

实验条件对纳米多孔 SiO₂ 薄膜结构及特性的影响*

吴广明[†] 王 珏 沈 军 杨天河 张勤远 周 斌 邓忠生

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

范 滨 周东平 张凤山

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

(2000 年 6 月 16 日收到, 2000 年 7 月 20 日收到修改稿)

报道了实验制备条件对纳米多孔 SiO₂ 薄膜结构、折射率、红外吸收、XPS 等特性的影响, 尤其是报道了一种新的快速、方便、有效实现纳米多孔 SiO₂ 薄膜折射率连续调节的方法. 在溶胶-凝胶基础上, 采用碱、酸一步法以及碱/酸两步法和浸渍镀膜技术制备了纳米多孔 SiO₂ 薄膜. 使用原子力显微镜、扫描电镜、XPS、傅里叶红外光谱仪、椭偏仪等方法测量和分析了薄膜的特性. 实验结果给出从碱一步法、碱/酸两步法、到酸一步法形成的薄膜, SiO₂ 颗粒变小, 孔隙率降低, 折射率从 1.18 连续增加到 1.41, Si_{2p} 峰向高束缚能方向移动, 并接近块体的值; 红外吸收光学模 ω₄ 的频率向低波数方向移动, 揭示了 Si-O-Si 键角的不断降低. 这些结果表明, 碱/酸两步法能方便、有效地连续控制纳米多孔 SiO₂ 薄膜的结构, 实验条件对薄膜特性的影响起因于纳米多孔结构改变引起的 SiO₂ 结构变化.

关键词: 溶胶-凝胶技术, SiO₂ 薄膜, 纳米多孔结构

PACC: 8115, 4278H, 6160

1 引 言

溶胶-凝胶方法制备的纳米多孔 SiO₂ 薄膜具有结构可控、折射率可调、孔隙率高、介电常数小、热导率低、激光损伤阈值高等优点, 可用于阴极射线管、大屏幕显示器、太阳能集热器等表面, 作为防眩光、减反射涂层, 也可用于高功率激光系统, 作为高激光损伤增透薄膜, 还可用于微电子线路以及作为高性能透明隔热涂层. 因而具有非常广泛的应用前景^[1-3].

通常, 纳米多孔 SiO₂ 薄膜的特性严重地依赖于溶胶-凝胶的制备条件. 控制实验条件(如溶胶组分、pH 值、老化温度及时间、回流等)可获得孔隙率在 0—99.8%, 折射率在 1.004—2.2 连续可调的结构可控 SiO₂ 纳米网络^[4]. 这种纳米多孔结构的变化直接引起薄膜孔隙率、折射率等性能的变化, 这是众所周知的. 但是在这些实验条件引起的纳米多孔结构演变过程中, 其他特性如红外吸收、X 射线光电子谱(XPS)等的变化, 却很少有人关注. 然而这些性能的

变化往往是很重要的. 因为材料性能取决于其内部结构. 结构的变化会导致材料特性的改变. 特殊的结构产生特殊的性能, 因而可通过裁剪 SiO₂ 溶胶结构, 获得所需性能的 SiO₂ 薄膜材料, 从而建立薄膜特性、结构与实验条件之间的对应关系. 虽然 Santucci 等人^[5]研究了溶胶-凝胶方法制备的 SiO₂ 薄膜价带 XPS 谱, 但获得的信息是溶胶中 MTEOS (CH₃Si(OC₂H₅)₃) 的含量对薄膜价带 XPS 谱的影响. 而在纯 TEOS (Si(OC₂H₅)₄) 体系中, 溶胶-凝胶制备条件对形成薄膜红外吸收特性影响的研究几乎未见报道. 尽管 Imei 等人^[6,7]研究了溶胶-凝胶 SiO₂ 薄膜真空紫外光辐照以及高温热等后处理对外红吸收特性的影响.

另一方面, 虽然 Tong 等人^[8]从同一有机醇盐采用控制溶胶-凝胶条件在玻璃基片上制备了折射率连续调节的梯度折射率 SiO₂ 薄膜, 但是实验条件难以掌握及控制, 而且比较耗时.

本文将报道一种新的非常方便、快速、有效地实现折射率连续调节、纳米多孔结构快速控制 SiO₂ 薄膜的制备方法——碱/酸两步催化溶胶-凝胶技术,

* 国家自然科学基金(批准号: 69978017, 59802007), 国家高技术惯性约束青年基金(批准号: ICF98-15), 上海市科技发展资金(批准号: 98JC14003)资助的课题.

