞最大,大致呈圆形,直径约 1 000 nm。

图 3 展示了样品的 XRD 图谱。4 种多孔硅的在图中  $2\theta=69.2^\circ$  位置均出现明显的晶体硅峰,属于 P 型硅片  $\langle 100 \rangle$  方向上的 (400) 峰<sup>[15]</sup>。通过在硅峰位周围改变  $2\theta$  角作摇摆曲线,发现硅峰从 A 到 D 逐渐宽化,强度逐渐变弱。这种变化起源于小晶粒的尺寸效应和晶格畸变,说明从 A 到 D 的孔洞间晶粒尺寸随着孔径的增大逐渐变小,晶格畸变增大。

### 2.2 多孔硅的表面润湿性

4 种样品的初始接触角观测结果如图 4 所

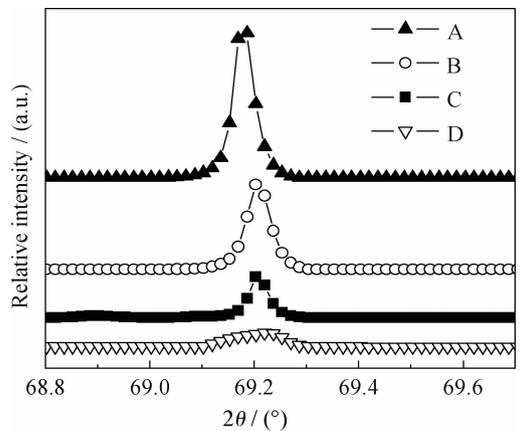
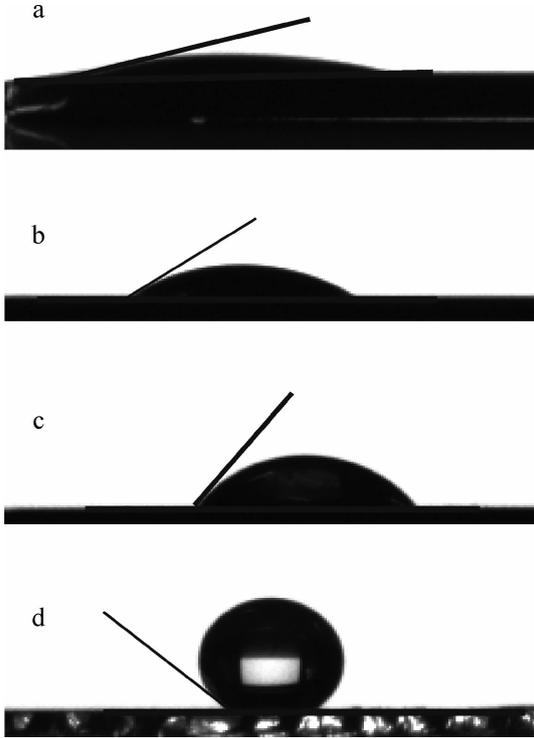


图 3 4 种多孔硅样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the 4 porous silicon samples

示,随着孔径的增大,样品的亲水性表现出逐渐减弱的趋势。孔径为 10 nm 的样品 A 表现为极为亲水,其初始接触角为  $15^\circ$ ;而孔径为 50 nm 和 100 nm 的样品 B 和 C 初始接触角分别为  $34^\circ$  和

67°,亲水性逐渐减弱;孔径为1 000 nm的样品D初始接触角为139°,呈现较强的疏水性。



(a)Sample A (b)Sample B (c)Sample C (d)Sample D

图4 去离子水在4种多孔硅样品表面的初始接触角

Fig. 4 Contact angle of deionized water on the surface of 4 porous silicon samples

### 2.3 氧等离子处理对多孔硅表面润湿性的影响

氧等离子处理过程主要由两步组成,第一步是处理舱内氧气分子在真空及电场作用下被激发为等离子态,进而吸附在固体表面;第二步如反应(1)所示,被吸附的氧等离子基团( $O^*$ )与硅表面Si-H基团反应形成Si-O-Si键<sup>[13-14]</sup>。在随后测量接触角时这些Si-O-Si键与去离子水迅速反应,如反应(2),在表面形成极性的Si-OH基团<sup>[16-17]</sup>。随着等离子处理时间的增长,极性基团的数量不断增多,最终整个表面呈现极强的润湿性,接触角接近于0°。



