

二維平面上之金屬奈米粒子陳列— 製備方法及顯微檢測技術

Preparation and Microscopic Characterization of Metal Nanoparticle Arrays

果尚志、林孟賢

Shangjr Gwo, Meng-Hsien Lin

在二維平面上形成金屬奈米粒子陳列的方法在最近奈米科技的發展中愈形重要，其用途包括奈米觸媒、化學和生物檢測及奈米光子學(表面電漿子)等。在本文中我們介紹一些相關的物理與化學的製備方法及顯微檢測技術，其中物理製備方法方面，會簡介最近發現的鐵、鈷、鎳奈米原子團簇(nanocluster)之量子成核機制，而在化學製備方法將介紹如何利用有機矽烷(organosilane)自組裝單分子層(self-assembled monolayer, SAM)作為連接層而能將金奈米粒子從單分散金溶膠(monodispersed gold sol)中吸附到分子層上以形成穩定結合的金奈米粒子/分子膜/基板複合結構。

Formation of two-dimensional metal nanoparticle arrays on technologically relevant substrates is gaining more interest in nanotechnology due to its applications in nanocatalyst, chemical and biological sensing, and nanophotonics (plasmonics). In this article, we introduce physical and chemical routes to synthesize such nanoparticles on two-dimensional planes. We will introduce the new concept of quantum nucleation mechanism in the traditional method of physical vapor deposition. Moreover, we will show how to prepare such particles on substrates from monodispersed gold colloidal solutions using linking organosilane self-assembled monolayers (SAMs). In addition, we will show some representative microscopic studies of such arrays.

一、前言

人類文明發展史中，金屬奈米粒子的應用在歐洲中古世紀時代甚至更早即已展開，其中的有名事蹟之一是在當時的玻璃工藝中，已發現可以把金粒子溶入玻璃，經過透光後可產生美麗的色彩，且其

色彩可歷久彌新。至今在歐洲的教堂中仍可發現這些古老的彩繪玻璃(stained glass)。偉大的科學家法拉第(M. Faraday, 1791–1867)在十九世紀中葉對金膠體溶液產生科學興趣，並且進行有系統的開創性研究(1856–1857)，在1857年他所發表的論文中⁽¹⁾(類似的金膠體溶液製備法列於參考文獻2，其

粒徑大小約在幾個奈米的範圍)，他對金膠體溶液的特殊光學性質提出重要的見解，認為此現象並非因為金在化學本質上的變化，而是由於金在溶液中為微粒子懸浮型態，並表現出特殊的尺寸效應 (size effect)。這個問題 (金膠體溶液的特殊顏色) 的解答後來是由 G. Mie 在他 1908 年的力作⁽³⁾ 中利用電磁理論而獲得，他並導出此現象為與金粒子有關的光吸收及散射 (現稱為侷限性表面電漿子共振)，到了目前，此領域仍是一個極有應用價值的研究題目，例如可應用到化學、生物檢測和表面電漿子光學⁽⁴⁻⁶⁾。有趣的是，當時法拉第並沒有去檢查膠體金粒子的帶電性質，不然，他就會發現膠體金粒子的電泳 (electrophoresis) 現象，並得出此類粒子帶有電荷。將近一百年後，四位科學家就以此特性 (後敘)，解釋為什麼金膠體溶液雖然不是在熱力學上的最低能量狀態，卻仍具有高度之穩定性。

金屬奈米粒子非比尋常的物理和化學特性與其大小尺寸息息相關，在超小奈米粒子的情況下，甚至當粒子的大小 (總原子數) 僅改變一個原子數時，一些物理特性如比熱或磁化率都會產生明顯的變化。因可用為觸媒而被廣泛研究的過渡元素金屬奈米粒子，在超微尺度範疇下，其粒子尺寸已經被證實對其催化效應及化學反應選擇性非常重要。此外，對於磁性奈米粒子如鐵、鈷、鎳等元素，它們在超微尺度的磁學研究方面，不只在科學上有豐富的價值，在應用技術發展上亦具有相當的重要性。因此，在研究與應用這些與其尺寸息息相關的奈米

