

石英晶片表面处理方法对比

常 浩, 陈 柱, 聂立波

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 分别用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液、浓 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液以及 RCA 清洗法对石英晶片进行亲水化处理, 再用荧光蛋白扫描来检验 4 种方法处理后的效果。结果表明: 用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液处理 30 min 的效果最佳。

关键词: 石英晶片; 亲水化处理; 接触角; 荧光扫描

中图分类号: TM22⁺9.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)04-0091-04

Comparison of Quartz Crystal Surface Treatments

Chang Hao, Chen Zhu, Nie Libo

(Key Laboratory of Green Packaging and Application of Biological Nanotechnology,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ solutions and RCA treatment are used in hydrophilic treatment of quartz crystal. The treatment effects are confirmed by scanning of fluorescence protein. Results show that the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ solution with 30 min treatment is the best method.

Keywords: quartz crystal; hydrophilic; contact angle; fluorescence scanning

0 引言

石英晶片在工业生产、科学研究等领域中的应用十分广泛。一方面, 石英晶体元器件可应用于通信、计算机、彩色电视机、音像制品、电子玩具、汽车电子设备和医用电子设备等诸多领域^[1]; 另一方面, 石英晶片作为固定物质的载体, 广泛应用于检测仪器中, 如表面等离子体共振仪 (surface plasmon resonance instrument, SPRI)^[2]、核磁共振成像仪 (nuclear magnetic resonance imaging, NMRI)^[3]、椭圆

仪^[4]、石英晶体微天平 (quartz crystal microbalance, QCM)^[5]等。

在石英晶片的使用过程中, 表面清洗与处理是一个较重要的环节。由于晶片表面容易存在金属、颗粒以及有机物等污染物^[6], 使用前必须对其进行有效清洗。目前, 常用的清洗方法有化学清洗法、机械擦洗法、超声波清洗法、兆声波清洗法、旋转喷淋法、臭氧清洗法、激光清洗法等^[7-9]。实验室主要采用超声清洗法与化学清洗法。化学清洗法的清洗液主要有浓硫酸/双氧水^[10-12]、氨水/双氧水, 以及

收稿日期: 2011-04-04

基金项目: 湖南省教育厅科研基金资助项目 (08A013)

作者简介: 常 浩 (1985-), 男, 湖北荆州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物传感器,

E-mail: guisiliao@163.com

通信作者: 聂立波 (1973-), 女, 湖南宁乡人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为生物传感器与生物医用材料,

E-mail: libonie@yahoo.com.cn

浓盐酸/双氧水^[13]等。其清洗作用主要包括2个方面：一方面是去除表面污染物；另一方面是对表面进行亲水化处理，在晶片表面形成大量羟基，为晶片与其它分子连接提供结合位点。目前，对石英晶片表面的处理方法已有较多报道^[13-16]，但对不同方法处理的效果没有详细的研究与比较。本文对石英晶片表面处理的几种常用方法进行比较，以优化石英晶片的最佳表面处理条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyl triethoxysilane, APTES)购自Sigma公司；荧光标记IgG蛋白购自上海晶天生物科技有限公司；二氧化硅晶片由国防科学技术大学提供；丙酮、浓硫酸、浓盐酸、过氧化氢、氨水、戊二醛均为分析纯。KQ-500DB型超声波清洗器和视频光学接触角测量仪，均由德国Dataphysics公司生产；GenePix4100A生物芯片扫描仪由德国Axon公司生产。

1.2 实验

为去除石英晶片表面污染物，先用物理方法作前期处理：将晶片分别用丙酮、无水乙醇、双蒸水超声处理5 min，超纯水冲洗干净，纯氮吹干备用。

将去污后的石英晶片用4种不同方法作亲水化处理：第一种用 $V(\text{浓H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2)=7:3$ 的溶液，第二种用 $V(\text{浓HCl}):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:1:5$ 的溶液，第三种用 $V(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:1:6$ 的溶液，第四种是传统的RCA(radio corporation of america)清洗。为考察处理时间对亲水化效果的影响，前3种方法中溶液浸泡处理时间分别为5, 10, 20, 30, 45 min。第四种方法具体步骤为：先在100~130℃下用浓硫酸/过氧化氢处理30 min，再在65~80℃下用氨水/过氧化氢处理30 min，然后在20~25℃下用氢氟酸/过氧化氢处理30 min，最后在65~80℃下用浓盐酸/过氧化氢处理30 min。