对每个样品进行氧等离子处理过程中的不同时间点取样进行接触角测量,以期证明通过控制等离子处理时间来定量控制多孔硅表面润湿性的可能性。图5是4种多孔硅样品接触角( $\theta$ )随氧等离子处理时间( $t$ )的变化关系图。结果表明,无

论是亲水样品A还是疏水样品D,在等离子处理后的20 s内接触角迅速下降,幅度超过50%,大约100 s后样品表面的润湿性都已达到稳定并表现为极为亲水(接触角为0°~2°),接触角不再随时间而变化。这表明之前的设想是具有可能性的,多孔硅样品的润湿性有可能通过控制氧等离子处理时间得到精确控制。

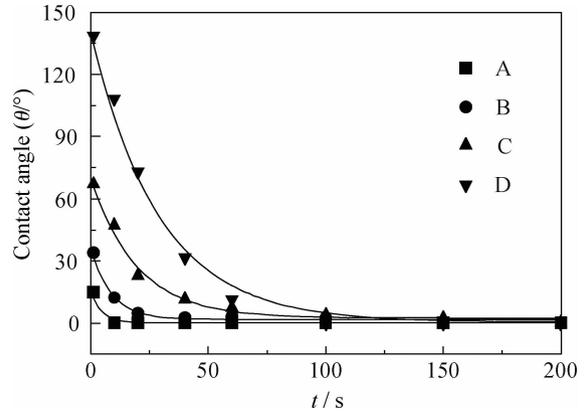


图5 多孔硅样品接触角随氧等离子处理时间的关系

Fig. 5 Relationships of contact angles of porous silicon samples with the duration of oxygen plasma treatment

在此基础上,试验发现表观接触角 $\theta$ 与处理时间 $t$ 之间的关系符合方程(3)<sup>[13-14]</sup>。

$$\theta(t) = \theta_{\infty} + (\theta_i - \theta_{\infty}) \exp(kt) \quad (3)$$

其中 $t$ 是氧等离子处理时间, $\theta_i$ 是初始接触角, $\theta_{\infty}$ 是最终稳定的接触角, $k$ 是润湿性变化速率常数。

Gonzalez<sup>[18]</sup>和Habib<sup>[13]</sup>等人对平滑硅的研究表明 $\theta$ 与 $t$ 的关系符合方程(3),同时揭示了平滑硅表面接触角的变化速率常数可能与氧等离子在硅表面的浓度相关。本试验中得到的4种多孔硅的接触角也随氧等离子处理时间而变化,并且其趋势同样与方程(3)有较好的拟合性,因此我们认为多孔硅表面的接触角变化机理很可能与平滑硅有类似之处。并且这些样品代表了不同孔径的多孔硅,涵盖了从高度亲水到高度疏水的表面,在一定程度上说明了用氧等离子处理来精确控制多孔硅润湿性的适用范围较广。

试验发现拟合不同样品数据获得的润湿性变化速率常数 $k$ 各不相同。样品A、B、C、D拟合曲线获得的变化速率常数 $k$ 分别为-0.217、-0.115、-0.05和-0.034  $s^{-1}$ , $k$ 值随着表面孔径的增大而增大。这表明硅表面的微观形貌,尤其是纳米

级形貌对等离子氧化的效率有着重要的影响。其原因可能是由于氧等离子在孔洞中的扩散受孔径大小的影响,不再是自由扩散,而是如 Knudsen 理论<sup>[19]</sup>所述,扩散率随着孔径的增大而增大,进而影响孔洞内的实际氧气浓度和润湿性变化速率。在本试验中未发现不同表面孔隙度及孔隙深度对润湿性变化速率常数  $k$  有明显影响,也未发现硅材料的导电性、电化学浸蚀时间等因素对多孔硅在等离子过程中润湿性变化过程产生影响。