粒子時，能夠在特定的基板表面上得到單分散相 (monodispersed phase)、大小均一分布的奈米粒子是其關鍵。對在自由空間中製備的金屬奈米粒子而言，其電子殼層構造或是粒子結構本身 (如 C_{60}) 的穩定性在產生具有某些特定原子數目及結構的魔幻尺寸 (magic size) 粒子上是很重要的因素。然而，這些奈米粒子在表面上形成時，其成核及成長過程中的熱力學現象，以及與基板交互作用所產生的複雜性質，是目前在基板上控制金屬奈米粒子尺寸上的發展瓶頸。

二、量子成核現象

首先，我們看看是否可直接利用金屬的真空蒸鍍法在 non-wetting 基板表面上鍍出單分散相、大小均一分布的金屬奈米粒子。圖 1 所示為單個金屬奈米粒子在大小改變時的自由能 (Gibbs free energy) 改變狀況 (以粒子總原子數 n 為橫座標)。此處自由能的改變考慮到兩個部分：與體積有關的自由能變化 (負號，粒子增大時，自由能變小) 及與表面積 (包含粒子與真空及基板的兩種接觸面) 有關的自由能變化 (正號，粒子增大時，自由能變大)。在粒子很小的區域 (embryo 區域)，表面積的部分貢獻較大，因此粒子增大時，總自由能會變大，是熱力學中不會自然發生的過程 (因此此區域中之微小粒子不穩定，會趨向消失)；相反地，在粒子較大的時候，體積的自由能變化部分貢獻較大，因此在此區域中，粒子增大時，總自由能會變小，是熱力學中會自然發生的過程 (因此較大粒子很穩定 (stable nucleus)，會趨向大者恆大，且會有大吃小的趨勢)。在這兩種粒子尺寸區域的邊界是臨界粒子尺寸 (critical size)，此處之自由能有最大的變化值，而此能量對應的是粒子形成穩定核的能障大小。在固定溫度下，其波茲曼因子決定了在 embryo 區域中多少比例的微小粒子能夠越過位障，成為穩定核並繼續成長。對我們而言，穩定核區域成長的問題在於：在穩定核的區域中並無粒子大小的限制或特定喜好，而且是愈大愈好，絕不可能成為單分散相、大小均一分布的奈米粒子。因此，我們可採取的策略是在 embryo 區域中，利用電子殼層構造