[†]E-mail: gmingwu@online.sh.cn

研究溶胶-凝胶制备条件对 SiO_2 薄膜纳米多孔结构、XPS、红外吸收等特性的影响,并且对实验条件影响的微观机理进行分析和讨论。

2 实验制备过程

采用碱/酸两步催化法制备 SiO_2 溶胶,制备流程见图 1。第一步,将正硅酸乙酯(TEOS)、氨水、乙醇在室温下按 1:2:40 的摩尔比例混合、搅拌约 30 min,陈放 5—10 天后,在 80°C 下回流 2—8 h,形成溶胶 A(所谓碱一步催化形成的 SiO_2 溶胶)。第二步将正硅酸乙酯、盐酸溶液($\text{pH}=1$)、乙醇在室温下按 1:2:40 的摩尔比例混合、搅拌约 30 min 后,形成溶胶 B(所谓酸一步催化形成的 SiO_2 溶胶),将此溶胶 B 加入到溶胶 A 中搅拌,然后再在 80°C 下回流约 3—5 h,室温存放待用镀膜。

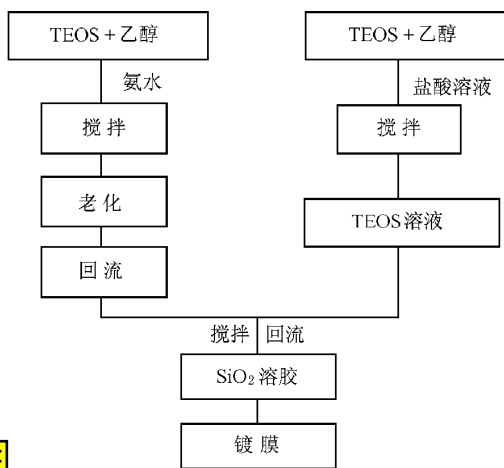


图 1 两步法制备 SiO_2 溶胶的流程

在清洁干燥(相对湿度小于 60%)恒温($20\text{--}25^\circ\text{C}$)环境中采用浸渍法制备 SiO_2 薄膜,提拉速度控制在 $10\text{--}20\text{ cm/min}$ 。基片为双面抛光的硅片和直径 3.5 mm 光学玻璃,镀膜前对基片进行严格的清洗,形成薄膜后将基片放在石英玻璃管中 300°C 空气中热处理 30 min。薄膜厚度约为 200 nm 。为了得到更厚的薄膜,可重复上述浸渍过程。

采用原子力显微镜(P47-SPM-MDT)以接触方式观察薄膜的表面形貌,探针为 Si_3N_4 。薄膜截面形貌采用扫描电子显微镜(Leica Cambridge S360SEM)观察,使用傅里叶红外光谱仪(FTIR, FTS-40 BIO-RAD)记录薄膜的红外光谱,仪器分辨率为 2 cm^{-1} 。XPS 测量使用 PHI 550 型 ESCA/SAM

多功能电子谱仪,X 射线辐射源为 $\text{MgK}\alpha\text{X}$ 射线(1253.6 eV)测量在超高真空中进行,压强低于 $5 \times 10^{-8}\text{ Pa}$,电子束能量由 $\text{C}1\text{s}$ 峰位(284.6 eV)校正。薄膜的折射率以及厚度则由椭圆偏仪(TP-77)测量,波长为 632.8 nm ,测量精度为 1%。

3 实验结果

3.1 薄膜折射率调节

图 2 给出了 SiO_2 薄膜折射率随第二步所加 TEOS 摩尔比例的变化。可观察到,当未加 TEOS 时折射率较小,约为 1.18,随着 TEOS 的少量加入,折射率迅速增大,如 TEOS 比例为 0.10 时,折射率为 1.23,当比例为 0.8 时,折射率增大至 1.35,但是,当 TEOS 的比例提高到约 1.0 时,折射率的增加变得缓慢,并且逐渐趋近于酸性一步法制备的 SiO_2 薄膜折射率(1.41)。因此,通过这种两步法,可以快速地将 SiO_2 薄膜折射率从 1.18 连续调节到 1.41,实现折射率的连续调节。