图 6 为润湿性变化速率常数  $k$  与表面孔径大小的关系图。如图 6 所示,试验还发现  $k$  与孔洞直径  $P$  之间的关系可以用指数方程式(4)进行拟合。其中, $\alpha, \beta, \gamma$  为拟合参数。

$$k = \beta \exp(\alpha P) + \gamma \quad (4)$$

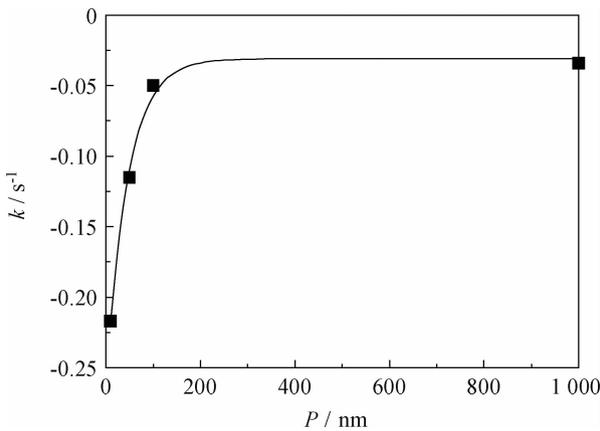


图 6 润湿性变化速率常数与表面孔径大小的关系

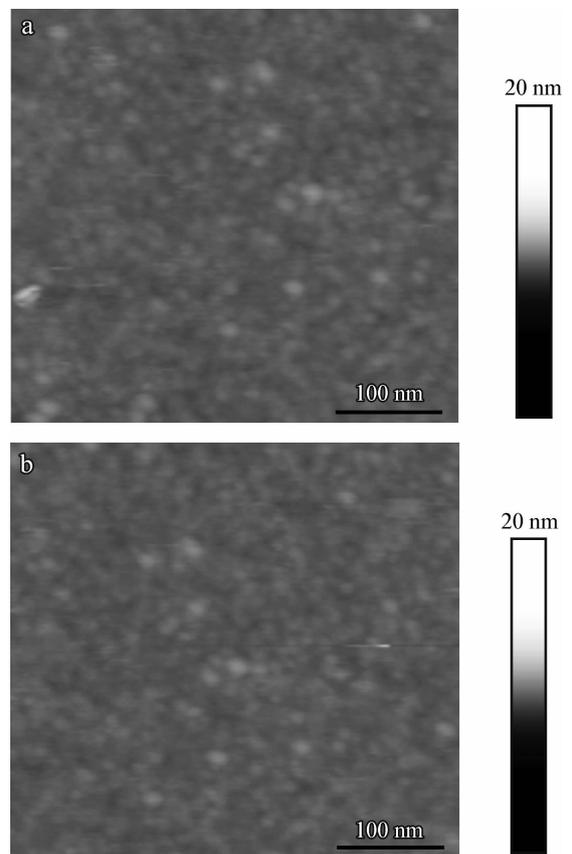
Fig. 6 Relationship of wettability change rate constant with the pore size

通过数学拟合可以获得  $\alpha = -0.02 \text{ nm}^{-1}$ ,  $\beta = -0.023 \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma = -0.03 \text{ s}^{-1}$ 。由于样品数量、非连续性观测等因素的影响,本试验尚无法确切定量推导出润湿性变化与孔径之间的关系,但根据现有数据得到的初步经验公式(4)将对未来相关研究具有一定参考价值。试验选用的多孔硅样品的孔径和初始接触角范围较宽,可以为今后多孔硅的润湿性精确控制研究提供试验依据和初步定量分析:例如对于特定孔径的样品,根据公式(4)估算出相应的变化速率常数  $k$ ,并进一步代入公式(3)可以推算出达到特定润湿度(表观接触角)所需要控制的氧等离子处理时间。

### 2.4 多孔硅的表面粗糙度

如反应(1)所示,氧等离子主要与硅表面的

Si-H 键反应,从而可能影响硅表面的粗糙度<sup>[20]</sup>。假设氧等离子对平滑硅和多孔硅的粗糙度影响是相同的,由于平滑硅表面粗糙度小,在表面变化观测中具有高灵敏度的优势,因此我们使用平滑硅样品而不是多孔硅作为观测样品,其 AFM 结果如图 7 所示。比较图 7(a)和(b)的结果可以确定在本试验的氧等离子处理条件下,硅的表面形貌在等离子处理前后未发生明显变化,粗糙度变化小于 2 nm,远远小于本试验中样品的孔径尺寸。因此 4 种多孔硅样品的润湿性变化很可能主要起因于如公式(1)和(2)所描述的表面极性基团的变化。



(a) Before treatment (b) After treatment

图 7 平滑硅表面在氧等离子处理前后的 AFM 形貌  
Fig. 7 AFM morphologies of smooth silicon surface before and after the oxygen plasma treatment