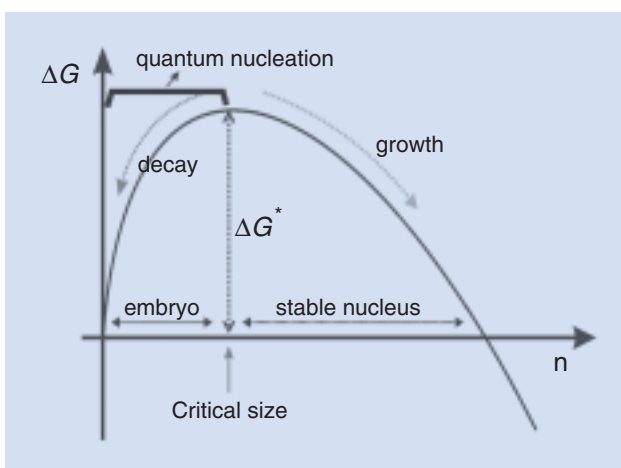


圖 1. 二維平面上的量子成核機制。

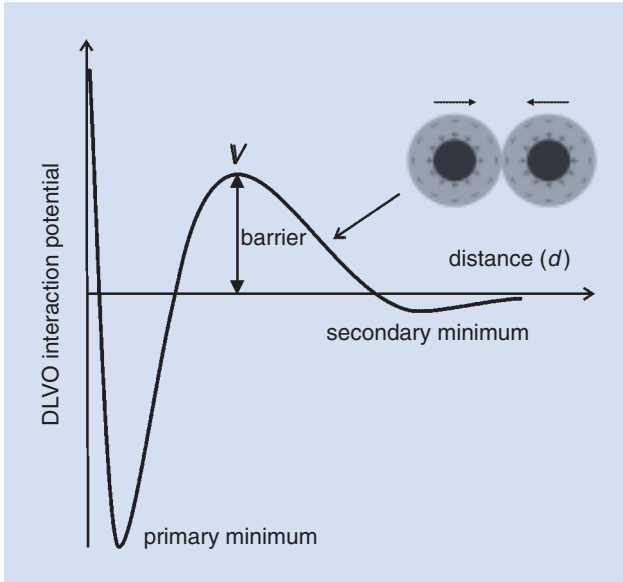


圖 2. 三維溶膠中的熱力學介穩性。

(此區域的量子尺寸效應非常明顯) 來產生某些具有特定原子數目的介穩態 (metastable) 魔幻粒子⁽⁷⁾。這種方法尤其適合高表面自由能的材料 (過渡金屬及鐵、鈷、鎳)，因為其臨界粒子尺寸及形成穩定核的能障皆較大，較易產生魔幻粒子介穩態⁽⁷⁾。

我們最近的研究發現可以用單晶氮化矽 (Si_3N_4)⁽⁸⁾ 做為形成幾近單一尺寸分布鐵、鈷、鎳奈米粒子的 non-wetting 成長模板。使用單晶氮化矽作為成長模板有兩個考量，首先，它的材料性可以減少不同材料的化學混合 (直接在矽基板上成長會產生鈷矽化合物如 cobalt silicide)，以及避免金屬團簇與基板間的電性耦合 (氮化矽是一個可防止原子擴散的絕佳緩衝層，其電子能隙大約為 5 eV)。其次，低缺陷密度的氮化矽表面，因不需考慮缺陷在成核過程中的影響，提供了一個很好的切入點去研究金屬奈米粒子的成長過程。我們發現，量子效應在此種奈米粒子成長時的尺寸控制方面扮演了很重要的角色，我們所報導的在單晶氮化矽上製備單一尺寸分布鈷奈米粒子之獨特方法亦已被其他研究團隊的研究所證實，並緊接著在我們研究之後發表了類似的結果。最近我們並將此方法延伸到單晶氮化矽上鐵及鎳奈米粒子的製備，這些金屬奈米粒子材料將可應用在未來磁性、觸媒及一維材料成長的研究領域中。

三、膠體奈米粒子體系

膠體懸浮液 (colloidal suspension) 是包含微小膠體顆粒 (直徑 1–100 奈米) 的高度分散體系，文獻中習慣上把分散介質為液體的膠體稱為溶膠 (sols)，單分散溶膠 (monodispersed sols) 是指可製取指定膠體顆粒尺寸、形狀和組成的溶膠。溶膠是熱力學中的一種介穩體系，但可長期維持其介穩態，法拉第製作的金粒子溶膠，經過一百多年，仍然保存在倫敦皇家學院中，沒有發生聚沈 (coagulation) 的現象，但是如果加入電解質於其中，金粒子將產生聚沈，溶膠的介穩現象將會消失⁽²⁾！二十世紀 40 年代的蘇聯科學家 B. V. Derjaguin 和 L. D. Landau⁽⁹⁾ 及荷蘭科學家 E. J. W. Verwey 和 J. Th. G. Overbeek⁽¹⁰⁾ 獨立研究出膠體穩定性的理論，為表彰他們的貢獻，現在被稱為 DLVO 理論 (四位科學家姓氏的第一個字母所組成)。該理論的重點在於膠體粒子間同時存在著 Van der Waals 相互吸引作用力和因為膠體粒子帶電所形成的靜電排斥作用力，此兩種作用力均與粒子間的距離有關，在適當條件下，可達到介穩態的條件，不會發生粒子聚沈的現象，且由於 Brownian 運動的關係產生懸浮現象⁽¹¹⁾。至於膠體粒子為什麼會帶電，有幾種可能的來源，例如膠體粒子在電解液中產生電離或吸附離子 (表面活性劑) 等等。