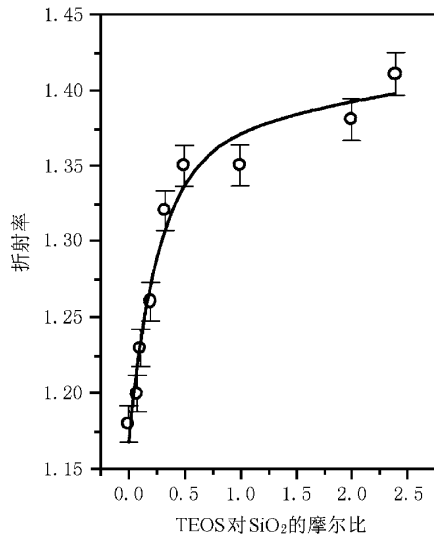


图 2 折射率随第二步所加 TEOS 摩尔比的变化

3.2 水对折射率的影响

为了研究水的影响,在加入 TEOS 摩尔比例为 0.06 时,增加水的用量,形成薄膜的折射率也会受到较大影响。图 3 给出了水用量对折射率的影响曲线,可以发现,随着水含量的提高,折射率明显增大,当水与 SiO_2 摩尔比例为 6 时,折射率由未加水时的 1.20 增加到 1.29,增加了 7.5%。

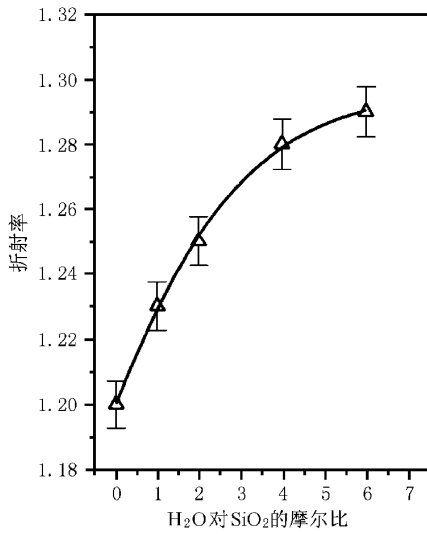


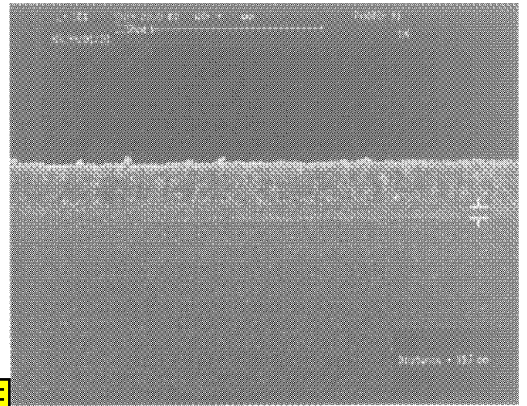
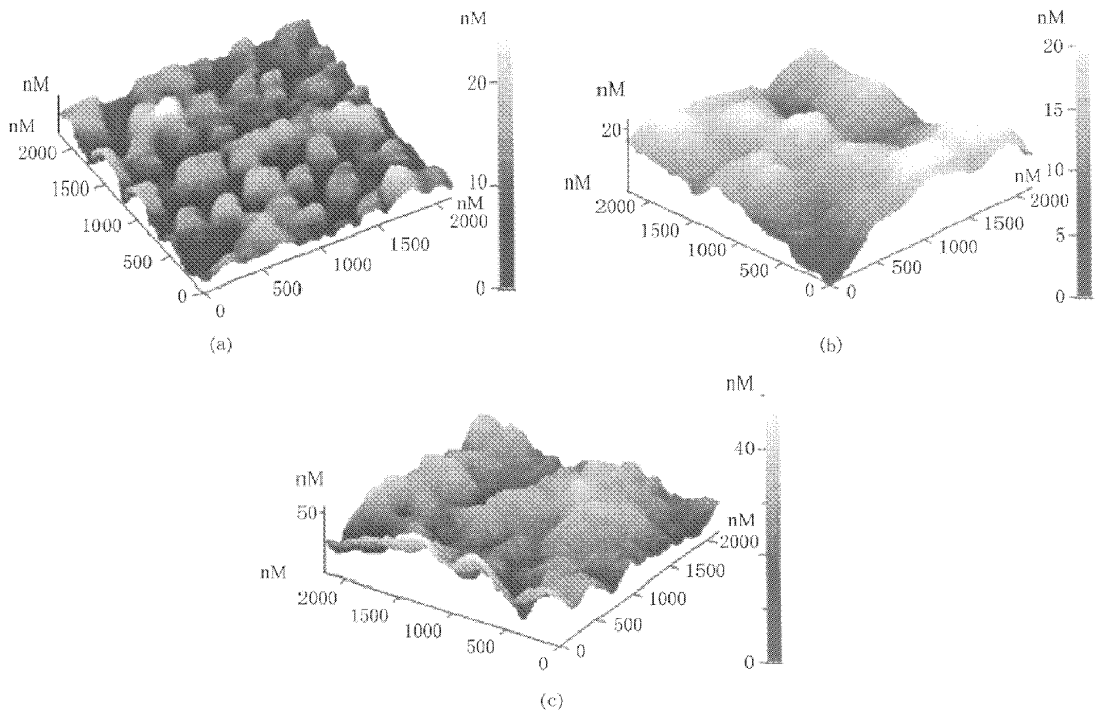
图3 水对薄膜折射率的影响

