

利用湿化学方法在单晶硅表面接枝 PDA 分子

戴郁菁, 周家宏

(南京师范大学分析测试中心, 江苏省生物功能材料重点实验室, 江苏 南京 210046)

[摘要] 通过湿化学方法, 首先将 H-Si 表面氯化得到 Cl-Si 表面, 接着 1, 4-二氨基苯(PDA)分子与带有 Cl-Si 表面的单晶硅反应, 使得 PDA 分子通过 Si-N 键接枝到硅表面. 所得 Si-N 键通过接触角实验, XPS 和 AFM 手段进行表征. 本文综合这些数据探讨了反应进行的路线和机理. 这种简单的方法提供了新的路线将功能共轭分子嫁接到半导体材料表面, 为分子器件的制备提供了新的思路.

[关键词] PDA, 单晶硅, 嫁接, 表面

[中图分类号] O649.2 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)02-0045-05

PDA Grafted Silicon Surface Through Wet Chemistry Method

Dai Yujing Zhou Jiahong

(Analysis & Testing Center, Jiangsu Engineering Research Center for Biomedical Function Materials,
Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract Using wet chemical reaction between 1, 4-phenylenediamine (PDA) and Cl-terminated silicon surface, we present a new and simple route to directly bond π -conjugated organic molecules on silicon surface. The covalent bond between PDA and silicon surface was characterized by contact angle measurement, XPS and AFM, respectively. A data-encompassing explanation for the mechanism discusses the possible route of the reaction. This simple and low-costly reaction offers an attractive route to attach functional conjugated molecules onto the semiconductor surface which aims to create some new molecular device in the future.

Key words PDA, Si(100), graft surface

随着研究者对硅表面在分子尺度上研究的深入, 人们开始将有机分子可控地嫁接到单晶硅表面. 有机分子种类繁多, 且具有丰富的可调性质(如尺寸、形态、吸收光谱、柔韧性、化学亲和力及导电性等), 将其与传统的半导体硅电子技术相结合有可能创造出新型的功能器件, 如发光、光检测、化学/生物传感器件等. 虽然制备出这样的功能器件还有很长的路要走, 但毫无疑问, 前景非常诱人^[1, 2].

最初研究者利用在硅半导体领域积累的知识 and 经验, 通过自组装方式在单晶硅表面形成了单分子膜(SAMs)^[3], 期望得到分子尺度的功能器件^[4, 5]. 但随着技术的不断改进和发展, 人们期望能够将有机分子以共价键的方式连接到单晶硅表面. 关于有机分子在单晶硅表面嫁接的机理和杂化后表面的性质研究, 最初大部分都是在高真空条件下完成的, 前人已有很好的总结^[6]. 虽然在高真空条件下关于硅表面与有机分子的机理研究已取得了许多成果, 但其不足之处也是显而易见的. 除了需要搭建昂贵、复杂的高真空系统外, 由于受到饱和蒸气压的限制, 可选择的有机分子种类非常有限, 给应用带来了诸多不便. 近来, 我们采用一种被称做“湿化学”的方法, 即在常规条件下用化学反应将有机分子嫁接到固体物质表面上^[7, 8]. 这种方法都是从通过化学蚀刻在表面形成 Si-H 键开始. 接着通过化学反应利用有机分子中的官能团来取代表面的氢原子以实现有机分子的嫁接. 在这个领域的工作最初集中在将不饱和烃分子^[9-11]以及六元环芳香烃^[12-15](苯及其衍生物)接枝到半导体硅表面. 目前在单晶硅表面嫁接有机分子的主要方法有: 引发

收稿日期: 2010-09-14

基金项目: 江苏省普通高校自然科学研究计划(07KJD430107)、江苏省科技重大项目-江苏省生物医药材料测试服务平台(BM2007132).

通讯联系人: 戴郁菁, 讲师, 研究方向: 表面化学. E-mail: daiyujing@njnu.edu.cn

剂引发的硅烷化反应、热引发的硅烷化反应、紫外光 (UV) 引发的硅烷化反应、烷基 芳基碳负离子与硅卤键的反应、电化学嫁接以及等离子体技术等. 这些方法都是通过 在单晶硅表面形成 Si- C 键来实现有机分子在硅表面的嫁接.