膠體本質上是熱力學不穩定體系，其高度分散的結果是表面活化能甚高，不符合熱力學穩定性的要求。事實證明其高度分散的穩定性來源在於其帶電性質，圖 2 所示之膠體粒子帶正電，在溶膠中會形成電雙層 (electrical double layer)，其週圍為反離子氛圍 (counterion atmosphere) 所包圍，外圓圈表示正電荷的作用範圍，由於離子氛圍的電荷屏蔽效應，膠體粒子所帶電荷的作用範圍不會超出電雙層，而此電雙層的厚度是由 Debye 特徵長度所決定。當兩個膠體粒子趨近而離子氛圍尚未接觸時，粒子間並無電荷排斥作用，僅受到 Van der Waals 相互吸引作用。而當它們的距離近到反離子氛圍已可互相接觸時，將破壞原來電荷的分布，引起了反離子氛圍電荷的重新分布，使得電荷相斥力開始作用，產生粒子互相脫離並且避免它們過度接觸而進

入 Van der Waals 作用下的能量最低點 (此時會發生聚沈現象)，而這個位障 (V) 的大小可決定膠體懸浮液是否能達到介穩態的穩定程度 ($V \gg k_B T$, 通常 $V > 15-20 k_B T$) (見圖 2)。值得注意的是，這個介穩態產生條件 (V 的大小) 與奈米粒子的帶電量、奈米粒子的吸引作用力大小、奈米粒子的粒徑及分散液的離子強度 (ionic strength) 均息息相關。

四、由單分散金溶膠製作吸附在二維平面上之金奈米粒子陣列

在很多奈米粒子應用領域如奈米觸媒、化學/生物檢測及表面電漿子元件，需要把金屬奈米粒子固定在基板表面以便形成二維有序或無序的奈米粒子陣列。單分散金屬溶膠中之帶電金屬奈米粒子具有很均勻的大小、形狀分布，顯然是很好的奈米粒子來源，如果我們能在基板表面形成一個雙向結合層 (bi-directional linker layer)，而能與帶電金屬奈米粒子和基板形成雙向之結合，即能達到此項目標。此處將介紹如何利用有機矽烷分子 (organosilane) 自組裝單分子層 (self-assembled monolayer, SAM)。由以前的文獻報告已知有機矽烷分子可在玻璃或矽表面形成很好的自組裝單分子層，這類分子是在以硫醇烷類 (thiol) 分子在金表面上形成自組裝層以外，最被廣泛研究的自組裝單分子膜系統。矽烷分子在使用上的好處在於可配合應用的需要製備各式的官能基，使其能具有功能性分子層的特性。

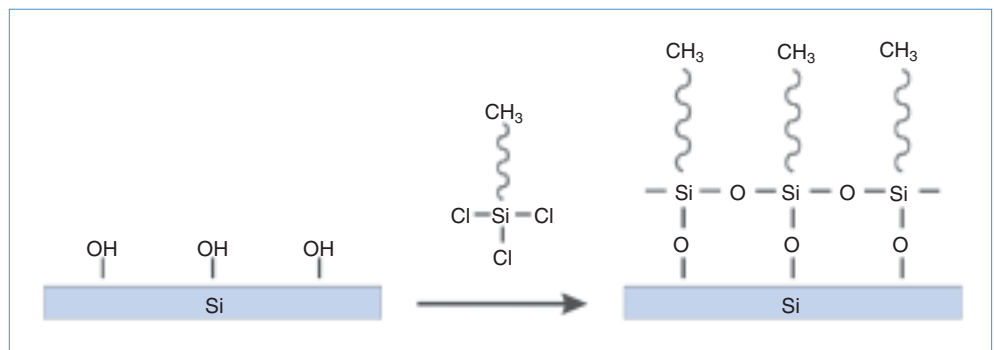
十八基三氯矽烷 (octadecyltrichlorosilane, 簡稱 OTS 分子) 是有機矽烷自組裝單分子層的一個很好例子，其化學分子式為 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{SiCl}_3$ ，OTS 為

一長鏈狀有機分子，其頭基 (head group) 是三氯化矽基 ($-\text{SiCl}_3$)，而其尾基是疏水性的甲基 (methyl, CH_3)，中間長鏈烷的地方共有十七個 CH_2 。OTS 分子在親水的羥基化 ($-\text{OH}$ 基化) 氧化矽表面上可形成自組裝單分子層，其步驟如下 (見圖 3)：OTS 分子的頭基在碰到羥基化氧化矽親水表面上之水膜時會產生水解 (hydrolysis) 反應，造成 OTS 分子的頭基會由 $-\text{SiCl}_3$ 轉為 $-\text{Si}(\text{OH})_3$ (因此矽原子周圍的三個氯原子會被氧原子所取代)，之後，此分子會與羥基化二氧化矽表面透過脫水反應形成 Si-O 共價鍵，由上述過程 OTS 分子可與矽基板表面的矽醇基 (Si-OH) 結合，其底部並以 SiO_2 的共價鍵形式形成一個很好的單分子層。