亲水处理后，石英晶片表面会产生羟基。用3-氨基丙基三乙氧基硅烷溶液浸泡亲水处理后的石英晶片40 min，超纯水清洗，纯氮吹干。然后将晶片在110℃下烘30 min，放入质量分数为5%的戊二醛中浸泡120 min，分别用磷酸缓冲液和超纯水冲洗，纯氮吹干备用。在经过上述处理的石英晶片表面用荧光标记IgG蛋白点样，在37℃下湿盒温浴2 h，分别用磷酸盐缓冲液和超纯水冲洗，纯氮吹干，用芯片扫描仪进行荧光检测。

2 结果与讨论

2.1 超声清洗结果

将石英晶片依次在丙酮、无水乙醇和超纯水中超声5 min，超声前后的接触角如图1所示。从图可以看出，超声前后接触角有明显改变，由53.1°变为38.0°。这表明经过丙酮、无水乙醇、超纯水超声清洗后，石英晶片表面的污染物（特别是有机污染物）被物理去除，石英晶片表面的亲水性增强，这为石英晶片的后续处理与使用打下了基础。

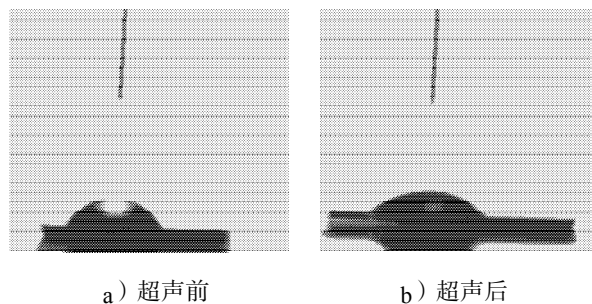


图1 超声前后的接触角对比

Fig. 1 The contact angle of quartz crystal surface before and after ultrasonic treatment

2.2 亲水化处理结果

超声后的石英晶片分别用1.2节中3种不同的氧化体系进行亲水化处理，使晶片表面产生羟基。3种溶液处理后接触角与时间的关系如图2所示。

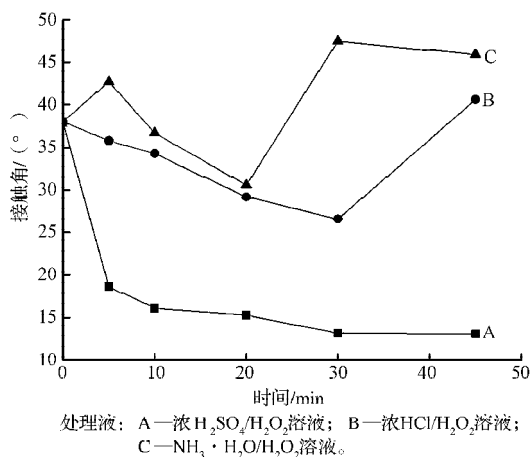


图2 不同亲水化处理的接触角与时间的关系

Fig. 2 The relationship of contact angle and treating time under different hydrophilic treatment for quartz crystal surface

从图2可知，经过浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液浸泡的石英晶片，其接触角明显小于另外2种溶液处理后的接触角。这表明经浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液处理后，晶片表面产生了更多的羟基，这有利于它与其他分子的连接。因此，用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液处理的方法优于另外2种

处理方法。

另外,从图2还可以看出,石英晶片经浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液处理30 min后,接触角达到最小值,再延长浸泡时间,接触角没有明显的变化。这表明晶片表面的羟基随处理时间的增加而增多,30 min后达到饱和。因此,最佳的处理时间为30 min。

传统的RCA清洗方法得到的接触角为 12° ,这与用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液处理后的接触角相近,但从操作方面考虑,用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液处理是最佳的亲水处理方法。