含氮的有机分子是倍受关注的另一类有机分子. 例如含有氮原子的杂环分子以及含有氨基的有机分子^[16-18], 特别是具有生物性能 的分子大都含有氨基基团. 这样的结构使得含有氨基基团的有机分子在生物材料, 特别是生物分子和半导体材料相结合 的分子器件领域有特殊的用途. 因此, 寻找有效的途径将含有氨基的 1, 4- 二氨基苯 (PDA) 分子嫁接到半导体硅表面将是一个有意义且富有挑战的工作. 在这里, 我们报道了一种有效地将 PDA 分子通过 Si- N 键嫁接到硅表面的方法: 如图 1 所示, 通过 PDA 分子的氨基与硅表面的氯原子进行反应. 这种湿化学方法不仅实现 PDA 分子嫁接到硅表面, 而且对于其他含有氮原子的有机分子都是一种行之有效的方法.

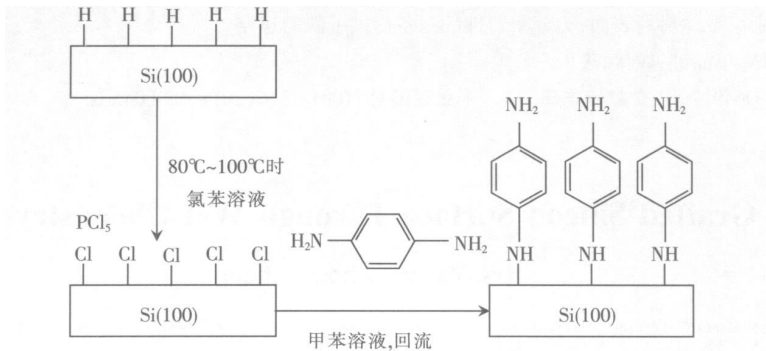


图 1 PDA 与硅表面的反应路线

Fig.1 Reaction route between PDA and Cl-terminated Si(100) surface

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 化学试剂

甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、甲苯和氯苯, 在使用前均经过蒸馏处理. 经蒸馏的氯苯和甲苯在反应中用作溶剂. 其他试剂均购自 Aldrich Chemical 公司.

1.1.2 单晶硅片

硅样品是单面抛光、n 型掺杂的硅片 (0.1Ω cm), 均购自 Aldrich Chemical 公司.

1.2 Cl- Si 表面的制备

硅晶片首先用 CH₂Cl₂ 溶液清洗, 干燥, 然后放在硫酸与 30% H₂O₂ 混合溶液中保持 100℃ 进行 2h 的氧化反应. 再将经氧化处理的硅晶片用去离子水反复冲洗. 最后将冲洗后的样品放入通入氮气的 40% NH₄F 溶液中进行 4min 的蚀刻反应. 我们选择 NH₄F 溶液作为硅晶片进行蚀刻反应的溶液是因为与其他蚀刻反应溶液相比, NH₄F 溶液蚀刻可以得到污染程度最小且最稳定的 H- Si 表面^[19]. 蚀刻后的表面再用去离子水反复冲洗, 在氮气氛围下烘干.

H- Si 表面的氯化反应可以按照文献中的描述进行^[20-21]. 新鲜蚀刻后的 H- Si 晶片放入饱和的 PCl₅ 氯苯溶液, 且反应溶液中放入少量的过氧化苯甲酰. 反应溶液升温到 80~ 100℃, 并保持此温度 1 h 反应结束后将样品从反应溶液中取出, 依次经过丙酮、甲醇、丙酮的清洗, 最后在氮气氛围下烘干.

1.3 PDA 与 Cl- Si 表面的反应

取 1 三颈瓶通入氮气, 在其中放入 0.5M 的 PDA 甲苯溶液, 放入经上述方法处理的带有 Cl- Si 表面的硅晶片. 该溶液在氮气流下回流 12h 反应结束后, 样品取出经乙醇、甲苯清洗, 在氮气流下吹干. 反应流程见图 1.

1.4 表征

1.4.1 接触角测量

水接触角实验采用 EmaG- 1 接触角仪来完成 (每滴超纯水的体积: 3.5 μL). 取 5 次实验的平均值作

为结果. 测量误差 $\pm 1^\circ$.

1. 4. 2 X-射线光电子能谱(XPS)

光电子能谱实验在超高真空系统 (CLAM 2 VG) 进行, 分析室真空度 10^{-9} 毫巴. X 射线光源为 AlK α , 能量 $h\nu=1486.6\text{ eV}$. 为了消除荷电效应, 对每个 XPS 谱图用 Si (2p) 外标法进行能量校正^[22]. 因此, 在本实验中 C (1s) 和 N (1s) 结合能的漂移只是因其所处的化学环境的不同而引起, 而不是来自荷电效应的影响. 所得谱图经 VGX900 (VG Scientific, UK) 软件进行分析. 在分峰过程中, 半峰宽始终保持在 1.2 eV.