單分子層末端的官能基 (end functional group) 操縱著有機單分子層表面的各種特性及功能，例如像可潤濕性 (wettability)、表面極性、分子膜結構及與特定性分子結合等。OTS 分子的末端官能基是甲基，具有很好的疏水性，在單分子層形成過程中除了可用原子力顯微鏡 (AFM) 及掃描電子顯微鏡 (SEM) 的影像來觀察微觀尺度下 OTS 分子島在表面不同覆蓋率時的成長過程 (圖 4(a) 部分)，亦可在巨觀尺度下觀察其面上吸附水珠之接觸角與 OTS 分子覆蓋率的關係，圖 4(b) 部份所示即為 OTS 分子膜表面可潤濕性變化的數位相機照片。

為了吸附單分散金溶膠中之帶電金奈米粒子至分子膜表面，我們必須使用不同末端官能基的分子 [見圖 5(a)]。(3-氨基丙基) 三乙氧基矽烷 [(3-aminopropyl) trimethoxysilane, 簡稱 APTMS 分子] 及 (3-硫醇基丙基) 三乙氧基矽烷 [(3-mercaptopropyl) trimethoxysilane, 簡稱 MPTMS 分子] 是最常使用的

圖 3. 十八基三氯矽烷 (octadecyltrichlorosilane, 簡稱 OTS 分子) 在羥基化矽基板 (表面有一層原生性氧化矽) 上形成自組裝單分子層的示意圖。



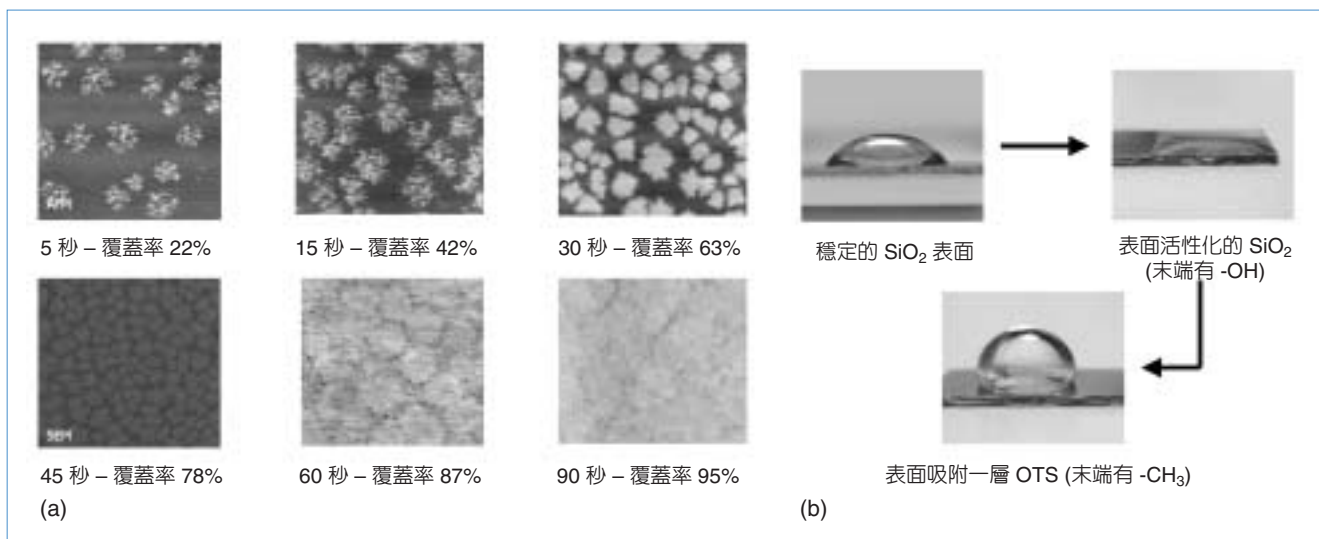


圖 4. 羥基化矽基板 (表面有一層原生性氧化矽) 置入 0.125 mM 濃度的 OTS 分子溶液 (溶劑為甲苯) 中產生自組裝單分子層的各階段影像。矽基板在兩分鐘內即可完成整層的覆蓋。(a) 圖示包括原子力顯微鏡 (AFM) 及掃描電子顯微鏡 (SEM) 影像。(b) 圖示為表面可潤濕性相對覆蓋率變化的數位相機照片。