### 3 结论

综上所述,文中跟踪观测了 4 种不同孔径大小的多孔硅在氧等离子处理过程中表面接触角的变化过程,发现其润湿性随着处理时间的增长迅速降低至极亲水状态。

试验通过拟合方程计算多孔硅的润湿性变化速率常数,并发现它与孔径的大小相关。本试验在主要结果的基础上拟合出两者之间的初步规律及经验公式,揭示了利用氧等离子法精确控制多孔硅润湿性的可能性以及此方法的适用样品范围,为多孔硅润湿性的精确控制研究及工业应用提供了新的视角和初步的试验依据。

## 参考文献

- [1] Foll H, Cerstophersen M, Carstensen J, et al. Formation and application of porous silicon [J]. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2002, 39(4): 93-141.
- [2] 陈乾旺, 李新建, 朱警生, 等. 多孔硅研究的新进展 [J]. *电子显微学报*, 1997, 16(4): 137-140.
- [3] 李东海, 胡明, 孙风云, 等. 多孔硅气体传感器的制备及其气敏性能的研究 [J]. *材料工程*, 2009, (4): 71-74.
- [4] Dowling D P, Miller I S, Ardhaoui M, et al. Effect of surface wettability and topography on the adhesion of osteosarcoma cells on plasma-modified polystyrene [J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2011, 26(3): 327-347.
- [5] Dong J, Yao Z, Yang T, et al. Control of superhydrophilic and superhydrophobic graphene interface [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1733.
- [6] Ressine A, Finnskog D, Marko-varga G, et al. Superhydrophobic properties of nanostructured-microstructured porous silicon for improved surface-based bioanalysis [J]. *NanoBiotechnology*, 2008, 4(1/2/3/4): 18-27.
- [7] Suni T, Henttinen K, Suni I, et al. Effects of plasma activation on hydrophilic bonding of Si and SiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(6): G348-G351.
- [8] Dattilo D, Armelao L, Fois G, et al. Wettability properties of flat and porous silicon surfaces coated with a spiropyran [J]. *Langmuir*, 2007, 23(26): 12945-50.
- [9] Dattilo D, Armelao L, Maggini M, et al. Wettability behavior of porous silicon surfaces functionalized with a fulleropyrrolidine [J]. *Langmuir*, 2006, 22(21): 8764-9.
- [10] Wang Z, Koratkar N. Electrically controlled wettability and dewettability transition on silicon micro-pillar arrays [J]. *Advanced Science Letters*, 2008, 1(2): 222-225.
- [11] Choi S W, Choi W B, Lee Y H, et al. The analysis of oxygen plasma pretreatment for improving anodic bonding [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(1): G8-G11.
- [12] 李平, 李清山, 张世玉, 等. 氧等离子环境下影响多孔硅光学特性的因素 [J]. *激光与红外*, 2011, 41(7): 788-792.
- [13] Habib S B, Gonzalez E, Hicks R F. Atmospheric oxygen plasma activation of silicon (100) surfaces [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2010, 28(3): 476-485.
- [14] Williams T S, Hicks R F. Aging mechanism of the native oxide on silicon (100) following atmospheric oxygen plasma cleaning [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2011, 29(4): 041403.
- [15] Zhenkun L, Yi-Lan K, Hao C, et al. Experimental study on mechanical properties of micro-structured porous silicon film [J]. *Transactions of Tianjin University*, 2005, 11(2): 85-88.
- [16] Chiang C M, Zegarski B R, Dubois L H. First observation of strained siloxane bonds on silicon oxide thin films [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(27): 6948-50.
- [17] Chabal Y J. *Fundamental aspects of silicon oxidation* [M]. Place: Springer-Verlag, 2001.
- [18] Gonzalez E, Barankin M D, Guschl P C, et al. Remote atmospheric-pressure plasma activation of the surfaces of polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate [J]. *Langmuir*, 2008, 24(21): 12636-43.
- [19] Malek K, Coppens M-O, Knudsen self and fickian diffusion in rough nanoporous media [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(5): 2801-11.
- [20] Choi S W, Choi W B, Lee Y H, et al. Effect of oxygen plasma treatment on anodic bonding [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2001, 38(3): 207-209.

---

作者地址: 青岛经济技术开发区长江西路 66 号 266580  
 中国石油大学(华东)  
 Tel: (0532) 8698 1568 (王继乾)  
 E-mail: jqwang@upc.edu.cn