2.3 氨基硅烷表面修饰检验

为了证明亲水处理后表面羟基的存在以及亲水化处理方法的可行性,采用APTES自组装修饰石英晶片。APTES的烷氧基通过水解与晶片表面的羟基结合,从而在晶片表面形成APTES单分子层。图3为APTES修饰前后石英晶片表面接触角对比。

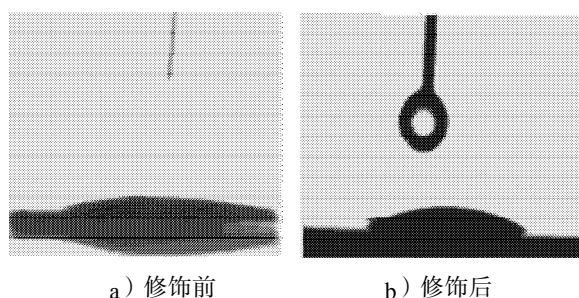


图3 APTES修饰前后的接触角对比

Fig. 3 The contact angle of the quartz crystal surface before and after APTES modification

从图3可以看出,APTES修饰后,晶片表面的接触角增大,由修饰前的 13.2° 增大到 28.3° 。这是因为,APTES与晶片表面羟基发生反应时,1个APTES分子与3个羟基反应,反应后APTES分子中只有1个氨基裸露在外面,相当于3个亲水羟基被1个亲水氨基替代,造成亲水基团减少,亲水性降低。这也说明APTES与晶片表面羟基已成功结合。

2.4 蛋白质荧光扫描检验

为进一步验证晶片处理效果,在APTES修饰的晶片表面结合荧光蛋白,通过荧光扫描进行验证,结果如图4所示。

从图4可以看出,荧光蛋白通过戊二醛已与APTES的氨基成功结合,显示出较强的荧光,荧光强度值达到1 000。这也进一步证实了石英晶片经浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液亲水化处理后,表面带有大量羟基,它可进一步与其它分子(如DNA、蛋白质等)有效结合。

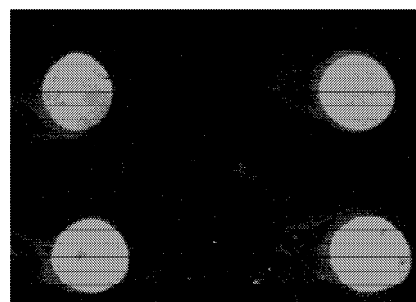


图4 晶片表面结合蛋白的荧光图

Fig. 4 Fluorescence image of quartz crystal surface binding protein

3 结语

本文对石英晶片的表面处理方法进行了比较。石英晶片经物理超声后,表面污染物被去除,接触角减小。分别用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 、浓 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液以及RCA清洗法进一步亲水化处理,以浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液处理后石英晶片的接触角减小最多,且处理30 min后效果最佳。处理后的晶片通过APTES修饰后与荧光蛋白质结合,具有较强的荧光信号。因此,用浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液处理石英晶片表面是亲水化处理的最佳方法。

参考文献:

- [1] 龚美霞. 石英晶体元器件技术的发展及应用[J]. 国外电子元件, 2001(1): 9-11.
Gong Meixia. New Development and Application of Quartz Crystal Components[J]. International Electronic Elements, 2001 (1): 9-11.
- [2] 于艳鑫, 孙荣春, 刘仁成, 等. SPR传感器的理论及应用简介[J]. 科技创新导报, 2010(31): 82.
Yu Yanxin, Sun Rongchun, Liu Rencheng, et al. Introduction to the Theory and Application of SPR Sensor [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2010 (31): 82.
- [3] 李 军. 光声成像及其在生物研究中的应用[J]. 现代仪器, 2010, 16(5): 31-35.
Li Jun. Photoacoustic Imaging and Its Application in Biomedicine Area[J]. Modern Instruments, 2010, 16(5): 31-35.
- [4] 周 毅, 吴国松, 代 伟, 等. 椭圆偏振与光度法联用精确测定吸收薄膜的光学常数与厚度[J]. 物理学报, 2010, 59(4): 2356-2363.
Zhou Yi, Wu Guosong, Dai Wei, et al. Accurate Determination of Optical Constants and Thickness of Absorbing Thin Films by a Combined Ellipsometry and