3.3 形貌分析

从不同溶胶中制得的 SiO₂ 薄膜具有不同的表面形貌,如图 4 所示.从这些表面原子力显微镜(AFM)照片可以发现,从碱性溶胶制得的薄膜具有粗糙的表面结构,而且表面由几乎均匀的 SiO₂ 颗粒组成,如图 4(a)所示;从酸性溶胶制得的薄膜,表面

比较平整、致密,几乎观察不到 SiO₂ 颗粒组成的表面,如图 4(b)所示;但是,两步法制备的 SiO₂ 薄膜表面似乎结合了以上两者的特点.同前者相比,表面相对较平整、致密,而对比后者,则发现具有类似颗粒状的表面特征,如图 4(c)所示.这些现象可能揭示了薄膜内部的颗粒结构特征.可以认为,不同条件下形成的薄膜具有各自的颗粒结构.

图 5 示出了碱、酸一步法条件下形成的双层 SiO₂ 薄膜截面 SEM 照片.基底为 Si 片,上层是碱性条件下形成的薄膜,下层则为酸性条件下形成的

图5 不同条件下形成的双层 SiO₂ 薄膜截面形貌(上层为碱性的,中间为酸性的,下部为硅基片)图4 SiO₂ 薄膜表面 AFM 照片 (a)(b)(c)分别为碱性、酸性和两步法制备的样品

薄膜.从图中可以观察到:上层薄膜由较大的 SiO_2 颗粒组成,比较疏松和多孔;而下层则比较致密,很难与基片区分.这与 AFM 的结果比较一致.

3.4 XPS 分析

图 6 是 SiO_2 薄膜的 $\text{O}1s$ 和 $\text{Si}2p$ 的 XPS 图谱.图(a)(b)中的样品分别为碱性和酸性溶胶中制得的.比较图(a)(b),不难发现不同条件下得到的薄膜 $\text{O}1s$ 的峰位、峰半宽度不相同.表 1 列出了两种条

件下制备的 SiO_2 薄膜的 $\text{O}1s$ 和 $\text{Si}2p$ 峰位及半宽度值.

表 1 SiO_2 薄膜的 $\text{O}1s$ 和 $\text{Si}2p$ 峰位及半宽度值

		碱性	酸性
$\text{O}1s$	峰位/eV	532.8	532.1
	半宽度/eV	2.69	2.06
$\text{Si}2p$	峰位/eV	102.65	103.57
	半宽度/eV	1.41	1.69