1. 4. 3 原子力显微镜 (AFM)

将样品放在 AFM (SPM - 9500J3, Shimadzu) 样品台上, 样品在接触模式下观察, 采用 Si₃N₄ 悬臂, 室温下观察, 扫描速率 1.0 Hz

2 结果与讨论

2. 1 水接触角

水接触角实验常常被用来表征材料表面的亲疏水性. 硅表面接枝上 PDA 分子首先从水接触角数据中看出. 表 1 列出 PDA 硅表面的水接触角数据. 修饰 PDA 后的硅表面其水接触角从 68.35° 增加到 90.63°, 这是由于嫁接反应带来的苯环降低了单晶硅表面的表面能. 这种变化促使我们继续通过 XPS 和 AFM 手段深入地研究.

表 1 硅表面水接触角数据

Table 1 Water contact angle data of silicon surface

表面	水接触角 /°
干净未修饰的硅表面	68.35
PDA 修饰后的表面	90.63

2. 2 XPS

XPS 可以用来研究 PDA 分子与硅表面反应后化学态的变化. C1s 和 N1s 谱图分别在图 2 和图 3 从图中可以看出, 近乎对称的 C1s 峰出现在 284.9 eV; 而 N1s 峰却是不对称的.

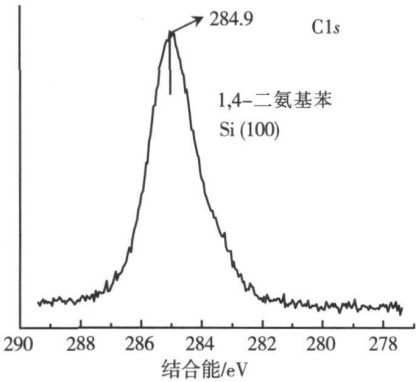


图 2 PDA 接枝上硅表面后 C1s 的 XPS 谱图

Fig.2 The C1s XPS spectra of PDA on silicon surface

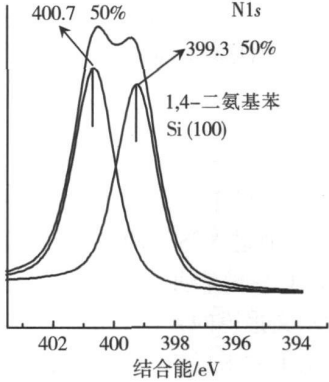


图 3 PDA 接枝上硅表面后 N1s 的 XPS 谱图

Fig.3 The N1s XPS spectra of pyrrole on silicon surface

PDA 分子的结构是两端带有氨基基团的苯环. 苯环是具有 6 个 π 电子的共轭结构, 其中的 C 原子均具有 p^2 杂化轨道, 电子云密度小于饱和的 p^3 杂化的 C 原子, 因此 C1s 的结合能要大于具有饱和 p^3 杂化的 C 原子 (284.5 eV) 的结合能. C1s 结合能在 284.9 eV 与文献中报道的吸附在硅表面的苯环分子中 C1s 的结果相似^[23-25].

从 N1s 的谱图以及 PDA 分子的结构可以推测, 此处 N1s 峰应该包含有两种峰. 分峰结果见图 3 从图中可以看出, 2 个峰分别在 399.3 eV 和 400.7 eV, 峰面积比为 $\sim 0.9:1$ 两个峰之间的距离约为 1.4 eV, 这个距离也大于仪器该有的分辨率. 从这个结果可以看出, PDA 与单晶硅反应后在硅表面留下的分子具有 2 种不同化学态的氮原子, 且 2 种化学态氮原子个数比接近 1:1

从图 3 分峰结果中可以看出, 有一种 N1s 的结合能在 399.3 eV, 这个结果与 Ming-hua Qiao 在其文章中所报道的在超高真空中环境中吡咯分子通过 Si-N 键接枝上 Si(100) - (2x1) 表面结果相似^[26]. 这个结果强有力地证明了 PDA 分子与 C-Si 表面反应, 与吡咯分子一样在表面形成 Si-N 键. 结合能 400.7 eV 的氮原子与 Feng Tao 在其文章中报道的在硅表面物理吸附的氮甲基吡咯分子中饱和氮原子的结合能相

似^[27]. 这说明结合能在 400.7 eV 的氮原子未参加表面反应, 仍以原来的饱和氮原子的状态存在于表面. 氨基官能团与硅表面反应使得与氮原子相连的具有较高电负性的氢原子 (Pauling electronegativity = 2.1) 被具有较低电负性的硅原子 (Pauling electronegativity = 1.9) 所取代, 这个过程提高了氮原子的电子云密度, 因此与不反应的氮原子相比, 与硅表面连接的氮原子具有更低的结合能. 结合峰面积比可以得出这样的结论: PDA 分子利用一个氨基基团与硅表面反应, 在分子的另一端保留未反应的氨基基团.