兩種矽烷分子，APTMS 的化學分子式為 $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$ ，為短鏈狀有機分子，其頭基是三乙氧基化矽 $[-\text{Si(OCH}_3\text{)}_3]$ ，而其尾基是部分是親水性的胺基 $(-\text{NH}_2)$ ，中間鏈烷的地方共有三個 CH_2 ；MPTMS 分子的化學分子式為 $\text{SH-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3$ ，為短鏈狀有機分子，其頭基部化也是三乙氧基化矽 $[-\text{Si(OCH}_3\text{)}_3]$ ，而其尾基部分則是疏水性的硫醇基 $(-\text{SH})$ ，中間鏈烷的地方也有三個 CH_2 。 $-\text{NH}_2$ 基在水溶液中帶正電，可吸引帶負電的金膠體粒子，而 $-\text{SH}$ 基則可與金膠體粒子形成共價鍵結合。

APTMS 與 MPTMS 分子在形成自組裝單分子層時並不會有島狀結構產生，且分子較短，因此不能用顯微鏡法來觀察其形成過程。MPTMS 分子在形成自組裝單分子層時，因其尾基部化具疏水性，還是可以用吸附水珠之接觸角變化得出其分子層的覆蓋率。但是 APTMS 分子層，就多半只能靠經驗法則了。我們已證實 APTMS 與 MPTMS 自組裝單分子層皆能用來吸附金膠體粒子，其中 APTMS 自組裝單分子層之單位面積吸附粒子數較多 (見圖 5(b))，其飽和顆粒吸附數值 (與粒徑及溶液有關) 可達每平方微米 (μm^2) 1500 個金粒子程度 (平均粒徑：10 nm)。

五、後言

目前的相關實驗結果發現在與目前應用領域息息相關的二維體系的膠體粒子系統中，其吸附粒子間的相互作用明顯的與三維體系下的理論不盡符合^(12,13)，在顯微技術非常發達的當下，是非常值得詳細研究的課題。我們目前進行中的研究領域之一即是觀察單分散溶膠中之膠體奈米粒子被固定在功能性有機矽烷自組裝分子膜上時，其二維體系粒子相互作用與粒徑及溶液離子濃度的關係。

誌謝

相關實驗感謝國家型奈米科技計畫的資助。文中所用實驗結果取材自本實驗室夏德殷、楊長沂及林孟賢的碩士論文⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。

參考文獻

1. M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **147**, 145 (1857).
2. Recipe for making a gold sol: Add 1 cm^3 of 1% solution of gold chloride ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) to 100 cm^3 of distilled water, bring to the boil, and add 2.5 cm^3 of 1% sodium citrate solution. Keep the solution just boiling. After a few minutes