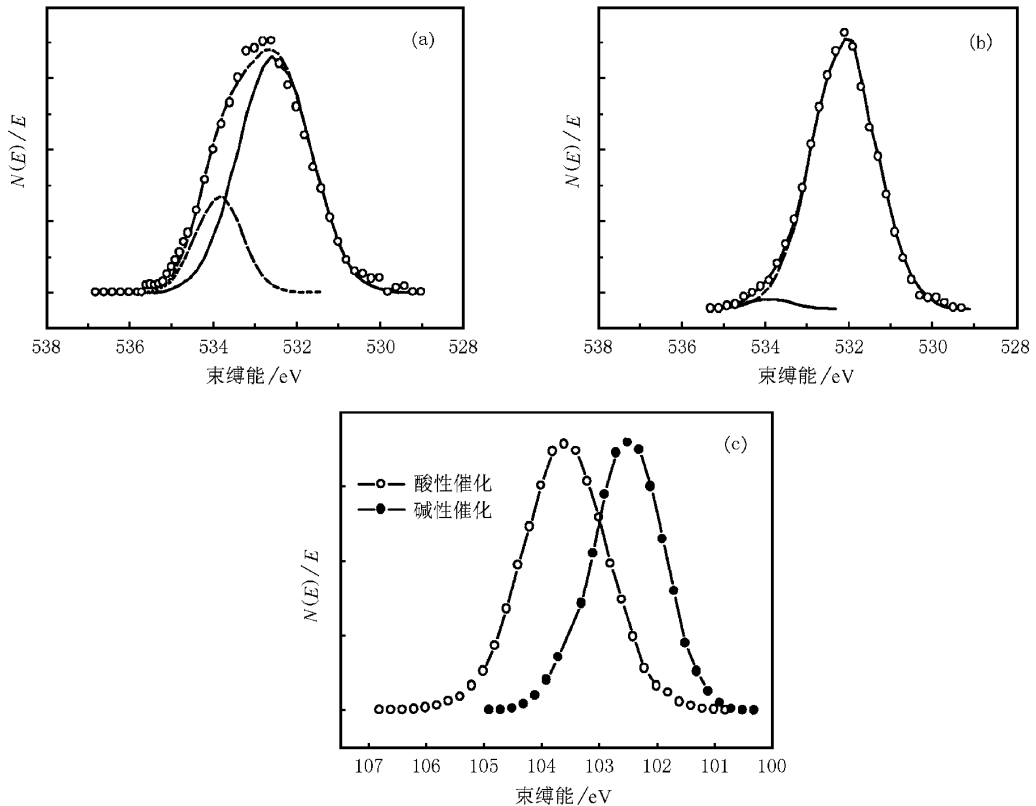


图 6 SiO_2 薄膜的 XPS 谱(a)(b)为 $\text{O}1s$ 峰(c)为 $\text{Si}2p$ 峰

由此可见,相比酸性溶胶中制备的薄膜,碱性溶胶中形成的薄膜 $\text{O}1s$ 峰向高能方向移动,而且峰的半宽度明显增加.另一方面,虽然 $\text{Si}2p$ 的峰形、峰的半宽度没有较大的变化,但是峰位发生了明显的移动,从酸性到碱性的变化,峰位从 103.57 降低到 102.65eV.

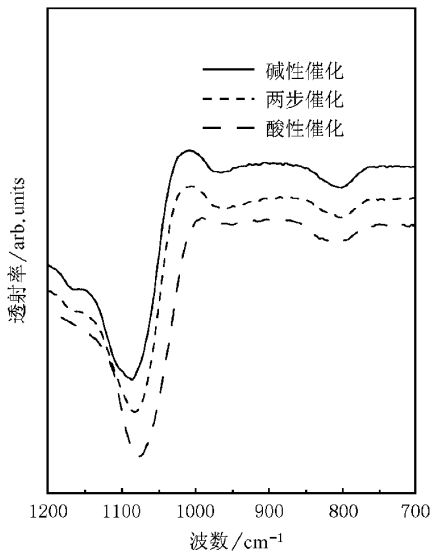
3.5 FTIR 光谱

图 7 是不同条件下形成的纳米多孔 SiO_2 薄膜的红外透射谱.可以发现在研究的波数范围内,有三个明显的吸收峰,分别位于 1080, 950, 800 cm^{-1} .其中 1080 cm^{-1} 振动吸收峰对应于 Si-O-Si 键的扩展

振动,其峰位反映了 SiO_2 的最主要特征.由图可见,实验条件影响了薄膜该吸收峰的位置.从碱性一步法到碱/酸性两步法再到酸性一步法制备的 SiO_2 薄膜,吸收峰位从 1088 到 1085 再降到 1081 cm^{-1} ,非常接近于 SiO_2 玻璃的值 1080 cm^{-1} [14].