2.3 AFM

我们利用 AFM 的接触模式对单晶硅表面进行扫描时, 用来观察 PDA 修饰硅表面的形貌. 在我们的实验中可以看出, 随着 PDA 嫁接到单晶硅表面, 表面粗糙度有明显的增加. 图 4 显示接触模式下 PDA 修饰前后硅表面的形貌图. 图 4(a) 显示的是干净硅表面的原子厚度为 0.5 ± 0.02 nm, 粗糙度值为 0.5 nm. 接枝上 PDA 之后 (图 4(b)), 表面显得均匀和平滑, 粗糙度值为 6 nm, 厚度为 ~ 20 nm. 这些改变表明在单晶硅表面已经形成了稳定的 PDA 膜.

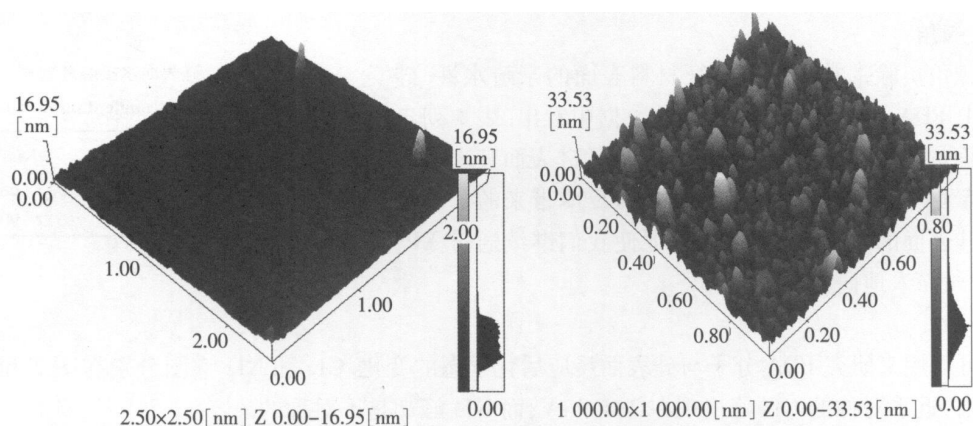


图 4 接触模式 AFM 图像: a) 干净 Si(100) 表面; b) 接枝 PDA 后的硅表面

Fig.4 Contact mode AFM images of: a) clean Si(100) surface; b) PDA attached Si-Cl surface

3 结论

本文介绍了一种简单的化学方法, 将 PDA 分子通过 Si-N 键与单晶硅表面相连. PDA 分子与硅表面形成的界面层结构通过 XPS、AFM 和接触角等手段得到表征, 证明在单晶硅表面形成均一的有机层. 从该方法中可以看出, Cl-Si 表面与原先报道中的 H-Si 表面相比具有更强的选择性, 可以帮助我们实现更多种的反应. 同时本文报道的方法给我们提供思路, 可以将其他含氮有机分子在溶液中实现与硅表面的反应, 同时反应后留下的未反应的氨基基团为在表面完成二次反应提供了反应活性点, 为形成多层有机分子膜提供了可能.

[参考文献]

- [1] Tao F, Bemasek S L. Understanding odd-even effects in organic self assembled monolayers[J]. Chem Rev. 2007. 107. 1408-1453.
- [2] Yates Jr J T. A new opportunity in silicon based microelectronics[J]. Science. 1998. 279. 335-336.
- [3] Uhlir A. An Introduction to Ultrathin Organic Films[M]. San Diego: Academic Press. 1991.
- [4] Collet J, Vuillaume D. Nanor field effect transistor with an organic monolayer as gate insulator[J]. Appl Phys Lett. 1998. 73. 2681-2683.
- [5] Amkni L, Rawlett A M, Nagahara L A, et al. An approach to transport measurements of electronic molecules[J]. Appl Phys Lett. 2002. 80. 2761-2763.
- [6] Hasegawa S, Tong X, Takeda S, et al. Structures and electronic transport on silicon surfaces[J]. Prog Surf Sci. 1999. 60. 89-257.
- [7] Higashi G S, Chabal Y J, Trucks G W, et al. Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface[J]. Appl Phys Lett. 1990. 56. 656-658.