- Spectrophotometry Approach[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(4): 2356-2363.
- [5] 张 奕, 焦延鹏, 周长忍, 等. 基于 QCM-D 的材料表面白蛋白吸附层随时间构象变化研究[J]. *中国生物医学工程学报*, 2010, 29(5): 759-764.
- Zhang Yi, Jiao Yanpeng, Zhou Changren, et al. Conformation Changes with Time of Protein Adsorption Layer on Materials Surface Using Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (QCM-D)[J]. *Chinese Journal of Biomedical Engineering*, 2010, 29(5): 759-764.
- [6] 江海兵. 硅片清洗技术进展[J]. *硅谷*, 2008(19): 199-200.
- Jiang Haibing. *Advances in Silicon Wafer Cleaning Technology* [J]. *Silicon Valley*, 2008(19): 199-200.
- [7] 刘红艳, 万关良, 闫志瑞. 硅片清洗及最新发展[J]. *中国稀土学报*, 2003, 12(21): 144-149.
- Liu Hongyan, Wan Guanliang, Yan Zhirui. *Silicon Wafer Cleaning and New Development*[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2003, 12(21): 144-149.
- [8] 曹宝成, 于新好, 马洪磊. 氢氟酸在新型清洗工艺中的作用[J]. *半导体技术*, 2003, 27(3): 23-25.
- Cao Baocheng, Yu Xinhao, Ma Honglei. *Function of HF Solution in New Cleaning Technique*[J]. *Semiconductor Technology*, 2003, 27(3): 23-25.
- [9] 舒福璋. 半导体硅片清洗工艺的发展研究[J]. *中国高新技术企业*, 2007(12): 96-99.
- Shu Fuzhang. *Development of Semiconductor Wafer Clean Process*[J]. *China High Technology Enterprises*, 2007(12): 96-99.
- [10] Sanders Wesley. Potential Driven Deposition of Poly (Diallyldimethylammonium Chloride) onto the Surface of 3-Mercaptopropionic Acid Monolayers Assembled on Gold [J]. *Langmuir*, 2008, 24(22): 12766-12770.
- [11] Asanuma Hidehiko, Noguchi Hidenori, Uosaki Kohei, et al. Water Structure at Superhydrophobic Quartz/Water Interfaces: A Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy Study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(50): 21155-21161.
- [12] Zhang Xintong, Fujishima Akira, Jin Ming, et al. Double-Layered TiO_2 - SiO_2 Nanostructured Films with Self-Cleaning and Antireflective Properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(50): 25142-25148.
- [13] 何 进, 陈星弼, 杨传仁. 直接键合硅片的亲水处理及其表征[J]. *半导体技术*, 1999, 24(5): 23-29.
- He Jin, Chen Xingbi, Yang Chuanren. *Characterization of Silicon Surface Hydrophilicity Treatment*[J]. *Semiconductor Technology*, 1999, 24 (5): 23-29.
- [14] Lee J, Park K, Lim S. Improvement of Photoresist Removal Efficiency in Ozonated Water Cleaning System[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(1): 100-104.
- [15] Angermann H. Passivation of Structured P-Type Silicon Interfaces: Effect of Surface Morphology and Wet-Chemical Pre-Treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254 (24): 8067-8074.
- [16] 毛强强, 文 路, 刘宏芳, 等. 硅基表面无形貌改变的硫酸/过氧化氢氧化清洗[J]. *武汉工程大学学报*, 2009, 31(5): 1-3.
- Mao Qiangqiang, Wen Lu, Liu Hongfang, et al. *Silicon Wafer Cleaning Method Without Surface Morphology Change by Sulfuric Acid/Hydrogen Peroxide Oxidation*[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2009, 31(5): 1-3.

(责任编辑: 邓光辉)