4 分析与讨论

SiO_2 溶胶的网络结构强烈地依赖于溶胶组分、pH 值、温度及时间、回流等实验条件.因此,调节这些参数可很好地控制薄膜的纳米结构.实验中,通过优化溶胶的组分、pH 值、回流时间、老化等条件,采

图7 实验条件对 SiO₂ 薄膜红外吸收的影响

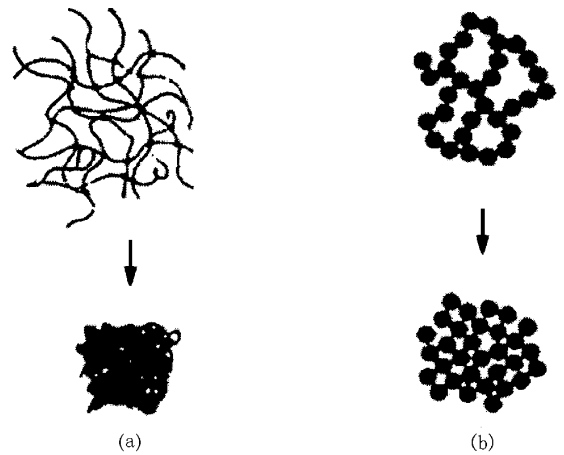
用碱/酸两步催化方法,比较方便快速地制得了纳米结构连续可控的 SiO₂ 溶胶,成功地实现了折射率连续调节,这种结果目前尚未见到报道。

纳米结构控制机制可很好地用溶胶生长模型来解释^[9]。众所周知,在碱性催化下, SiO₂ 溶胶趋向于形成颗粒结构,如图 8(b)上图所示,形成的薄膜具有相当高的孔洞率,如图 8(b)下图,折射率非常低。而在酸性催化下, SiO₂ 溶胶趋向于缠绕或偶然分岔的线形链结构生长,如图 8(a)上图,形成的薄膜孔洞率低,致密如图 8(a)下图,因而折射率高,接近于传统透明 SiO₂ 的折射率。对于碱/酸两步催化过程,开始时 pH 大于 7, SiO₂ 溶胶趋于颗粒生长,加入 TEOS 水和乙醇后,在盐酸催化作用下, pH 低于 2.5, TEOS 的水解和接下去的缩聚反应,导致缠绕或偶然分岔的线形链生长,然而这种生长受到溶胶中已有 SiO₂ 颗粒的影响,因此两步法形成的 SiO₂ 溶胶可能由缠绕或偶然分岔的线形链和 SiO₂ 颗粒组成的混合结构, SiO₂ 颗粒受到线形链的缠绕和/或连接,同时这些线形链也可能填到 SiO₂ 颗粒之间的间隙中,从而影响到 SiO₂ 溶胶的纳米结构,孔洞率降低,导致薄膜折射率增加。因为纳米多孔 SiO₂ 薄膜的折射率 n_p 与孔洞率 ρ 有如下关系^[21]:

$$n_p^2 = (n^2 - 1)(1 - \rho) + 1,$$

式中 n 是块体 SiO₂ 的折射率,薄膜孔洞率的变化直接引起了折射率的变化,由此产生了折射率连续调节。

水是 TEOS 进行水解、缩聚反应的一个重要反

图8 酸性(a)和碱性(b)催化形成的 SiO₂ 溶胶(上)及薄膜(下)结构

应剂,对 SiO₂ 溶胶颗粒结构具有至关重要的影响。水的用量直接影响到 TEOS 的水解速率,当水量增加, TEOS 水解速率加快, —OH 基团减少,从而导致很细小 SiO₂ 颗粒的形成,薄膜比较致密,均匀,而且孔隙率降低,孔径减小,因而折射率增加^[15]。但是过量的水,会导致溶胶沉淀,分层,不稳定,无法形成高质量的薄膜。