- [8] Wade C P, Chidsey C E D. Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111) [J]. Appl Phys Lett 1998, 71: 1679-1681.
- [9] Hamers R J, Coulter S K, Ellison M D, et al. Cycloaddition chemistry of organic molecules with semiconductor surfaces [J]. Acc Chem Res 2000, 33: 617-624.
- [10] Wolkow R A. Controlled molecular adsorption on silicon: laying a foundation for molecular devices [J]. Ann Rev Phys Chem, 1999, 50: 413-441.
- [11] Teplyaev A V, Kong M J, Bent S F, et al. Vibrational spectroscopic studies of Diels-Alder reactions with the Si(100)-2×1 surface as a dienophile [J]. J Am Chem Soc 1997, 119: 11100-11101.
- [12] Knueger M, Ganz E. Scanning tunneling microscopy study of the adsorption of toluene on Si [J]. J Vac Science Technology B 1999, 17: 7-10.
- [13] Coulter S K, Cao X P, Hamers R J, et al. Bonding of nitrogen-containing organic molecules to the silicon (001) surface: the role of aromaticity [J]. J Phys Chem B 2001, 105: 3759-3768.
- [14] Schwartz M P, Ellison M D, Coulter S K, et al. Interaction of π -conjugated organic molecules with π -bonded semiconductor surfaces: structure, selectivity, and mechanistic implications [J]. J Am Chem Soc 2000, 122: 8529-8538.
- [15] Ellison M D, Hamers R J. Adsorption of phenyl isothiocyanate on Si(001): A 1, 2-dipolar surface addition reaction [J]. J Phys Chem B 1999, 103: 6243-6251.
- [16] Pflüger P, Street G B. Chemical, electronic, and structural properties of conducting heterocyclic polymers: a view by XPS [J]. J Chem Phys 1984, 80: 544-553.
- [17] Monkman A P. Physics of Conductive Polymers [M]. New York: Oxford University Press, 1995.
- [18] Singh R, Nanula A K. Correlation between electron spin resonance and conductivity data of polypyrrole, poly(N-methylpyrrole), and poly(N-methylpyrrole) [J]. J Appl Phys 1997, 82: 4362-4371.
- [19] Zhu X Y, Boiadjev V, Muller J A, et al. Molecular assemblies on silicon surfaces via SiO₂ linkages [J]. Langmuir 2000, 16: 6766-6772.
- [20] Bansal A, Li X, Yi S I, et al. Spectroscopic studies of the modification of crystalline Si(111) surfaces with covalently attached alkyl chains using a chlorination/alkylation method [J]. J Phys Chem B 2001, 105: 10266-10277.
- [21] Webb L J, Lewis N S. Comparison of the electrical properties and chemical stability of crystalline silicon(111) surfaces alkylated using Grignard reagents or olefins with Lewis acid catalysts [J]. J Phys Chem B 2003, 107: 5404-5412.
- [22] Muller J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesota: Physical Electronics Division, PerkinElmer Corporation, 1991.
- [23] Tao F, Wang Z H, Xu G Q. Formation of a benzoin-like conjugated structure through the adsorption of benzonitrile on Si(100) [J]. J Phys Chem B 2002, 106: 3557-3563.
- [24] Bergerson W F, Muller J A, Hsung R P, et al. Assembly of organic molecules on silicon surfaces via the SiN linkage [J]. J Am Chem Soc 1999, 121: 454-455.
- [25] Qiao M H, Tao F, Xu G Q, et al. Adsorption and thermal dissociation of pyrrole on Si(100)-2×1 [J]. Sur Sci 2003, 544: 285-294.
- [26] Qiao M H, Cao Y, Xu G Q, et al. Formation of covalent SiN linkages on pyrrole functionalized Si(100)-(2×1) [J]. Chemical Physics Letters 2000, 325: 508-512.
- [27] Tao F, Yuan Z L, Dai Y J, et al. Multiple configurations of N-methylpyrrole binding on Si(111)-7×7 [J]. Physical Review B 2003, 67: 245406-1-245406-8.

[责任编辑: 顾晓天]