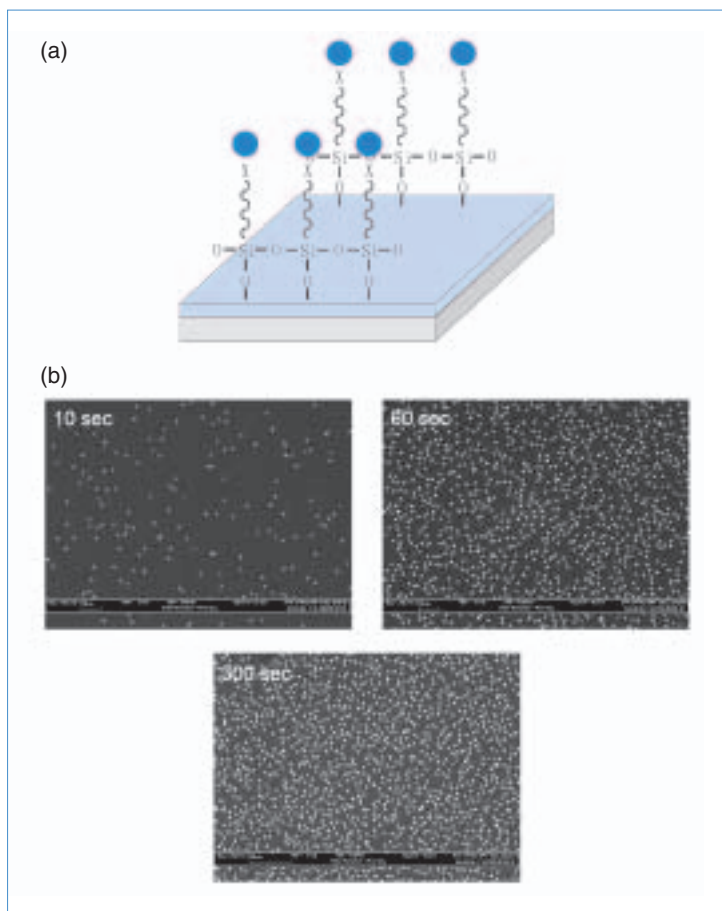


圖 5. (a) 所示為金奈米粒子吸附在 (3-氨基丙基) 三乙氧基矽烷 [(3-aminopropyl) trimethoxysilane, 簡稱 APTMS] 或 (3-硫醇基丙基) 三乙氧基矽烷 [(3-mercaptopropyl) trimethoxysilane, 簡稱 MPTMS 分子] 分子膜/矽基板上的示意圖中 X 代表胺基 (-NH₂) 或硫醇基 (-SH)。(b) 所示為平均粒徑 10 nm 的金奈米粒子吸附在 APTMS 分子膜上時, 金奈米粒子數隨吸附時間增加的掃描電子顯微鏡 (SEM) 影像。

observe the appearance of a blue coloration, followed shortly by the formation of a ruby-red gold sol. [Appendix I in Basic Principles of Colloid Science, D. H. Everett (Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1988)].

3. G. Mie, *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908).

4. T. Okamoto, I. Yamaguchi, and T. Kobayashi, *Optics Lett.*, **25**, 372 (2000).
5. A. J. Haes, C. L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, and S. Zou, *MRS Bulletin*, **30**, 368 (2005).
6. R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter, and M. J. Natan, *Science*, **267**, 1629 (1996).
7. S. Gwo, C.-P. Chou, C.-L. Wu, Y.-J. Yeh, S.-J. Tsai, W.-C. Lin, and M.-T. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 185506 (2003).
8. H. Ahn, C.-L. Wu, S. Gwo, C. M. Wei, and Y. C. Chou, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2818 (2001).
9. B. V. Derjaguin and L. D. Landau, *Acta Physicochimica (USSR)*, **14**, 633 (1941).
10. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Amsterdam: Elsevier (1948).
11. W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1989).
12. G. M. Kepler and S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 356 (1994).
13. Y. Han and D. G. Crier, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 038302 (2003).
14. 夏德殷, 十八基三氯矽烷自組裝單分子膜在矽基板上的形成機制與局部改質方法, 國立清華大學物理所碩士論文 (2004).
15. 楊長沂, 利用表面聲波元件研究自組裝單分子層上奈米金顆粒之吸附, 國立清華大學物理所碩士論文 (2005).
16. 林孟賢, 功能性有機矽烷自組裝單分子層上奈米金顆粒之吸附動力學, 國立清華大學物理所碩士論文 (2005).

-
- 果尚志先生為美國德州大學奧斯汀分校物理博士, 現任國立清華大學物理系教授暨微機電研究所合聘教授及材料中心合聘研究員。
 - 林孟賢先生現為國立清華大學物理系研究生。
 - Shangjr Gwo received his Ph.D. in physics from the University of Texas at Austin, USA. He is currently a professor in the Department of Physics at National Tsing Hua University. He is also an adjunct professor in the Institute of MEMS and an adjunct researcher in the Center for Material Science at National Tsing-Hua University.
 - Meng-Hsien Lin is a graduate student in the Department of Physics at National Tsing Hua University.