从图 6 的 O1s XPS 图谱变化说明这些峰可能由多种成分组成,因此采用了叠加法拟合了这些峰,发现其由两个峰组成,数据列于表 2。

表2 O1s 峰的拟合结果

	峰位/eV	酸性条件		碱性条件	
		532.02	533.82	532.51	533.84
O1s	半宽度/eV	1.99	1.3	2.04	1.34

由此可见,这两个峰分别位于 532eV 和 533.8eV 附近,前者对应于 SiO₂ 薄膜中 O1s 峰,后者则可能由 OH 基团引起的^[10]。因为氧的 1s 峰很容易受到氢氧基团(OH)的干扰,后者束缚能通常在 533eV 附近。由图 6 和表 2 可发现,对于不同条件形成的 SiO₂ 薄膜, O1s 峰位及半宽度变化不大,但 533.8eV 处的峰变化非常明显,尽管峰位、半宽度基本没有变化,但是峰强变化显著。对于碱性条件形成的薄膜,该峰很强,而酸性的则非常弱。这可能是由薄膜多孔结构引起的。因为碱性条件下形成的 SiO₂ 薄膜,结构疏松,孔隙率高(约为 67%),因而具有丰富的内表面积,不仅能吸附大量的水分,产生 OH 基团,而且这种丰富的内表面上存在着大量的 OH 基团^[11]。而酸性条件下形成的薄膜,孔隙率仅为

12% , 不仅水的吸附量较少 , 而且小的内表面上 OH 基团也较少 , 因而 533.8eV 峰较弱 . 另一方面 , 从红外透射谱中 , 也可证实这一点 . 图 7 中吸收峰 950 cm^{-1} 是由 OH 基团引起的^[3] , 对于酸性条件下形成的薄膜 , 该吸收峰很弱 , 几乎为零 , 但是碱性下形成的薄膜 , 吸收峰却很强 . 表明碱性条件下形成的薄膜具有较高的 OH 含量 , 因而 533.8eV 峰也强 .

对于块体 SiO_2 ^[12] , $\text{Si}2\text{p}$ 峰位于 103.4 eV , 比较我们的实验结果 , 不难发现由碱性到酸性条件制备的薄膜 , 其 $\text{Si}2\text{p}$ 峰由 102.67 eV 移到 103.57 eV , 接近于块体 SiO_2 的值 , 这也表明了薄膜的颗粒结构由多孔向致密方向变化 , 最终接近于块体 . 这与上述折射率变化、形貌观察的结果一致 .

按照中心力模型^[13] , 1200 , 1080 和 800 cm^{-1} 的吸收带分别由 ω_4 (LO 模) , ω_4 (TO 模) 和 ω_3 引起的 , 而且 ω_4 (TO) 峰的频率是 Si-O-Si 键角的函数 , 它们之间的关系为

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m_{\text{O}}} (1 - \cos\theta) + \frac{4\alpha}{3m_{\text{Si}}} ,$$

式中 ω 是 ω_4 (TO) 峰的频率 , α 是 Si-O-Si 键扩展振动常数 , θ 是 Si-O-Si 键的平均键角 , m_{O} , m_{Si} 分别为氧和硅原子的原子量 . 对于 SiO_2 玻璃 , ω_4 (TO) 峰频率 ω 是 1080 cm^{-1} , θ 角为 144° ^[14] , 因此 , 常数 α 为 7.265×10^6 . 由上式可得到 , 随着 ω_4 (TO) 峰向低频率方向移动 , θ 角不断减小 . 由此得到从碱性一步法、碱/酸两步法到酸性一步法制备的 SiO_2 薄膜 , 其

θ 角逐渐减小 , 直到接近块体的数值 , 如图 9 . 因此实验条件引起的 1080 cm^{-1} 吸收峰位的移动 , 揭示了纳米多孔 SiO_2 薄膜结构的变化 , 这种变化归因于薄膜结构越来越接近于致密的 SiO_2 结构 .

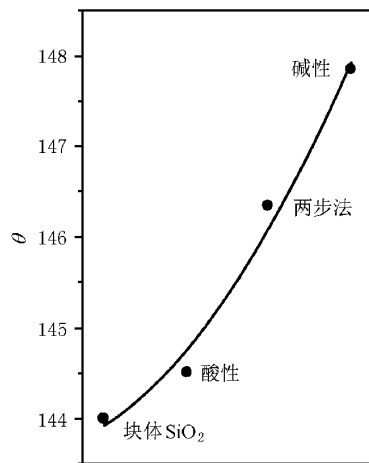


图 9 θ 角随实验条件的变化



5 结 论

碱、酸一步法和碱/酸两步法对形成的纳米多孔 SiO_2 薄膜特性具有很大影响 , 薄膜特性的变化起因于纳米多孔颗粒结构改变导致的 SiO_2 结构变化 ; 采用碱/酸两步法可以方便、快捷、有效地实现 SiO_2 薄膜纳米多孔结构、折射率连续控制与调节 .

[1] Hee-Sun Yang , Se-Young Choi , Sang-hoon Hyun , Chan-Gyun Park , *Thin Solid Films* , **348** (1999) 69 .

[2] Guangming Wu , Jue Wang , Jun Shen , Tianhe Yang , Zhenquan Lai , Huilin Zhang , Qinyuan Zhang , *Chinese Atomic Energy Science and Technology* , **33** (1999) 332 .

[3] Wu Guangming , Yang Tianhe , Wang Jue , Zhang Huilin , Shen Jun , Nano Porous SiO_2 Antireflective Coatings for Solar Heat Collectors , High Temperature-High Pressure , **32** (2000) .

[4] J. Phalippow , R. Vacher (ed) , Proceedings of the 5th International Symposium on Aerogels Sep. 8—10 , 1997 , France .

[5] S. Santucci , E. Cordeschi , L. Lozzi , M. Passacantando , P. Picozzi , *J. Mater. Res.* , **12** (1997) 100 .

[6] H. Imei , H. Hirashima , K. Awazu , H. Onuki , *SPIE* , **3136** (1997) 144 .

[7] H. Imei , M. Yasumori , H. Hirashira , *J. Appl. Phys.* , **79** (1996) 8304 .

[8] Hu-Sou Tong , Chun-Min Hu , U. S. Patent , 5582859 .

[9] R. B. Pettit , C. S. Ashley , S. T. Reed , C. J. Brinker , Sol-Gel Technology for Thin Films , Fibers , Preforms , Electronics and Specialty Shapes , ed. by L. C. Klein , Noyes Publications , Park Ridge , New Jersey , USA , 1987 , pp. 80 - 109 .

[10] Guangming Wu , Yonggang Wu , Xingyuan Ni , Zhen Zhou , Xiang Wu , *Chinese Functional Materials* , **30** (1999) A04 .

[11] Jue Wang Jun Shen , Bin Zhou , Zhengsheng Deng , Li Zhao , Lei Zhu , Yufen Li , *Nanostructured Materials* , **10** (1998) 909 .

[12] C. D. Wagner , W. M. Riggs , L. E. Davis , J. F. Moulder , Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy , Editor G. E. Muilenbery , Published by Perkin-Elmer Corporation Physical Electrical Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie , Minnesota 55344 .

[13] F. L. Galeener , *Phys. Rev.* , **B19** (1979) A292 .

[14] R. L. Mozzi , B. E. Warren , *J. Appl. Cryst.* , **2** (1969) 164 .

[15] Tianhe Yang , Thesis for Master of Tongji University , February , 2000 .

EFFECT OF EXPERIMENTAL CONDITIONS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANO-POROUS SILICA FILMS*

WU GUANG-MING WANG JUE SHEN JUN YANG TIAN-HE ZHANG QIN-YUAN ZHOU BIN DENG ZHONG-SHENG

(*Pohl Institute of Solid State Physics ,Tongji University ,Shanghai 200092 ,China*)

FAN BIN ZHOU DONG-PING ZHANG FENG-SHAN

(*Shanghai Institute of Technical Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Shanghai 200083 ,China*)

(Received 16 June 2000 ; revised manuscript received 20 July 2000)

ABSTRACT

The evolution of structure and properties of nano-porous silica films was investigated under different experimental conditions. A new method to adjust refractive index of the films rapidly and continuously is reported. The thin films were prepared with the base/acid one-step and base/acid two-step catalytic sol-gel processes and the dip-coating method. The structure and properties of the films were analyzed by atom force microscopy ,scanning electron microscopy ,X-ray photo electron spectroscopy ,Fourier transform infrared ,ellipsometry ,separately. From the base one-step ,the base/acid two-step ,and the acid one-step catalytic process ,silica particles in the films become small ,the porosity decreases ,and the refractive index increases continuously from 1.18 to 1.41. XPS analysis has shown Si2p peak shifts to a higher binding energy and near that of the silica bulk. The frequency shift of ω_4 (transverse optical mode) of infrared absorption to a lower wave number indicates a decrease in the average Si-O-Si bridging angle. These results suggest that the effect of the above experimental conditions on properties of nano-porous silica films is attributed to the change of the silica structure of the films.

Keywords : sol-gel process , silica films , nano-porous structure

PACC : 8115 , 4278H , 6160

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69978017 , 59802007).